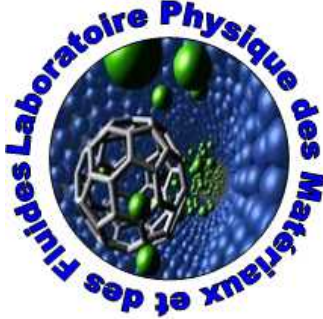


République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE D'ORAN DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
MOHAMED BOUDIAF
(USTO-MB)



Faculté de Physique
Département de Génie Physique

THESE

Présentée Par:

Mr BOUTAÏBA Farouk

Pour l'obtention du Grade de Docteur Ès Sciences

Option: Physique du Solide

THEME

**Polytypisme dans les composés II-VI:
Etude de premier principe**

Soutenue le : 21/06/2015 devant le jury:

Président	Mr BELBACHIR Ahmed Hafid	Professeur	(USTO-MB)
Directeur de thèse	Mr FERHAT Mohamed	Professeur	(USTO-MB)
Examineur	Mr DRISS KHODJA Kouider	Professeur	(Univ Es-Sénia Oran)
Examineur	Mr KADRI Abderrahmane	Professeur	(Univ Es-Sénia Oran)
Examineur	Mr KAMECHE Mustafa	Professeur	(USTO-MB)
Examineur	Mr BELAÏDI Abdelkader	Professeur	(E.N. Polytechnique d'Oran)

Année universitaire 2014-2015

Le ridicule n'existe pas : ceux qui osèrent le braver en face conquièrent le monde

– Citation : Octave Mirbeau –

À mes parents

À mes frères et sœurs

À mes amis et tous ceux qui comptent pour moi...

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire à été réalisé au laboratoire de Physique des Matériaux et des Fluides de l'université des Sciences et de la Technologies d'Oran *Mohamed Boudiaf* sous la direction de Monsieur le Professeur *Ferhat Mohamed*.

Tout d'abord je tiens à remercier le bon Dieu tout puissant de m'avoir donné assez de courage, de patience et de persévérance pour accomplir ce modeste travail.

Je voudrais remercier vivement le professeur *M. Ferhat*, mon directeur de thèse, qui m'a énormément appris durant ces années. J'ai apprécié ses grandes compétences scientifiques, sa disponibilité et sa gentillesse.

Mes plus sincères remerciements vont également au professeur *A.H.Belbachir* de l'USTO pour ses qualités humaines et scientifiques et qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Je remercie les membres du jury, le professeur *A. Kadri* et le professeur *K. Driss Khodja* de l'université d'ES-Senia, le professeur *A. Belaidi* de l'école polytechnique d'Oran et le professeur *M. Kameche* de l'USTO, qui ont accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier particulièrement Mr *A. Kahal*, Mr *H.Benaïssa* et Mr *A. Belabbes*. Ils m'ont tellement appris et aidé pendant ma thèse.

Je remercie Mr *A.Moussaoui* vice doyen de la faculté de physique, pour son aide, ses conseils et ses encouragements.

J'adresse ma gratitude à l'ensemble des membres, anciens et actuels, du laboratoire de Physique des Matériaux et des Fluides; qu'ils m'excusent de ne pas tous les mentionner. Je leur exprime ma profonde sympathie et leur souhaite beaucoup de réussite.

Enfin, je voudrais remercier Mr *Z.Harache*, Mme *N.Hammou* et Mme *S.Azzi* qui m'ont aidé à corriger le manuscrit.

BOUTAÏBA Farouk

Oran, le 09 Juin 2015

Résumé

Ce travail étudie l'influence des effets relativistes sur les propriétés des semiconducteurs ZnX, CdX et HgX (X=S, Se, Te) et l'étude du polytypisme dans les matériaux ZnX. L'objectif de la première partie est de montrer l'influence des effets relativistes sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux étudiés dans la structure zinc-blende. L'étude est faite par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées implémenté dans le code *wien2k*. On montre principalement que la stabilisation (déstabilisation) des orbitales s , p^* (p) réduit le paramètre de maille, l'énergie du gap et les masses effectives des composés II-VI. Cependant, on trouve un couplage spin orbite élevé pour les composés lourds. En outre, l'utilisation du potentiel d'*Engel Vosko* (*EV*) et du potentiel modifié de *Beck Johnson* (*mBJ*) comme correction des termes d'échange et corrélation nous a permis d'obtenir des gaps d'énergie en bonne accord avec les résultats expérimentaux.

Dans la deuxième partie, l'étude est faite par la méthode du pseudo potentiel ab-initio pour explorer les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des polytypes cubique 3C et hexagonales (2H, 4H et 6H) des composés II-VI : ZnS, ZnSe et ZnTe. L'objectif de cette partie est de montrer l'occurrence du polytypisme dans ces composés et de voir son influence sur les propriétés de chaque matériaux.

On trouve que la différence des empilements dans chaque polytype influence ces propriétés physiques résultantes. Nos valeurs des paramètres de mailles et des énergies de cohésion sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles.

Pour l'étude des propriétés électroniques, nous avons utilisé la méthode LDA-1/2 (méthode des états demi-occupés), méthode jugée correcte pour la prédiction des gaps électroniques. Nous avons aussi étudié la variation de l'écart spin orbite, du champ

crystallin et des masses effectives en fonction de l'héxagonalité des polytypes.

Mots clefs :

- II-VI;
- Ab-initio;
- Relativiste;
- Engel Vosko, mBJ, LDA-1/2;
- polytypisme.

Abstract

In this work, we are focused on the influence of relativistic effects on the physical properties of ZnX , CdX and HgX compounds and study of Polytypism in ZnX (X = S, Se, Te) materials. The objective of the first part is to show the influence of relativistic effects on the structural, electronic and optical properties of these materials studied in the zinc-blende structure. The study is performed using linearized augmented plane wave method as implemented in the WIEN2k code. We show principally that stabilization (destabilization) of s, p * (p) orbitals reduces the lattice parameter, gap energy and the effective masses of the II-VI compounds. However, there is a high spin-orbit coupling for the heavy compounds. In addition, the use of Engel Vosko (EV) and the modified Beck Johnson (mBJ) potentials as a correction of the terms of exchange and correlation allowed us to have energy gaps in good agreement with the experimental results. In the second part, we report results of first-principles calculations based on the projector augmented wave (PAW) method to explore the structural, thermodynamic, and electronic properties of cubic (3C) and hexagonal (6H, 4H, and 2H) polytypes of II-VI compounds : ZnS, ZnSe, and ZnTe. For the structural parameters, we found good agreement between the calculated and experimental lattice constants a, while a perfect agreement is found for the ratio c/a for the 2H polytype. The lattice parameter a is found to decrease slightly with increasing hexagonality, while the lattice constant ratio is found to increase weakly with hexagonality. The ANNNI model with up to third-nearest neighbor layer interactions provides a good description of the preference for the 3C polytype and stacking faults in cubic materials. The quasiparticle band structures of ZnS, ZnSe, and ZnTe polytypes have been obtained within the recently developed LDA-1/2 method including spin-orbit interaction. The results show very

good agreement with the available experimental data for band gaps, spin-orbit splitting energies, and crystal-field splittings. Furthermore, we found a relative weak (strong) dependence of band gap (crystal-field splitting) with hexagonality, while the spin-orbit splitting is practically not influenced by the polytype. The comparison with measured effective masses shows good agreement with the computed values. In addition, we demonstrate the importance of the spin-orbit interaction for the dispersion and the splittings of the bands around the BZ center and, hence, explain the chemical trend and the symmetry-induced mass splitting.

Keywords :

- II-VI;
- Ab-initio;
- Relativistic;
- Engel Vosko, mBJ, LDA-1/2;
- polytypism.

Table des matières

Remerciements	iv
Résumé	vi
Abstract	viii
Liste des figures	xviii
Liste des tableaux	xxi
Introduction générale	1
1 Propriétés des matériaux II-VI	5
1.1 Introduction	5
1.2 Les Semiconducteurs II-VI	5
1.2.1 Structure cristalline	5
1.2.2 Structure de bande	7
1.3 Les Effets Relativistes	10
1.3.1 Introduction	10
1.3.2 Manifestation des effets relativistes sur les propriétés des matériaux :	11
1.4 Le Polytypisme	15

1.4.1	Introduction	15
1.4.2	Dénomination des polytypes	16
1.4.2.1	Notation ABC	16
1.4.2.2	Notation de <i>Ramsdell</i>	18
1.4.2.3	Notation de <i>Haag</i> et de <i>Zhdanov</i>	19
1.4.2.4	Notation de <i>Jagodzinski</i>	19
1.5	Théories et origines du polytypisme	21
1.5.1	Théorie cinétique (de croissance)	21
1.5.2	Théorie thermodynamique (de l'équilibre)	21
1.5.2.1	Théorie de <i>Jagodzinski</i>	21
1.5.2.2	Modèle ANNNI	22
1.6	Intérêts et applications	24
2	Théorie de la Fonctionnelle de Densité	26
2.1	Théorie de la Fonctionnelle de Densité	26
2.1.1	Introduction	26
2.1.2	L'équation de base	26
2.1.3	Théorème de <i>Hohenberg-Kohn</i>	29
2.1.3.1	Le premier théorème de <i>Hohenberg-Kohn</i>	29
2.1.3.2	Deuxième théorème de <i>Hohenberg-Kohn</i>	30
2.1.4	L'approche de <i>Kohn</i> et <i>Sham</i>	32
2.2	Fonctionnelle d'échange et de corrélation	35
2.2.1	Approximation de la densité locale (LDA)	35
2.2.2	Approximation du gradient généralisée (GGA)	37
2.3	Les méthodes du premier principe	38
2.3.1	La méthode APW	39

2.3.2	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	41
2.3.3	La nouvelle linéarisation (APW+lo)	42
2.3.4	La Méthode des orbitales locales à potentiel total (FP-L/APW+lo)	43
2.3.5	Méthode du pseudopotentiel	44
2.3.5.1	Introduction	44
2.3.5.2	Pseudopotentiels ultra-doux (USPP)	45
2.3.5.3	Formalisme des pseudopotentiels ultra-doux (Ultrasoft)	47
3	Effets relativistes sur les propriétés des semiconducteurs II-VI	49
3.1	Introduction	49
3.2	Les orbitales atomiques	51
3.3	Propriétés structurales	51
3.4	Propriétés optoélectroniques	54
3.4.1	Structure de bandes électroniques	54
3.4.2	Densité d'états électronique :	65
3.4.3	Propriétés de transport	66
3.4.3.1	Couplage spin orbite	66
3.4.3.2	La masse effective	76
3.5	Propriétés optiques	77
4	Polytypisme dans les semiconducteurs II-VI	89
4.1	Introduction	89
4.2	Méthode de calcul	89
4.3	Propriétés structurales	91
4.4	Stabilité énergétique	98
4.5	Modele ANNNI	101
4.6	Diagramme de phase des polytypes	103

4.7	Défaut d'empilement	105
4.8	Propriétés optoélectronique	107
4.8.1	Structure de bande	107
4.8.2	L'interaction spin orbite	115
4.8.3	Masse effective	118
	Conclusion générale	127
	Bibliographie	130

Liste des figures

1.1	Mailles zinc-blende, à gauche et wurtzite, à droite.	7
1.2	Dédoublément et peuplement électronique des niveaux d'énergie entre deux atomes couplés (au centre). Les orbitales sont saturées : cas d'un isolant	8
1.3	Schema representant le gap, la bande de trous lourds, de trous légers et celle du split off	9
1.4	Tableau periodique de <i>Mendeleïev</i> comme il a été publié 1869, [8]. . . .	12
1.5	Effet relativiste sur le potentiel d'ionisation (eV) des élément Cu, Ag, et Au. Données tirées de la référence [9].	13
1.6	Polytypes de base d'un composé II-VI : (a) structure zinc-blende (b) structure hexagonale compacte	17
1.7	Structures (a) cubique faces centrées (b) hexagonale compacte, en utilisant des tétraèdres.	18
1.8	Environnement cubique ou hexagonal de la couche B selon la position des premiers voisins.	20
1.9	Énergie de bande interdite à 4 K en fonction du paramètre de maille cubique (les matériaux à gaps directs sont reportés en symboles pleins, les indirects en creux). L'image du laser est tiré du reference [27]	25
2.1	Représentation du Potentiel Muffin-Tin	40

2.2	Fonction d'onde radiale $r \times R(r)$ $4s$ (bleu) et pseudisée (rouge) de l'atome de chrome (unités atomiques). A noter que la fonction $R(r)$ est non nulle en $r = 0$ pour les fonctions s [59].	46
3.1	Les différences d'énergies entre les orbitales s , p et p^* entre l'approximation relativiste et non relativiste pour les éléments VI	52
3.2	Représentation de la structure de bande du composé ZnS dans la structure zinc-blende pour les deux cas relativiste et non relativiste	56
3.3	Représentation de la structure de bande du composé ZnSe dans la structure zinc-blende pour les deux cas relativiste et non relativiste	57
3.4	Représentation de la structure de bande du composé ZnTe dans la structure zinc-blende pour les deux cas relativiste et non relativiste	58
3.5	Représentation de la structure de bande du composé CdS dans la structure zinc-blende pour les deux cas relativiste et non relativiste	59
3.6	Représentation de la structure de bande du composé CdSe dans la structure zinc-blende pour les deux cas relativiste et non relativiste	60
3.7	Représentation de la structure de bande du composé CdTe dans la structure zinc-blende pour les deux cas relativiste et non relativiste	61
3.8	Représentation de la structure de bande du composé HgS dans la structure zinc-blende pour les deux cas relativiste et non relativiste	62
3.9	Représentation de la structure de bande du composé HgSe dans la structure zinc-blende pour les deux cas relativiste et non relativiste	63
3.10	Représentation de la structure de bande du composé HgTe dans la structure zinc-blende pour les deux cas relativiste et non relativiste	64
3.11	Densités d'états totales et partielles du composé ZnS.	67
3.12	Densités d'états totales et partielles du composé ZnSe.	68
3.13	Densités d'états totales et partielles du composé ZnTe.	69
3.14	Densités d'états totales et partielles du composé CdS.	70

3.15	Densités d'états totales et partielles du composé CdSe.	71
3.16	Densités d'états totales et partielles du composé CdTe.	72
3.17	Densités d'états totales et partielles du composé HgS	73
3.18	Densités d'états totales et partielles du composé HgSe	74
3.19	Densités d'états totales et partielles du composé HgTe.	75
3.20	La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé ZnS en utilisant l'approche d'Engel Vosko comparée aux travaux théorique et expérimental [93]	80
3.21	La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé ZnSe en utilisant l'approche d'Engel Vosko comparée aux travaux théorique et expérimental [93]	81
3.22	La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé ZnTe en utilisant l'approche d'Engel Vosko comparée aux travaux théorique et expérimental [93]	82
3.23	La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé CdS en utilisant l'approche d'Engel Vosko.	83
3.24	La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé CdSe en utilisant l'approche d'Engel Vosko.	84
3.25	La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé CdTe en utilisant l'approche d'Engel Vosko comparée aux travaux théorique et expérimental [93]	85
3.26	La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé HgS en utilisant l'approche d'Engel Vosko.	86
3.27	La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé HgSe en utilisant l'approche d'Engel Vosko comparée aux travaux théorique et expérimental [93]	87
3.28	La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé HgTe en utilisant l'approche d'Engel Vosko.	88

4.1	Empilement dans la direction (0001) des polytypes 3C et pH ($p = 2, 4, 6$) pour les matériaux II-VI. La sequence d'empilement est indiquée. Cations : sphères marrons, anions : sphères grises	91
4.2	Lignes Isoénergétiques (écart de 1 meV) des énergies totales $E(c,a)$ par paire cation-anion des polytypes $2H$ du composé ZnS. Le centre permet de déterminer les valeurs d'équilibre a et c/a	92
4.3	Lignes Isoénergétiques (écart de 1 meV) des énergies totales $E(c,a)$ par paire cation-anion des polytypes $6H$ du composé ZnTe. Le centre permet de déterminer les valeurs d'équilibre a et c/a	93
4.4	Variation du rapport $2c/pa$ des polytypes 3C, pH des composés ZnX	96
4.5	Variation du paramètre de maille des polytypes 3C, pH des composés ZnX	99
4.6	Variation de l'énergie de cohésion des polytypes pH par rapport à la structure 3C, des composés ZnX	102
4.7	Diagramme de phase des polytypes pH ($p=2,4,6$) et 3C, des composés ZnX avec le modele ANNNI. Pour comparaison, les diagramme de phases des structures d'équilibre des éléments : 4H-SiC, 3C-III-V [112].	104
4.8	Representation de la structure de bande des polytypes pH ($p=2,4,6$) et 3C, du composé ZnS en tenant compte de l'interaction spin orbite	109
4.9	Representation de la structure de bande des polytypes pH ($p=2,4,6$) et 3C, du composé ZnSe en tenant compte de l'interaction spin orbite	110
4.10	Representation de la structure de bande des polytypes pH ($p=2,4,6$) et 3C, du composé ZnTe en tenant compte de l'interaction spin orbite	111
4.11	Variation du gap en fonction de l'ordre du polytype 3C et pH ($p=2,4,6$)	114
4.12	Gaps d'énergies au point Γ avec et sans l'inclusion de l'interaction spin orbite, pour un matériaux dans les deux structure zinc blende et wurtzite.	116

4.13	Structure de bande schématisant le top de la bande de valence et le bas de la bande de conduction proche du point de haute symmetrie Γ , des polytypes du composé ZnS.	118
4.14	Structure de bande schématisant le top de la bande de valence et le bas de la bande de conduction proche du point de haute symmetrie Γ , des polytypes du composé ZnSe.	119
4.15	Structure de bande schématisant le top de la bande de valence et le bas de la bande de conduction proche du point de haute symmetrie Γ , des polytypes du composé ZnTe.	120
4.16	Variation de l'interaction spin orbite en fonction de l'ordre du polytype 3C et pH ($p=2,4,6$).	121
4.17	Variation du champ cristallin en fonction de l'ordre du polytype 3C et pH ($p=2,4,6$).	122

Liste des tableaux

1.1	Tableau périodique (en gras : éléments II et VI étudié)	6
1.2	Anomalies communes dans les éléments du tableau périodique [12]. . .	12
3.1	Les paramètres de structure à l'équilibre des composés ZnS, ZnSe, ZnTe, dans la structure ZB, comparés avec les données expérimentales et aux valeurs théoriques.	53
3.2	Les paramètres de structure à l'équilibre des composés CdS, CdSe, CdTe, dans la structure ZB, comparés avec les données expérimentales et aux valeurs théoriques.	54
3.3	Les paramètres de structure à l'équilibre des composés HgS, HgSe, HgTe, dans la structure ZB, comparés avec les données expérimentales et aux valeurs théoriques.	55
3.4	Calcul des énergies du gap pour les composés II-VI étudiés dans la structure ZB, comparés avec les données expérimentales et aux valeurs théoriques.	65
3.5	Calcul de l'écart (splitting) spin orbite (meV) pour les composés II-VI étudiés dans la structure ZB, comparés aux données expérimentales et aux valeurs théoriques.	76
3.6	Calcul des masses effectives pour les composés II-VI étudiés dans la structure ZB, comparés avec aux expérimentales et aux valeurs théoriques.	77

3.7	Calcul des constantes diélectriques ε_∞ pour les composés II-VI étudiés, dans la structure ZB, comparés avec les données expérimentales et aux valeurs théoriques.	78
3.8	Transitions optiques pour les composés II-VI étudiés dans la structure ZB	79
4.1	Propriétés structurales, énergétiques et élastiques des polytypes du composé ZnS. Les paramètres de maille du réseau cubique sont donnés par $a = a_0/\sqrt{2}$ et $c = a_0\sqrt{4/3}$	94
4.2	Propriétés structurales, énergétiques et élastiques des polytypes du composé ZnSe. Les paramètres de maille du réseau cubique sont donnés par $a = a_0/\sqrt{2}$ et $c = a_0\sqrt{4/3}$	95
4.3	Propriétés structurales, énergétiques et élastiques des polytypes du composé ZnTe. Les paramètres de maille du réseau cubique sont donnés par $a = a_0/\sqrt{2}$ et $c = a_0\sqrt{4/3}$	97
4.4	Déviation relative du paramètre de maille par rapport aux polytype 3C (plus stable) (avec inclusion du paramètre interne final)	100
4.5	Paramètre d'interaction J_i (en meV par paire cation-anion) du modèle d' <i>Ising</i> ANNNI [24]	103
4.6	Énergie de formation des défauts d'empilement ΔE_f (en meV/atom) et γ (en mJ/m ²). Les valeurs expérimentales sont tirées de la référence [120]	106
4.7	Rayon de coupure (en unité atomique) et l'orbitale demi-ionisée utilisé dans les calculs LDA- $\frac{1}{2}$	108
4.8	Calcul des énergies du gap pour les polytypes II-VI étudiés	113
4.9	Calcul du splitting spin orbite Δ_{SO} et du champ cristallin Δ_{cf} (en meV) pour les polytypes II-VI étudiés.	117
4.10	Calcul des masses effectives des électrons et des trous (en unité de masse d'électron libre m_0 proche du point Γ pour les composés II-VI étudiés en phase zinc blende (3C)	123

4.11	Calcul du paramètre de <i>Luttinger</i> des composés II-VI dans la phase zinc blende	124
4.12	Calcul des masses effectives des électrons et des trous (en unité de masse d'électron libre m_0 proche du point Γ pour les composés II-VI étudiés en phase hexagonal (2H)	124
4.13	Calcul du paramètre de <i>Luttinger</i> pour les composés II-VI étudiés en phase hexagonal (2H)	125

Introduction générale

L'imagination est plus importante que le savoir.

– Citation : Albert Einstein –

L *E point de commencement de ce qu'on appelle aujourd'hui nanotechnologie est marqué en 1960 par la conférence du physicien Richard Feynman intitulé " There's plenty of room at the bottom " ; Il y a suffisamment d'espace en bas*[1].

Feynman a adressé le défi d'écrire des petites idées, sur la façon de traiter l'information sur l'échelle du nanomètre. Le but principal de son idée est d'arranger les atomes un par un suivant notre besoin, afin de réaliser des structures plus complexes du bas en haut en utilisant des petits blocs. Aujourd'hui, ces idées peuvent sembler moins compréhensibles car l'utilisation de mots nanoscience ou nanotechnologie est devenue habituelle pour la physique de la matière condensée.

En 1960 ces idées étaient audacieuses avec une vision révolutionnaire, marquant ainsi le début d'un tout nouveau domaine de la science. Notons que les deux mots nanoscience et nanotechnologie n'apparaissent pas dans la conférence de *Feynman*.

La nanotechnologie a pour but de comprendre et de contrôler la matière à des dimensions entre 1 et 100 nanomètres, ou apparaissent de nouveaux phénomènes permettant ainsi de nouvelles applications.

Plus récemment, l'intérêt des scientifiques s'est dirigé vers les matériaux à une dimension (1-D) comme les nanotubes de carbone (CNT) [2]. Ce sont des macromolécules cylindriques avec des diamètres à l'échelle nanométrique mais à des longueurs jusqu'au millimètre. Dépendant de leurs diamètres et géométries, ils montrent des comportements métalliques ou semiconducteurs.

Une autre classe de matériaux à 1-D sont les nanostructures '*nanowires*' (NRs), disponibles dans des structures de haute qualité [3], ils ont reçu un intérêt particulier, depuis la première démonstration en 1991 de la possibilité de synthèse de ces matériaux avec des dimensions qui n'excèdent pas 200nm. Le faible diamètre de ces nouveaux matériaux (équivalant à quelques distances interatomiques dans le cristal), et leurs uniques géométries, affectent de façon significative leurs propriétés, souvent très différentes des propriétés du matériau massif.

Au-delà de l'énorme progrès enregistré dans la technologie des semi-conducteurs, la communauté scientifique s'est trouvée contrainte à consacrer de nombreux travaux et à la conception de nouveaux matériaux, capables d'améliorer les propriétés structurales et électroniques des dispositifs et ainsi élargir leur champ d'application. Cela a poussé la communauté scientifique à explorer de nouvelles perspectives en développant de nouveaux composés semi-conducteurs.

Le polytypisme est une forme de polymorphisme dans lequel les différentes structures se différencient par l'ordre d'empilement des couches atomiques. Le ZnS et le SiC sont des composés dont leurs variétés polytypiques (quelques dizaines) sont nombreuses. Cependant, l'étude du polytypisme dans les composés III-V et II-VI reste toujours à prospecter.

La découverte des polytypes 4H et 6H en plus des structures d'équilibre 3C (cubique) et 2H (wurtzite) à ouvert le chemin vers de nouvelles applications des nanostructures, cela est spécialement due à la modification de la structure électronique avec le changement de structure cristalline.

En fait, de nombreuses études théoriques et expérimentales ont révélé que la structure zinc-blende (3C) et la structure wurtzite (2H) sont les phases polytypes les plus communes des composés III-V et II-VI. Récemment le polytypisme a été réalisé dans des composés de type NRs III-V InAs et InSb. De plus des études théoriques complémentaires ont été entreprises pour étudier le polytypisme dans les composés III-V comme le GaAs, l'InP, l'InAs et l'InSb. Par contre très peu d'études théoriques sont disponibles concernant l'étude du polytypisme dans les composés II-VI. Une partie de

notre travail a pour but de répondre fondamentalement à ce manque.

Au début du siècle dernier, Albert Einstein a découvert la théorie de la relativité restreinte et générale, théorie devenue clé pour une description unique de la mécanique classique et électrodynamique. Les effets relativistes sont aussi très importants à l'échelle microscopique. En effet des études récentes ont montré que les effets relativistes jouent un rôle essentiel pour les semiconducteurs III-V ou II-VI composés d'éléments lourds (i.e, GaBi).

Plusieurs études théoriques se sont intéressées à la structure électronique des composés II-VI, mais il existe peu de travaux qui se sont focalisés à l'effet relativiste sur la structure électronique des composés II-VI.

La première partie de notre travail est l'étude des effets relativistes sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés II-VI.

La deuxième partie de cette thèse a pour but d'étudier le polytypisme dans les composés ZnX ($X= S, Se, Te$) afin de comprendre ses origines, ses caractéristiques ainsi que son influence sur les propriétés physiques de ces matériaux.

Cette thèse comprend quatre chapitres, organisés de la manière suivante :

Le premier chapitre est un rappel sur les propriétés des matériaux semiconducteurs II-VI. On présentera par la suite l'influence des effets relativistes sur les propriétés des matériaux étudiés, on passera ensuite au polytypisme, ou on citera ces différents types avec les différentes notations et dénominations qui existent. Ce chapitre sera achevé par une présentation des applications dédiées aux semiconducteurs II-VI étudiés. Le second chapitre présente les points fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité, nous rappelons par la suite le principe de la méthode tout électrons FP-LAPW pour l'étude des effets relativistes sur les propriétés physiques des semiconducteurs II-VI.

Concernant le choix du terme d'échange et de corrélation dans cette partie, plusieurs approximations ont été introduites : à savoir l'approximation de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA). D'autres corrections apportées aux deux approximations seront par la suite employées, en l'occurrence la correction d'*Angel Vosko* et l'approximation du potentiel d'échange modifié proposée par *Becke et Johnson* (mBJ),

ces deux dernières améliorent considérablement les gaps et donnent des résultats très proches des mesures expérimentales.

L'étude du polytypisme des composés II-VI a été effectuée par la méthode du pseudopotentiel de type ab-initio, elle sera aussi présente dans ce manuscrit aussi que l'approximation LDA-1/2 pour le traitement du terme d'échange et de corrélation afin de déterminer les propriétés optiques de ces composés.

Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats de nos calculs concernant l'influence des effets relativistes sur les propriétés structurales, électronique et optiques des composés II-VI (ZnX, CdX et HgX).

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude du polytypisme dans les composés ZnX (X= S, Se, Te). Dans ce dernier chapitre on traitera les propriétés structurales, thermodynamiques et optiques des phases polytypes cubique (3C) et hexagonale (2H, 4H et 6H).

Enfin notre travail sera achevé par une conclusion générale

Propriétés des matériaux II-VI

L'art est fait pour troubler.

La science rassure

– *Citation : Thomas Edison* –

1.1 Introduction

Nous allons dans ce chapitre, présenter les matériaux semiconducteurs II-VI : leurs propriétés structurales, électroniques et optiques. On présentera l'importance de l'effet relativiste sur les propriétés des matériaux semiconducteurs. Nous exposerons ensuite le polytypisme, les différentes dénominations qui existent, ses origines et on finira par citer l'intérêt et le domaine d'application des composés étudiés.

1.2 Les Semiconducteurs II-VI

1.2.1 Structure cristalline

La famille des semiconducteurs II-VI est très vaste, notre étude concerne les composés II-VI présentés en gras dans le tableau 1.1, à l'exception des composés HgX, ces matériaux sont de parfaits isolants à basse température et sont de très mauvais conducteurs à 300 K.

IA-B	IIA-B	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB
<i>Li</i> ³	<i>Be</i> ⁴	<i>B</i> ⁵	<i>C</i> ⁶	<i>N</i> ⁷	<i>O</i> ⁸	<i>F</i> ⁹
<i>Na</i> ¹¹	<i>Mg</i> ¹²	<i>Al</i> ¹³	<i>Si</i> ¹⁴	<i>P</i> ¹⁵	S ¹⁶	<i>Cl</i> ¹⁷
<i>Cu</i> ²⁹	Zn ³⁰	<i>Ga</i> ³¹	<i>Ge</i> ³²	<i>As</i> ³³	Se ³⁴	<i>Br</i> ³⁵
<i>Ag</i> ⁴⁷	Cd ⁴⁸	<i>In</i> ⁴⁹	<i>Sn</i> ⁵⁰	<i>Sb</i> ⁵¹	Te ⁵²	<i>I</i> ⁵³
<i>Au</i> ⁷⁹	Hg ⁸⁰	<i>Tl</i> ⁸¹	<i>Pb</i> ⁸²	<i>Bi</i> ⁸³	<i>Po</i> ⁸⁴	<i>At</i> ⁸⁵

Tableau 1.1 — Tableau périodique (en gras : éléments II et VI étudié)

Les atomes de la colonne II ne possèdent que deux électrons de valence sur leur dernière orbitale s alors que les orbitales s et p de l'atome VI possèdent six électrons.

La liaison II-VI résulte donc de l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques (liaison covalente) avec, une part ionique non négligeable qui provient de la différence de nature entre l'atome VI, très électronégatif (anion), et l'élément II (cation) [4]. La liaison II-VI est donc iono-covalente contrairement à la liaison IV-IV (Si, Ge) qui est purement covalente. Cette ionicité va conférer aux matériaux II-VI leurs propriétés remarquables, les bonnes (large bande interdite, fortes interactions coulombiennes) comme les moins bonnes (faible rigidité). Le caractère covalent, donc directionnel, de la liaison II-VI impose à chaque anion d'être au centre d'un tétraèdre formé par les cations et réciproquement. La structure cristalline de compacité maximale qui en résulte (34%) est soit cubique (on parlera de la maille blende dite aussi sphalérite), soit hexagonale (maille wurtzite).

Ces deux mailles ne diffèrent l'une de l'autre, malgré les apparences, que par une rotation de 60° d'un tétraèdre sur deux autour de la liaison II-VI [4].

Les composés ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe, HgSe and HgTe, cristallisent dans la structure zinc-blende, tandis que les composés CdS et CdSe cristallisent dans la structure wurtzite. Pour le ZnS les deux structures sont stables. Seul le HgS cristallise dans la structure rocksalt (NaCl).

Dans la première partie de cette thèse, ces matériaux seront étudiés dans la structure zinc-blende, (de Groupe d'espace $F\bar{4}3m$: notation internationale d'*Herman-Mauguin*).

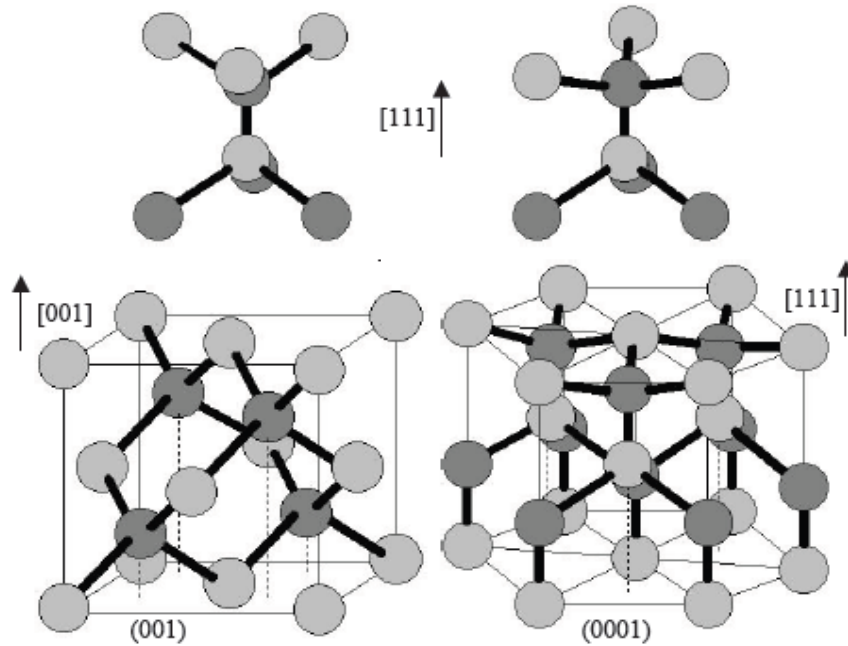


Figure 1.1 — Mailles zinc-blende, à gauche et wurtzite, à droite.

Cette structure consiste en deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc) décalés l'un par rapport à l'autre d'une translation de $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ suivant la direction (111). Chaque sous-réseau est constitué exclusivement d'atomes II ou d'atomes VI (voir figure 1.1).

1.2.2 Structure de bande

Le cristal n'est rien d'autre qu'une gigantesque molécule.

Considérons d'abord deux atomes, identiques (pour simplifier), possédant chacun 4 électrons de valence, tel que l'atome de *silicium* ($[\text{Ne}]3s^2p^2$). Le couplage de ces atomes mettant en commun leurs électrons de valence (liaison covalente) et donne lieu à deux nouvelles orbitales. L'une est symétrique (orbitales liantes), alors que l'autre est anti-symétrique (orbitale antiliante). (figure 1.2 dans le cas d'un isolant).

Les niveaux d'énergie pertinents sont ceux du dernier niveau saturé : orbitales $p_{x,y,z}$ liantes (de symétrie Γ_5), et du premier niveau vide : orbitale s antiliante (de symétrie Γ_1 plus élevée). Entre ces deux niveaux se trouve un écart d'énergie appelé ('*gap*').

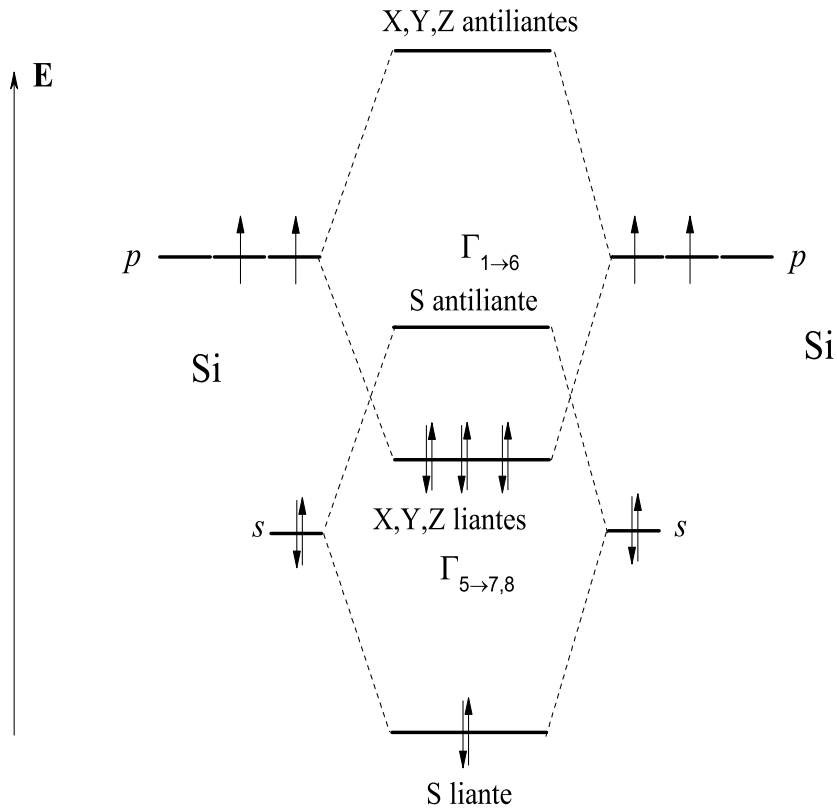


Figure 1.2 — Dédoublment et peuplement électronique des niveaux d'énergie entre deux atomes couplés (au centre). Les orbitales sont saturées : cas d'un isolant

Du couplage entre tous les atomes du cristal naissent les bandes d'énergie élargissant les précédents niveaux : les orbitales liantes forment la bande de valence et les antiliantes celle de conduction séparée par une bande d'énergie interdite 'gap' (voir figure 1.3). La prise en compte de l'interaction spin orbite transforme la symétrie Γ_1 de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin en Γ_6 , deux fois dégénérées, et celle Γ_5 de la bande de valence en Γ_7 et Γ_8 , respectivement deux et quatre fois dégénérées. Les deux bandes Γ_7 et Γ_8 sont séparées de l'énergie Δ_{SO} (ecart ou splitting spin orbite), d'autant plus grande que l'on descend dans le tableau périodique).

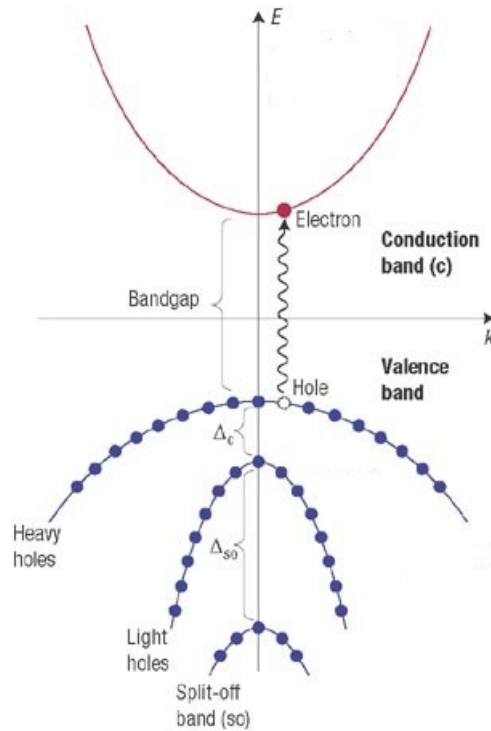


Figure 1.3 — Schema représentant le gap, la bande de trous lourds, de trous légers et celle du split off

Ce sont au final les bandes Γ_6 et Γ_8 qui bordent la bande interdite. La bande de conduction Γ_6 , s'approche de façon parabolique, au voisinage du centre de zone Γ ($k = 0$), par

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (1.1)$$

ou \hbar est la constante de *Planck* réduite ($h/2\pi$) et m_e^* est la masse effective quasi-isotrope de l'électron dans la bande de conduction. Quant à la bande de valence, Γ_8 , elle se compose en réalité de deux bandes de courbures différentes, d'où deux masses effectives : une lourde et une légère. La courbure de ces bandes étant négative, on introduit le concept de trou ('hole') : quasi-particule de charge positive correspondant à une lacune électronique se déplaçant dans la bande de valence peuplée par quelques $10^{23} - 1$ électrons ; l'électron lacunaire étant lui dans la bande de conduction.

La bande de forte courbure est celle des trous dits légers (lh, 'light-holes'), l'autre est celle des trous lourds (hh, 'heavy-holes'). (voire figure 1.3).

1.3 Les Effets Relativistes

1.3.1 Introduction

Jusqu'aux années soixante dix du vingtième siècle, il a été accepté que la théorie de la relativité n'était pas nécessaire pour la description de la structure électronique des atomes et des molécules.

La physique des particules moderne est fondée sur deux piliers; la mécanique quantique et la relativité. Cette dernière devient importante seulement lorsque les vitesses deviennent comparables à la vitesse de la lumière. Les électrons dans leurs atomes se déplacent plutôt lentement, soit d'un pour cent de la vitesse de la lumière. C'est ainsi qu'une description satisfaisante de l'atome peut être obtenu sans la théorie révolutionnaire d'*Einstein*. Ces idées ont été initiées par *Dirac* lui-même [5], qui a écrit en 1929 que " les effets relativistes ne sont donc pas importantes à l'examen de la structure atomique et moléculaire et des réactions chimique ordinaire ".

Actuellement, les effets relativistes doivent être considérés pour les composés contenant des éléments de métaux lourds.

Quand on parle de la théorie relativiste des atomes et des molécules, nous voulons dire, la théorie de la relativité découverte par *Einstein* en 1905. C'était la même année où il a publié la théorie de l'effet photo-électrique, qui est l'un des piliers sur lesquels a été fondée la mécanique quantique quelques années plus tard.

La physique quantique est la théorie de base pour la compréhension des propriétés atomiques et moléculaires. La première théorie de la liaison chimique formulée par *Heitler* à Londres en 1927 [6], est considérée comme l'anniversaire de la chimie quantique. Cependant, la théorie de la relativité a attendue longtemps pour qu'on reconnaisse son importance fondamentale en physique et en chimie moléculaire. Il a fallu plusieurs décennies après la formulation de *Dirac* des mécanismes fondamentaux de la relativité en 1928 [5] pour que sa théorie soit considérée comme un outil pour le traitement des systèmes moléculaires à plusieurs électrons.

Actuellement, les deux théories, la mécanique quantique et la théorie de la relativité restreinte, sont considérées comme essentiels pour la description et la compréhension

des propriétés moléculaires. De toute évidence, la relativité est plus importante pour les molécules contenant un élément de numéro atomique élevé. Cependant, *Kolos* et *Wolniewicz* en 1961 [7], ont montré qu'une description précise des propriétés de la molécule d'hydrogène nécessitent un traitement attentif en incluant les effets relativistes.

1.3.2 Manifestation des effets relativistes sur les propriétés des matériaux :

Historiquement, il y'a eu une rupture dans la compréhension du comportement chimique et physique des éléments et de leurs composés, cela remonte à la formulation du tableau périodique des éléments par *Dimitri Ivanovich Mendeleïev* en 1869 [8, 9].

Considéré comme le plus grand théoricien chimiste de l'histoire, *Mendeleïev* a pu systématiser les connaissances accumulées, interpréter les faits et prédire les propriétés chimiques des éléments et leurs composés. Cependant, il n'a pas réussi à placer certains éléments dans leurs positions appropriées. Comme nous pouvons le voir dans la Figure 1.4, dans laquelle nous reproduisons le tableau périodique de *Mendeleïev* de son papier publié en 1869 en *Allemagne* [10] prélevé de son papier original russe [8]. Comme on peut le voir, l'emplacement incorrect concerne exclusivement les éléments avec un numéro atomique élevé.

Les exemples les plus frappants sont le Mercure, l'Or ou le Thallium. *Mendeleïev* a pu reconnaître que les poids atomiques de certains éléments sont incorrects. Il a aussi déterminé le comportement physique et chimique des éléments et de leurs composés. Tout cela ne l'a pas aidé à bien placer certains éléments lourds dans le tableau périodique. Actuellement, la raison est bien connue. C'est la relativité qui change considérablement le comportement chimique et physique de certains atomes et de certaines molécules.

Tout au long du tableau périodique, il y'a quelques irrégularités qui étaient difficiles à expliquer avant la formulation de la théorie de la mécanique quantique relativiste.

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.

	Ti=50	Zr=90	?=180.		
	V=51	Nb=94	Ta=182.		
	Cr=52	Mo=96	W=186.		
	Mn=55	Rh=104,4	Pt=197,1.		
	Fe=56	Rn=104,4	Ir=198.		
	Ni=Co=59	Pi=106,8	O.=199.		
H=1	Cu=63,4	Ag=108	Hg=200.		
Be=9,1	Mg=24	Zn=65,2	Cd=112		
B=11	Al=27,1	?=68	Ur=116	Au=197?	
C=12	Si=28	?=70	Sn=118		
N=14	P=31	As=75	Sb=122	Bi=210?	
O=16	S=32	Se=79,4	Te=128?		
F=19	Cl=35,5	Br=80	I=127		
Li=7	Na=23	K=39	Rb=85,4	Cs=133	Tl=204.
		Ca=40	Sr=87,6	Ba=137	Pb=207.
		?=45	Ce=92		
		?Er=56	La=94		
		?Yl=60	Di=95		
		?In=75,6	Th=118?		

Д. Менделѣевъ

Figure 1.4 — Tableau periodique de Mendeleïev comme il a été publié 1869, [8].

Propriété	Cu	Ag	Au
Point de fusion [°C]	1085	962	1064
Point d'ébullition [°C]	2562	2162	2856
Affinité électronique [eV]	1.235	1.302	2.309
Potentiel d'ionisation [eV]	7.726	7.576	9.225
Résistivité électrique spécifique [$10^{-8}\Omega.m$]	1.712	1.617	2.225
Polarisation ^a [a.u]	46.5	52.46	36.06

^aRéférence [11]

Tableau 1.2 — Anomalies communes dans les éléments du tableau périodique [12].

Nous présentons certaines de ces irrégularités dans le tableau 1.2. On peut citer comme exemple, l'influence des effets relativistes sur le potentiel d'ionisation dans la série des éléments Cu, Ag et Au, comme montré dans la figure 1.5 [11]. Il est bien connu que les

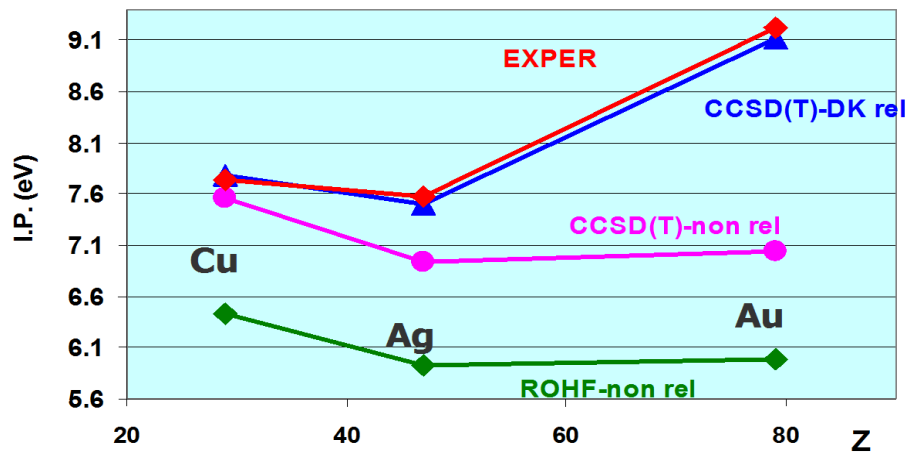


Figure 1.5 — Effet relativiste sur le potentiel d'ionisation (eV) des éléments Cu, Ag, et Au. Données tirées de la référence [9].

potentiels d'ionisation atomiques varient à l'intérieur du tableau périodique en fonction de la configuration électronique de valence.

Pour un groupe d'atomes caractérisé par la même configuration des électrons de valence, $(n-1)s^2 (n-1)p^6 (n-1)d^{10} ns^1$ dans le Cu, Ag et Au, on s'attend à ce que le potentiel d'ionisation des électrons ns^1 soit plus faible avec l'augmentation du nombre atomique. Cela signifie qu'on doit s'attendre à la séquence suivante du potentiel d'ionisation : $\text{Cu} < \text{Ag} < \text{Au}$. Les données expérimentales dans le tableau 1.2 montrent que le potentiel d'ionisation de l'atome Ag est inférieur à celui du Cu. Cependant, en contradiction avec nos attentes, le potentiel d'ionisation de l'Or est plus grand. Cette découverte expérimentale a été expliquée en utilisant trois approximations avec un niveau théorique amélioré pour le calcul du potentiel d'ionisation, comme montré dans la figure 1.5, le niveau théorique le plus bas concerne le cas non-relativiste.

L'influence essentielle des effets relativistes peut être aussi observée dans les propriétés optiques. On peut citer par exemple le cas de la couleur jaune de l'Or. Les observations par réflectivité révèlent que la transition de la bande de valence $5d$ au proche niveau de Fermi $6s$ est responsable de cette couleur. Cet écart diminue à une

valeur $h\nu=2.4$ eV en accord avec les calculs relativistes. Les calculs non relativistes déplacent cette absorption à une énergie supérieure, au delà de la région du visible. Ainsi dans l'approche non relativiste, l'Or a une couleur blanche et on retrouve sa couleur jaune en utilisant l'approche relativiste.

On note que pour l'Argent, en utilisant l'approche relativiste, l'orbital $5d$ est plus élevée et la stabilisation de l'état $6s$ est plus faible que pour l'Or, et la limite d'absorption se passe dans la région de l'ultraviolet à une énergie de 3.7 eV.

Un autre exemple de l'importance des effets relativiste est le cas des batteries d'acide de plomb.

Inventé en 1859 par le physicien français *Gaston Plante*, presque 50 ans avant le développement de la théorie de la relativité par *Einstein*.

Rajeev Ahuja et al [13], un groupe scientifique de l'université d'*Uppsala* en *Suède*, ont constaté un nouveau cas de la relativité vécu quotidiennement "les voitures démarrent en raison de la relativité". Les physiciens Suédois ont comparé la valeur de la différence de potentiel aux bornes de chacun des six éléments d'une batterie au plomb, selon que l'on fasse ou non intervenir la théorie de la relativité dans les calculs quantiques. Ils estiment entre 80 à 85% de la tension nominale (2.1 Volts) aux bornes d'un élément de la batterie provient des effets relativistes.

Cette découverte n'implique pas la construction de nouvelles batteries plus performantes, par exemple pour les voitures hybrides, mais elle peut être utile pour explorer de meilleures alternatives.

1.4 Le Polytypisme

1.4.1 Introduction

Le polytypisme est une propriété cristallographique découverte par *Baumhauer* en 1912 caractérisant les structures en couches ou en empilement compact. La définition du polytypisme a évolué avec le temps et avec les moyens techniques [14]. Le polytypisme peut être défini comme la faculté d'admettre un nombre quasi illimité de modifications structurales matérialisées chacune par des variations dans l'empilement de feuillets ou de modules élémentaires selon une seule direction qui est la normale au module d'empilement, selon l'axe c . On définit la séquence d'empilement comme l'arrangement des monocouches selon l'axe c . Cette séquence sera à partir d'une ou de plusieurs structures de base simples. Elle peut contenir des fautes d'empilement dont la quantité et la distribution permet de définir un état de désordre. L'observation de la séquence d'empilement nécessite l'utilisation de techniques plus fines comme la microscopie électronique, car les *rayons X* ne donnent que des informations statistiques[14].

Le polymorphisme est la faculté pour une substance d'adopter plus d'une structure cristalline, à composition chimique fixée, en fonction des conditions thermodynamiques du milieu de cristallisation. D'après sa définition, le polytypisme ne peut être considéré comme du polymorphisme car les structures de bases sont cristallographiquement invariantes. Entre polytypes, les relations entre atomes proches voisins restent identiques ainsi que les énergies internes et les volumes spécifiques. Les variations d'énergie libre de Gibbs pour des empilements différents ne sont donc dues qu'à des variations d'entropie [14]. Cette variation d'entropie entre certains polytypes pourrait être liée à la résolution ou au déplacement de faute d'empilements, ainsi qu'à l'évolution de l'état général de désordre.

La définition de *Schneer* en 1955 qualifiant le polytypisme de polymorphisme unidimensionnel est applicable uniquement à la topologie des séquences d'empilement. La séquence d'empilement peut être affectée de multiples façon par les conditions extérieures [14].

Le polytypisme est caractérisé par une séquence d'empilement à période élevée.

L'exemple le plus classique est le sulfure de zinc ZnS, pour lequel 150 polytypes ont pu être identifiés avec des périodicités pouvant aller jusqu'à 360 couches. Un autre exemple est le carbure de silicium qui se rencontre sous plus de 45 séquences connues d'empilement des couches hexagonales. Par exemple le polytype de SiC connu sous le nom de 393R a une maille primitive de dimensions $a = 3,079 \text{ \AA}$ et $c = 989,6 \text{ \AA}$. La maille primitive la plus longue observée pour le SiC a une période de 594 couches. Le mécanisme qui produit un ordre cristallographique à si longue distance n'est pas l'existence de forces à longue distance mais la présence de marche en spirales dues aux dislocations dans le germe de croissance [14].

1.4.2 Dénomination des polytypes

Les Polytypes diffèrent par l'ordre de successions de plan des atomes (Zn ou S par exemple) suivant l'axe c . Notons que dans le nom du polytype, le nombre entier se réfère au nombre de couche Zn (S) dans la cellule, et les indices C, H ou R indiquent la symétrie cubique, hexagonale ou rhomboédrique (trigonale) respectivement.

La grande variété de polytypes nécessite l'introduction de nomenclatures spécifiques. Nous allons présenter les plus courantes dans les paragraphes ci-dessous.

1.4.2.1 Notation ABC

1. Avec les bicouches : La description des polytypes avec la notation ABC consiste à donner la succession des couches A, B et C dans l'ordre dans lequel elles apparaissent lors de l'empilement compact au sein de la structure. Pour le placement de la première couche, les trois positions A, B et C sont possibles. Par contre, une fois que la première couche est placée et occupe par exemple les sites A, il n'y a plus que deux possibilités pour les couches situées immédiatement au-dessus ou en-dessous (B ou C). En effet, deux couches successives ne peuvent pas occuper les mêmes sites (A, B ou C) afin de préserver la compacité de la structure. Les deux séquences d'empilement périodiques les plus simples sont la structure zinc-blende

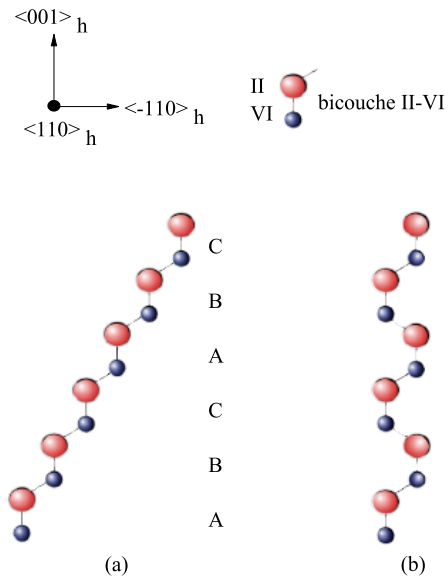


Figure 1.6 — Polytypes de base d'un composé II-VI : (a) structure zinc-blende (b) structure hexagonale compacte

de séquence $\dots ABCABC \dots$ et la structure wurtzite, $\dots ABAB \dots$. Ces deux polytypes de base sont représentés sur la figure 1.6

2. Avec les tétraèdres : Une variante de la notation ABC a été proposée par *Smith, Jepps* et *Page* [15]. Ils proposent comme unité de base des tétraèdres au lieu des bicouches. La figure 1.7 montre l'empilement de tétraèdres élémentaires. Cette figure met en évidence que lorsque nous considérons non plus une succession de bicouches, mais une succession de tétraèdres, la précision du site (A, B ou C) sur lequel est situé le tétraèdre n'est plus suffisante. En effet, étant donné la nature asymétrique du tétraèdre, le passage d'un site au suivant peut se faire par simple translation comme mentionné sur la figure 1.7 ou par translation et rotation de 180° du tétraèdre par rapport à la direction de l'empilement $([001]_h)$ comme sur la figure 1.6.

Afin de distinguer ces deux cas, *Jepps* et *Page* ont choisi d'assigner les lettres $\dots ABC \dots$ dans le cas où le passage d'un site au suivant s'effectue par translation simple, et de rajouter un prime à ces lettres quand le passage d'une couche à la suivante implique aussi une rotation du tétraèdre.

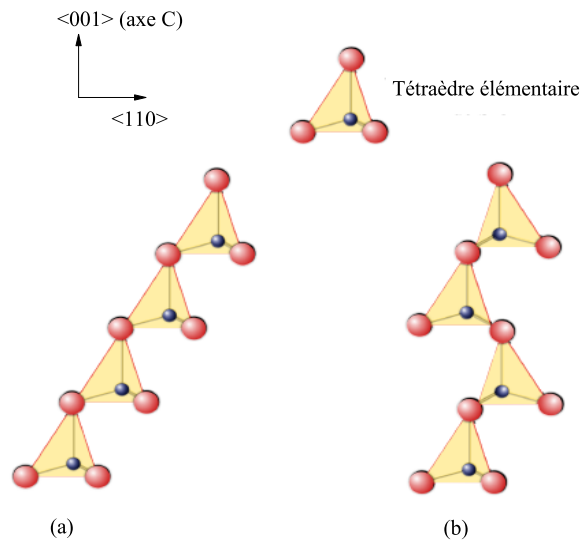


Figure 1.7 — Structures (a) cubique faces centrées (b) hexagonale compacte, en utilisant des tétraèdres.

Etant donné que chaque position atomique du cristal peut être indexée d'une lettre A, B ou C, la séquence ABC permet de donner une représentation assez complète de la structure du polytype. Cette notation présente cependant un manque d'information au niveau de la symétrie cristalline (cubique, hexagonale, rhomboédrique) du polytype. De plus, elle devient rapidement très conséquente pour les polytypes de grande période, et il devient nécessaire de trouver une écriture plus compacte pour décrire les structures des différents polytypes. Elle reste tout de même très importante car les autres notations qui vont être développées ci-dessous découlent de la notation ABC.

1.4.2.2 Notation de *Ramsdell*

La notation introduite par *Ramsdell* en 1947 [16] fait apparaître la symétrie cristalline dans la désignation des polytypes. Chaque polytype est désigné par la juxtaposition d'un nombre puis d'une lettre. Le nombre correspond à la période des couches répétées le long de la direction d'empilement et la lettre se réfère au réseau de Bravais de la structure (H pour hexagonal, C pour cubique et R pour rhomboédrique). Ainsi, le po-

lytype dont la séquence d'empilement est $\dots ABCACB \dots$ a une période de 6 couches et cristallise dans un réseau hexagonal, sa notation de *Ramsdell* sera donc 6H.

La notation de *Ramsdell* est compacte et permet d'avoir rapidement la périodicité et le réseau cristallin dans lequel le polytype cristallise. Néanmoins, elle ne permet pas d'avoir les positions relatives des couches, comme le permet la notation ABC. Nous avons donc une notation plus courte, mais nous perdons une information importante.

1.4.2.3 Notation de *Haag* et de *Zhdanov*

Häag [17] propose une notation permettant d'avoir les positions relatives des couches entre elles. Il décrit les séquences par une succession de signes "+" et "-". Lorsque le passage d'une couche à la suivante, correspond à l'un des mouvements suivants : A-B, B-C, C-A, il attribue un signe positif à la couche car le vecteur de translation correspondant a pour coordonnées $[\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0]$. Dans le cas d'une permutation des sites de type A-C, C-B, B-A d'une couche à la suivante, le vecteur de translation correspondant est $[\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0]$ ou encore $[-\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0]$, la couche aura donc un signe "-"

La notation de *Zhdanov* [17] condense la notation de *Häag*. Elle consiste à accoler les différents signes "+" et "-" pour toute la séquence du polytype et à les regrouper à l'aide de chiffres qui précisent le nombre de couches pendant lesquelles le signe est constant. Ainsi, par exemple, le polytype 6H de séquence $\dots ABCACB \dots$ aura pour notation de Haag : + + + - - - et sera réduite en (33) par *Zhdanov*.

1.4.2.4 Notation de *Jagodzinski*

À la fin des années 40 *Pauling*, *Jagodzinski* et *Wyckoff* [17] ont introduit une dénomination des polytypes en tenant compte de l'environnement local des couches. L'environnement local d'une couche est déterminé en tenant compte des couches voisines immédiates. Ainsi, une couche B dans une séquence $\dots ABC \dots$ a un environnement cubique (noté *k*), alors que la même couche B dans une séquence $\dots ABAB \dots$ a un environnement hexagonal (noté *h*). Ces symboles dérivent des polytypes de base hexagonaux de séquence ABABAB et cubique de séquence ABCABC. Dans un envi-

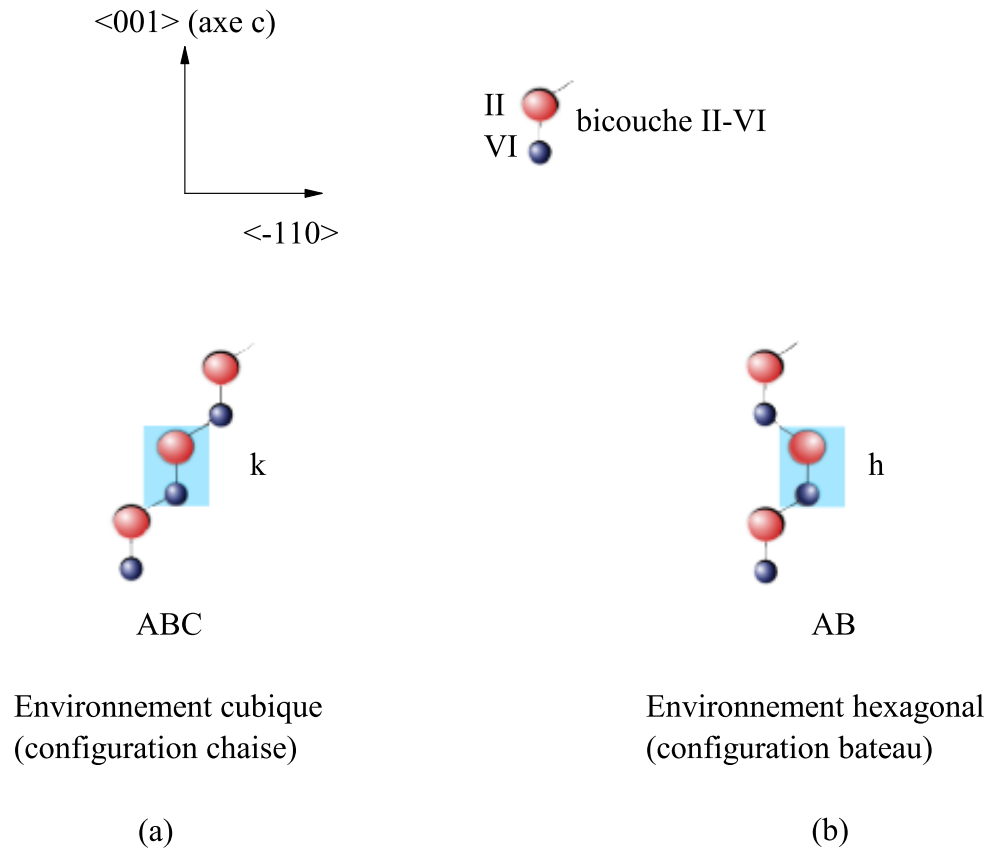


Figure 1.8 — Environnement cubique ou hexagonal de la couche B selon la position des premiers voisins.

ronnement cubique, la configuration de l'enchaînement est de type chaise, alors qu'elle est de type bateau dans l'environnement hexagonal [18]. Ceci est illustré sur la figure 1.8.

Cette notation permet d'obtenir rapidement le taux d'hexagonalité des polytypes. En effet, le polytype 3C aura pour notation une succession de "k" car toutes les couches ont un environnement cubique. Ce polytype est alors cubique à 100 % et a donc une hexagonalité nulle. À l'inverse le polytype 2H dont toutes les couches ont un environnement hexagonal ("h") a une hexagonalité de 100%. L'hexagonalité est obtenue en faisant le rapport suivant : $\frac{N_h}{(N_h+N_k)}$ ou N_h et N_k sont respectivement le nombre de "h" et de "k" dans la séquence du polytype.

1.5 Théories et origines du polytypisme

Dans cette partie, nous présenterons les principales théories du polytypisme. Elles peuvent être séparées en deux catégories : les théories cinétiques (de croissance) et les théories thermodynamiques (ou d'équilibre) [19]. En outre, le polytypisme de croissance dépend des paramètres expérimentaux, tels que la température, la vitesse de cristallisation, la présence d'impuretés et de l'écart à la stoechiométrie.

1.5.1 Théorie cinétique (de croissance)

Les théories cinétiques du polytypisme sont toutes des variantes de la théorie initialement proposée par *Frank* en 1951 qui suggère une croissance en spirale autour d'une dislocation vis. La présence d'une dislocation vis dans un cristal crée une marche atomique en surface qui favorise la croissance tout en s'affranchissant de la nucléation bidimensionnelle. L'avancée de cette marche autour de la dislocation vis génère une spirale. Au cours de ce processus, la période de la structure obtenue dépend de la valeur du vecteur de *Burgers* de la dislocation vis. Si le vecteur de glissement est un multiple du paramètre de maille, la structure initiale poursuit sa croissance, sinon un polytype de paramètre de maille différent égal à la hauteur de la marche, croît. Ainsi, la création de polytypes avec tous les paramètres de maille peut être envisagée selon la norme du vecteur de Burgers de la dislocation vis source de la croissance [17].

La théorie cinétique ne permet pas de prédire quel polytype va croître. À l'inverse, les théories basées sur des considérations thermodynamiques présentées ci-après, supposent que les polytypes sont des phases stables thermodynamiquement et que la structure la plus stable dépend des conditions externes (*température, pression...*).

1.5.2 Théorie thermodynamique (de l'équilibre)

1.5.2.1 Théorie de *Jagodzinski*

La théorie thermodynamique de *Jagodzinski* est basée sur une notion de désordre unidimensionnel au sein des polytypes. Le désordre est dû à la présence de fautes

d'empilement dans la structure. Dans les matériaux constitués par un empilement compact d'unités structurales identiques, chaque unité peut être empilée au-dessus d'une autre de deux façons, les deux étant presque équivalentes d'un point de vue énergétique. Ainsi, les liaisons entre les premiers et seconds voisins dans ces polytypes restent très semblables et donc les différents polytypes ont des différences d'énergie libre très faibles. Il s'ensuit que l'insertion de fautes d'empilement dans les structures nécessite très peu d'énergie et elle est donc facilitée.

Cette théorie permet d'expliquer aussi bien l'existence de polytypes de courtes et de longues périodes. Lorsque la période d'un polytype est courte, l'entropie de vibration reste suffisamment élevée pour permettre une répartition non aléatoire des défauts, la corrélation des fautes d'empilement est donc favorisée. Une augmentation de la période d'un polytype s'accompagne d'une diminution du terme d'entropie de vibration. Comme l'état plus ou moins ordonné d'une structure n'est lié qu'à l'entropie de vibration, cette théorie suppose que plus la période des polytypes est grande et plus la probabilité de fautes augmente et leur répartition devient de plus en plus aléatoire (moins de corrélation).

1.5.2.2 Modèle ANNNI

Le modèle d'interaction ANNNI (Axial next-nearest-neighbour *Ising* model) est également une approche thermodynamique du polytypisme qui prend en compte l'énergie d'interaction entre les unités élémentaires de la structure. Ce modèle a été initialement développé dans le cadre de l'étude de transition de phases magnétiques par *Elliott* [17] et a été adapté pour la première fois au polytypisme par *Smith* et al en 1984 [15]. Géométriquement, les structures des différents polytypes se distinguent par l'agencement de leurs couches le long de la direction $[001]_h$. Tous les polytypes peuvent être décrits selon l'arrangement de bicouches qui peuvent avoir un environnement cubique ou hexagonal [20]. Cette variation monodimensionnelle d'empilement suggère que la description des polytypes est possible en utilisant un modèle ANNNI dans lequel un spin est attribué à chaque bicouche selon la nature du vecteur de passage d'une bicouche à l'autre. Les couches dont la succession s'effectue selon la permutation

$A \rightarrow B$, $B \rightarrow C$, $C \rightarrow A$ auront un spin positif. Le vecteur de translation permettant de passer d'une couche à la suivante est alors $[\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0]$. A l'inverse, celles pour lesquelles les couches se succèdent selon la permutation inverse ($A \rightarrow C$, $B \rightarrow A$, $C \rightarrow B$) seront désignées par un spin négatif, et le passage d'une couche à la suivante implique le vecteur $-\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0]$. Ainsi, par exemple le polytype 6H de séquence $\cdots ABCACB \cdots$ sera représenté par la séquence de spins suivante : $+ + + - - -$. Les spins consécutifs de mêmes signes forment des bandes, pour le 6H la séquence comprend deux bandes de trois spins notée $\langle 3 \rangle$. Remarquons, l'analogie de cette structure en bandes avec la notation de *Zhdanov* présentée dans la partie sur la nomenclature des différents polytypes [21].

L'énergie totale d'un polytype E contenant N couches peut alors être décrite par les interactions entre les bicouches représentées par un *Hamiltonien* de la forme :

$$NE = NE_0 - \sum_{i,n} J_n \sigma_i \sigma_{i+n} \quad (1.2)$$

dans lequel, E_0 est l'énergie du cristal sans interaction entre les couches, les J_n sont les énergies d'interaction entre les $n^{\text{ièmes}}$ voisins et les valeurs des σ_i sont les valeurs des pseudo-spins [22].

La structure la plus stable, est celle pour laquelle l'énergie totale est minimisée, c'est à dire celle pour laquelle la somme $\sum_{i,n} J_n \sigma_i \sigma_{i+n}$ est maximale. Cela implique que les signes de J_n et du produit $\sigma_i \sigma_{i+n}$ soient les mêmes.

On se contente de considérer l'interaction entre trois bicouche voisines ($J=1, 2, 3$), on trouve à partir de l'équation 1.2 :

$$\begin{cases} \Delta E(2H) = 2J_1 + 2J_3 \\ \Delta E(4H) = J_1 + 2J_2 + J_3 \\ \Delta E(6H) = \frac{2}{3}J_1 + \frac{4}{3}J_2 + 2J_3 \end{cases} \quad (1.3)$$

L'énergie de formation des défauts d'empilement dans les polytypes zinc-blende est une information importante qui peut être extraite du modèle ANNNI. Les défauts d'empilement intrinsèques (ISF) représentent la suppression d'une bicouche d'une séquence

d'empilement infinie [23]. On parle de défaut d'empilement extrinseque (ESF) après l'ajout d'une double couche au séquence d'empilement. La translation de défaut d'empilement (TSF) est définie par la symetrie de réflexion par rapport au plan entre bicouches [18].

L'énergie de formation E_f de défaut d'empilement par deux cellules élémentaires perpendiculaire à la direction d'empilement, et donnée par [24] :

$$\begin{cases} \Delta E_f(ISF) = 4J_1 + 4J_2 + 4J_3 \\ \Delta E_f(ESF) = 4J_1 + 8J_2 + 8J_3 \\ \Delta E_f(TSF) = 2J_1 + 4J_2 + 6J_3 \end{cases} \quad (1.4)$$

1.6 Intérêts et applications

Jusqu'à présent, les applications des matériaux semiconducteurs II-VI se focalisent principalement sur les detecteurs des radiations dans la région proche infrarouge, ce qui est particulièrement intéressant, puisque la grande partie des émissions de radiation thermiques est dans cette région pour un large intervalle de temperature. Un semiconducteurs de cette classe de matériaux, est le CdS, qui possède de bonne propriétés photoélectriques.

Les matériaux II-VI luminescent tous dans le visible (à l'exception des semi-métaux HgSe et HgTe et ce à cause de l'atome lourd de mercure, $Z = 80$) : du rouge avec le CdTe à l'infrarouge grâce à l'incorporation de mercure (en se servant du fait que le CdTe et le HgTe aient quasiment le même paramètre de maille, respectivement de 6,480 Å et de 6,460 Å). C'est en particulier dans l'infrarouge que les tellures ont trouvé leur principales applications (· · · militaire). Quant au visible, les récentes diodes électroluminescentes LED vertes à base de ZnTe [25, 26] et les diodes lasers jaune-vertes à base de ZnSe [27] conquièrent un marché encore vierge puisqu'au contraire du rouge et du bleu il n'existe pas encore de diodes lasers commercialisées dans la gamme des 550 ~ 590nm.

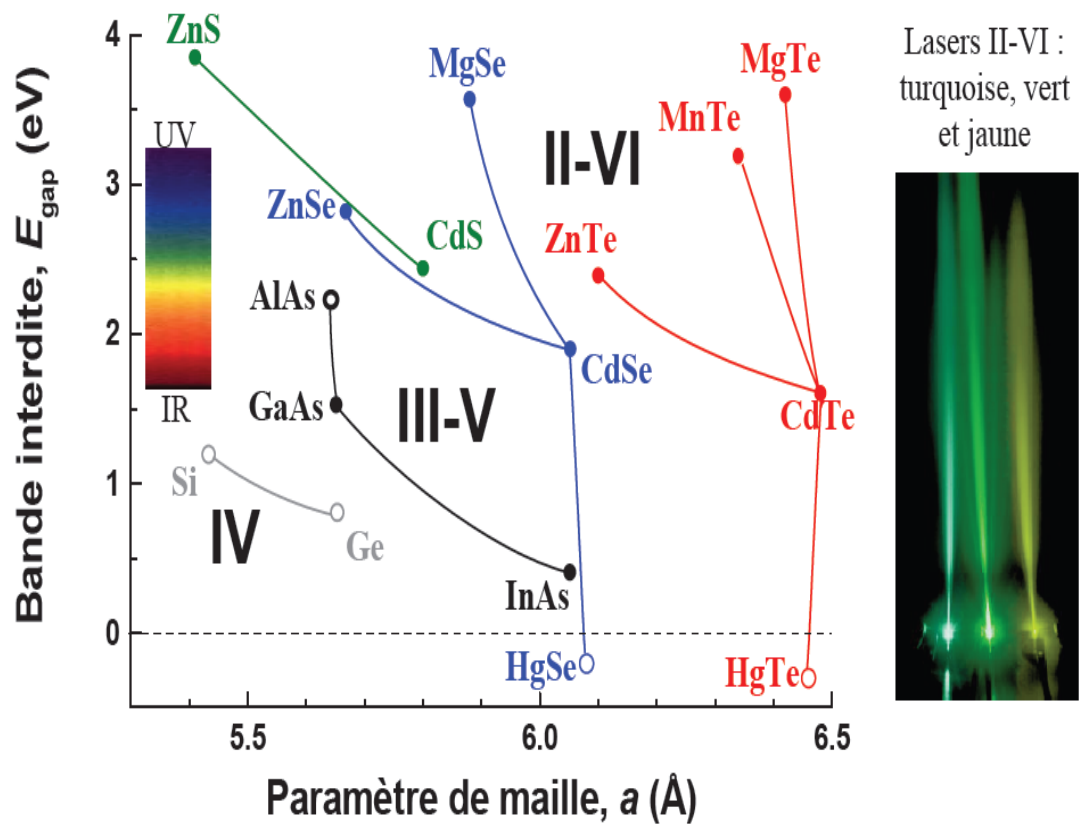


Figure 1.9 — Énergie de bande interdite à 4 K en fonction du paramètre de maille cubique (les matériaux à gaps directs sont reportés en symboles pleins, les indirects en creux). L'image du laser est tirée de la référence [27]

Théorie de la Fonctionnelle de Densité

Quelques heures de calcul peuvent souvent permettre d'économiser
quelques minutes de réflexion.

– *Citation : Frédéric Lançon* –

2.1 Théorie de la Fonctionnelle de Densité

2.1.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons la théorie de la fonctionnel de densité, théorie de base des calculs de premier principe. Nous citerons ensuite les méthodes d'approximation utilisées : l'approximation de la densité locale polarisée en spin LSDA et l'approximation du gradient généralisé GGA. On passera ensuite aux méthodes du premier principe avec les différentes améliorations apportées à la méthode APW et on finira par une présentation de la méthode du pseudopotentiel de type ab-initio.

2.1.2 L'équation de base

La DFT est définie comme une théorie exacte, qui permet de déterminer l'état fondamental d'un système à N électrons. Cela revient à la détermination de la fonction

d'onde $\Psi(r_1, \dots, r_N)$ ou r_i représente la position de chaque électron i . la fonction d'onde $\Psi(r_1, \dots, r_N)$ est la solution de l'équation de Schrödinger électronique :

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Ou \hat{H} est l'Hamiltonien du system d'électrons (masse m_e et charge e) en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, E est l'énergie électronique et Ψ la fonction d'onde. L'Hamiltonien est donné par :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (2.2)$$

L'indice en majuscule se réfère aux atomes du coeur et en minuscule pour les électrons. Z indique la masse atomique et e la charge d'électron. Le premier terme correspond à l'énergie cinétique des électrons, le second terme à l'interaction de *Coulomb* entre les électrons et les noyaux, le troisième à l'interaction de *Coulomb* entre les électrons, et le quatrième à l'énergie cinétique des noyaux, le dernier terme à l'interaction Coulombienne entre les noyaux. L'unité atomique est utilisée, on a donc : $\hbar=e=m_e=1$.

On peut simplifier l'Hamiltonien en prenant en considération que pour les atomes légers (atome d'hydrogène), la masse du noyau est 1800 fois plus grande que celle d'un électron, pour le carbon par exemple, ce rapport est de 20000. Cependant on peut considérer que les électrons sont en mouvement dans le champ créé par les noyaux. C'est l'approximation de *Born-Oppenheimer* [28]. Cela signifie que le quatrième terme de l'Hamiltonien écrit précédemment (l'énergie cinétique du noyau) peut être négligé et que le cinquième terme (interaction Coulombienne noyau-noyau) est juste une constante classique qui peut être dénoté E_{II} .

L'Hamiltonien devient donc :

$$\widehat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2}_{\widehat{T}} + \underbrace{\sum_{i,I} \frac{Z_I}{r_{i,I}}}_{\widehat{V}_{ext}(r)} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}}_{\widehat{V}_{int}} + E_{II} \quad (2.3)$$

Dans cette expression, \widehat{T} représente l'énergie cinétique, \widehat{V}_{ext} est le potentiel externe d'interaction Coulombienne entre les électrons et les noyaux et \widehat{V}_{int} est le potentiel intérieur d'interaction Coulombienne entre les électrons

il faut donc résoudre l'équation aux valeurs propres :

$$H(x_1, x_2, \dots, x_{N_e}) \Psi(x_1, x_2, \dots, x_{N_e}) = E \Psi(x_1, x_2, \dots, x_{N_e}) \quad (2.4)$$

Où les variables x_i désignent à la fois les variables d'espace r_i , et les variables de spin s_i .

Il est impossible de résoudre cette équation de façon exacte, sachant que le nombre d'électron N_e dans un solide est de l'ordre du nombre d'*Avogadro* $N_a=10^{23}$, d'où la substitution de l'inconnue du problème $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{N_e})$, par la variable de la densité électronique $\rho(x)$ définit par :

$$\rho(x) = N_e \sum_{S_i \neq S_1} \int dr_2 \cdots \int dr_{N_e} |\Psi^*(x, x_2, \dots, x_{N_e}) \Psi(x, x_2, \dots, x_{N_e})| \quad (2.5)$$

L'intégration se fait sur toutes les variables d'espace sauf une et sur toutes les variables de spin. On passera d'une inconnue à $3N_e$ variables, à une inconnue à 3 variables (si on néglige le spin). Cette substitution est l'énoncé du théorème de *Hohenberg* et *Kohn* [29]

2.1.3 Théorème de *Hohenberg-Kohn*

2.1.3.1 Le premier théorème de *Hohenberg-Kohn*

Le premier théorème de *Hohenberg-Kohn* (1964) stipule que [29] :

La densité électronique $\rho(r)$ du système dans son état fondamental non dégénéré, détermine de manière unique le potentiel externe $V_{ext}(r)$.

Le terme unique veut dire unique à une constante additive près, en effet la fonction d'onde de l'état fondamental du système, et par conséquent la densité de charge n'est pas modifiée si une constante est ajoutée au potentiel externe [30]. D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde ; la variable de base est désormais la densité électronique.

La démonstration de ce théorème est donnée en deux étapes [31] :

Premièrement, on démontre que deux potentiel $V_{ext}^1(r)$ et $V_{ext}^2(r)$, diffèrent l'un de l'autre par plus d'une constante additive, nous conduit à deux fonctions d'onde différentes.

Si on suppose que les deux potentiels nous conduisent à la même fonction d'onde. On peut écrire donc l'équation de *Schrödinger* pour les deux Hamiltoniens :

$$(\hat{T} + \hat{V}_{int} + V_{ext}^1)\Psi = E_1\Psi \quad (2.6)$$

$$(\hat{T} + \hat{V}_{int} + V_{ext}^2)\Psi = E_2\Psi \quad (2.7)$$

$$\Rightarrow (V_{ext}^1 - V_{ext}^2 + \Delta E)\Psi = 0 \quad (2.8)$$

La dernière équation (2.8) est possible si $V_{ext}^1 - V_{ext}^2 = -\Delta E$, se qui correspond à un faible changement du potentiel, cela est en contradiction avec notre première supposition. Cependant, la fonction d'onde doit être différente. En deuxième lieu, si on suppose deux potentiels $V_{ext}^1(r)$ et $V_{ext}^2(r)$, qui diffèrent l'un de l'autre par plus d'une constante additive, et qui nous conduisent à la même densité d'état fondamental $\rho_0(r)$. Chaque potentiel extérieur nous conduit à un *Hamiltonien* et une fonction d'onde différente.

$$V_{ext}^1 \rightarrow H^1 \rightarrow \Psi^1$$

$$V_{ext}^2 \rightarrow H^2 \rightarrow \Psi^2$$

l'énergie est donc donnée par :

$$E^1 = \langle \Psi^1 | H^1 | \Psi^1 \rangle < \langle \Psi^2 | H^1 | \Psi^2 \rangle \quad (2.9)$$

En suivant le principe variationnel de la mécanique quantique :

$$E^1 = \langle \Psi^2 | H^2 | \Psi^2 \rangle + \langle \Psi^2 | H^1 - H^2 | \Psi^2 \rangle \quad (2.10)$$

$$E^1 < E^2 + \int d^3r (V_{ext}^1(r) - V_{ext}^2(r)) \rho_0(r) \quad (2.11)$$

Par analogie, on obtient à partir du deuxième *Hamiltonien* :

$$E^2 < E^1 + \int d^3r (V_{ext}^2(r) - V_{ext}^1(r)) \rho_0(r) \quad (2.12)$$

La sommation des deux équations (2.11) et (2.12) nous conduit à la contradiction suivante :

$$E^1 + E^2 < E^2 + E^1,$$

On peut donc conclure que le potentiel extérieur est déterminé de façon unique par la densité et que cette dernière détermine aussi l'*Hamiltonien* H et sa fonction d'onde correspondante. Le schéma suivant illustre cette conclusion :

$$\begin{array}{ccc} \rho_0(r) & \xrightarrow{HK} & V_{ext}(r) \\ \uparrow & & \downarrow \\ \Psi_0(r) & \Leftarrow & \Psi_i(r) \end{array}$$

Le symbole *HK* indique l'application du premier théorème de *Hohenberg* et *Kohn*.

2.1.3.2 Deuxième théorème de *Hohenberg-Kohn*

La fonctionnelle universelle de l'énergie $E[\rho]$ peut être définie par le terme de densité $\rho(r)$, elle est valable pour n'importe quel potentiel extérieur $V_{ext}(r)$. L'état

fondamental exacte pour le système est le minimum globale pour cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle est la densité d'état fondamentale exacte $\rho_0(r)$ [29].

En fixant à une valeur près le potentiel (ex : en ajoutant une condition comme le potentiel doit tendre vers zéro à l'infini), l'énergie électronique peut être considérée comme une fonctionnelle de la densité, puisque tous les termes sont déterminés en ayant la densité. Ainsi on a :

$$E_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{int}[\rho] + \int d^3r V_{ext}\rho(r) + E_{II} \quad (2.13)$$

Les deux premiers termes sont universels, comme ils contiennent toujours l'énergie interne (énergie cinétique et d'interaction), qui est fonctionnelle toujours de la densité. Cette fonctionnelle universelle est appelée F_{HK} . Si on suppose qu'on a un système avec une densité $\rho^1(r)$ et une fonction d'onde d'état fondamental, correspondant à un potentiel extérieur $V^1(r)$. L'énergie de *Hohenberg et Kohn* devient :

$$E_{HK} = E^1 = \langle \hat{\Psi}^1 | \hat{H}^1 | \hat{\Psi}^1 \rangle \quad (2.14)$$

Si on considère une densité différente $\rho^2(r)$, cela correspondra à une fonction d'onde différente Ψ^2 .

A partir des propriétés de l'état fondamental il suit que cette densité conduit à une énergie plus élevée.

$$E^1 = \langle \Psi^1 | \hat{H}^1 | \Psi^1 \rangle < \langle \Psi^2 | \hat{H}^1 | \Psi^2 \rangle = E^2 \quad (2.15)$$

Cela démontre le second théorème de *Hohenberg et Kohn*.

Remarque : Pour des systèmes polarisés en spin, E et les propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin down et spin up : $E \equiv E[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$

Les théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* ont déplacé le problème de la résolution de l'équation de *Schrödinger* multiélectronique (2.3). Car la DFT énonce que tout le problème réside dans la formulation de la fonctionnelle $F[\rho]$, puisqu'on connaît sa forme, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. En particulier, il n'y a pas d'expression analytique pour $T[\rho]$, la fonctionnelle de la densité de l'énergie cinétique du système des N électrons en interaction.

2.1.4 L'approche de *Kohn* et *Sham*

On a maintenant une méthode formelle pour trouver l'énergie de l'état fondamental du système initial. Malheureusement on doit résoudre un problème d'interaction à plusieurs corps. Une approche a été proposée par *W. Kohn* et *L. Sham* [32] en 1965 pour résoudre ce problème en passant par un problème auxiliaire d'électrons qui n'interagissent pas entre eux. Le système à plusieurs corps en interaction va être donc transformé en un système non interagissant, tout en ayant la même densité. La fonctionnelle de l'énergie cinétique de ce système est définie par :

$$T_S[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle \quad (2.16)$$

On définit la fonctionnelle de densité d'échange-corrélation par :

$$E_{xc}[\rho] = F[\rho] - T_S[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (2.17)$$

Où le dernier terme représente l'énergie de Hartree (E_H), qui est la contribution classique de *Coulomb* à l'énergie du système interagissant avec lui-même. La fonctionnelle d'échange et de corrélation reste inconnue.

La fonctionnelle d'énergie originale réécrite en utilisant la définition de la fonctionnelle d'échange et corrélation (2.17), appelée énergie de *Kohn-Sham* est donnée par :

$$E_{KS}[\rho] = T_S[\rho] + \int dr V_{ext}(r)\rho(r) + E_H[\rho] + E_{II} + E_{xc}[\rho] \quad (2.18)$$

Cette énergie doit être minimisée sous contrainte du nombre total d'électrons. Cette contrainte est introduite en utilisant le multiplicateur de *Lagrange* λ . On aura l'expression suivante :

$$0 = \delta \left(E_{KS}[\rho] - \lambda \int dr \rho(r) - N \right) \quad (2.19)$$

$$= \int dr \left(\frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho(r)} + V_{ext}(r) + \int dr_1 \frac{\rho(r)}{|r_1 - r|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} - \lambda \right) \delta \rho(r) \quad (2.20)$$

En d'autre terme, si un système d'électrons non interagissant en mouvement dans un potentiel de *Kohn-Sham* V_{KS} , ayant la même densité et le même nombre d'électrons N , est minimisé, on aura :

$$0 = \int dr \left(\frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho(r)} + V_{KS} - \lambda \right) \delta \rho(r) \quad (2.21)$$

En comparant ces équations (2.20) et (2.21), on peut extraire une expression du potentiel *Kohn-Sham* :

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + \int dr_1 \frac{\rho(r)}{|r_1 - r|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} = V_{ext}(r) + \int dr_1 \frac{\rho(r)}{|r_1 - r|} + v_{xc}(r) \quad (2.22)$$

On a donc simplifié notre problème de résolution en un système d'électrons non interagissants, en mouvement dans un potentiel de *Kohn-Sham*. Pour ce système l'équation de *Schrödinger* s'écrit :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r) \right) \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i \quad (2.23)$$

La solution de cette équation nous permet d'obtenir les vecteurs propres Ψ_i et les valeurs propres ε_i . Les vecteurs propres sont utilisés pour construire la densité :

$$\rho(r) = \sum_i \Psi_i^* \Psi_i \quad (2.24)$$

Un problème se pose dans cette équation pour calculer le potentiel V_{KS} , on a besoin d'avoir la densité, cette dernière peut être obtenue en résolvant l'équation (2.24). Donc on a besoin de résoudre cette équation par un calcul auto-coherent (self-consistant). On part d'une densité $\rho(r)$ initiale, on calcul le potentiel de *Kohn-Sham* V_{KS} , on l'injecte dans l'équation (2.23) pour obtenir les valeurs propres Ψ_i , qui seront réutilisées pour calculer une nouvelle densité. On procède ainsi par itérations successives jusqu'à ce que la densité n'évolue plus (ou évolue de façon très faible) d'une itération à l'autre. En pratique on veille à ce que l'énergie totale ne varie plus à un seuil de tolérance près et on appelle ceci atteindre l'auto cohérence.

Le schéma suivant représente l'importance des équations *Kohn-Sham* :

$$\begin{array}{ccccccc} V_{ext} & \xleftarrow{HK} & \rho_0(r) & \xleftrightarrow{KS} & \rho(r) & \xrightarrow{HK_0} & V_{KS}(r) \\ \downarrow & & \uparrow & & \uparrow & & \downarrow \\ \Psi_i(r) & \Rightarrow & \Psi_0(r) & & \Psi_{i=1, N_e} & \Leftarrow & \Psi_i(r) \end{array}$$

Le coté gauche de se schéma représente la fonction d'onde à plusieurs électrons, d'où l'application du premier théorème de *Hohenberg* et *Kohn*. Le coté droit se rapporte au système non interagissant choisi de telle façon à avoir la même densité d'état fondamental d'un système en interaction. HK_0 est le resultat de l'application du premier théorème de *Hohenberg* et *Kohn* sur un système sans interaction. On aura donc à faire à un problème de minimisation :

$$E_{KS}\{\Psi_i\} = \min_{\Psi_i} \sum_i \langle \Psi_i | \hat{T} + \hat{V}_{ext} | \Psi_i \rangle + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.25)$$

La DFT est une théorie exacte dans la mesure où la densité qui minimise l'énergie totale (2.18) est aussi la densité du système de N électrons en interaction [33]. Mais bien qu'exacte, à ce stade cette théorie est inutile car on ne sait pas exprimer le potentiel d'échange et de corrélation qui apparaît dans l'équation (2.22) sous la forme :

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.26)$$

2.2 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

Pour pouvoir appliquer la DFT, il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et de corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange et la corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que des fonctionnelles standards, qui ont déjà été largement utilisées.

2.2.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Exprimée au début des années 80 [34], c'est l'approximation la plus simple et la plus répandue pour calculer le terme d'échange et de corrélation. Elle a pour hypothèse que la densité fluctue assez lentement. On remplace donc le potentiel d'échange et de corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons est pris de la même densité que la densité au point calculé. L'énergie d'échange-corrélation totale E_{xc} et donnée par la somme des contributions de chaque point de l'espace, on suppose que la contribution de chaque point dépend de la densité de ce point particulier, indépendamment des autres points.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (2.27)$$

Où $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ représente l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz homogène d'électrons, de densité ρ . Le potentiel d'échange et de corrélation (2.26) correspondant devient :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad (2.28)$$

Les équations de *Kohn-Sham* s'écrivent alors :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(r) + \int dr_1 \frac{\rho(r)}{|r_1 - r|} + V_{xc}^{LDA}(r) \right) \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (2.29)$$

L'énergie d'échange et de corrélation locale $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ de l'équation (2.27) peut ensuite être décomposée en deux termes correspondant respectivement à l'énergie d'échange locale et l'énergie de corrélation locale.

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (2.30)$$

L'énergie d'échange par électron dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle formulée par Dirac (voir modèle de *Thomas-Fermi-Dirac*) [35] :

$$\varepsilon_x[r_S] = -\frac{3}{4\pi r_S} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{\frac{1}{3}} (\text{en Hartree}) \quad (2.31)$$

avec $r_S = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{a_0}$; a_0 est le rayon de *Bohr* et ρ la densité du gaz d'électrons homogène (1 Hartree= 27.211 eV).

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs numériques pour des gaz d'électrons homogènes ont été obtenues grâce à des simulations de type Monte-Carlo. Pour les calculs LDA, nous utiliserons l'équation analytique proposée par *Pedrew* et *Wang* [36] qui réalise l'interpolation des simulations Monte-Carlo de *Cerperly* et *Alder* [34], D'autres formes paramétrisées de $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho)$ sont disponibles dans la littérature, comme par exemple celles de *Vosko*, *Wilk* et *Nusair* [37] ou de *Perdew* et *Zunger* [38]. Toutes ces fonctionnelles conduisent généralement à des résultats similaires.

Cette approximation peut être étendue pour traiter des matériaux magnétiques (appelé LSDA, ou S désigne le spin électronique), en tenant compte de la polarisation des spins du matériau. Pour cela, la densité d'électron est divisée en deux parties : une pour les spins majoritaires d'électrons et l'autre pour les spins minoritaires d'électrons.

Ces deux densités sont traitées comme deux calculs LDA séparés. La densité totale est donnée par la somme :

$$\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) \quad (2.32)$$

Où ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} sont la densité d'état des spins majoritaires et minoritaires respectivement.

Le moment magnétique μ est donné par :

$$\mu = \rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow} \quad (2.33)$$

La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle présente certains désavantages, comme une sous-estimation systématique des réactions chimiques énergétiques (réaction de chaleur, énergie d'activation) [39], ou de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [40, 41]. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2%), mais peut devenir importante quand des liaisons de types *Van der Waals* rentrent en jeu [42]. Aussi, les énergies de vibrations, les spectres de phonons et d'autres propriétés sont prédites correctement, ou par une certaine erreur [31].

2.2.2 Approximation du gradient généralisée (GGA)

Dans l'approximation LDA, on utilise le résultat de la densité en un point r . Mais réellement la densité varie dans l'espace. Une amélioration logique de cette approximation doit inclure en plus une information sur l'estimation du changement dans cette fonctionnelle par l'ajout d'un terme de gradient de la densité. Cette approche est appelée approximation du gradient généralisé (GGA). La fonctionnelle d'échange et de corrélation s'exprime alors à partir d'une fonction f_{xc} qui dépend de la densité, et du gradient de la densité en r :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r \rho(r) f_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r)) \quad (2.34)$$

$f_{xc}((\rho(r), \nabla\rho(r)))$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

Plusieurs formes de la GGA existent, et peuvent être divisés en deux groupes : ceux qui sont construits à partir de contraintes physiques est contiennent un seul paramètre ajustable qui a été optimisé (ex. la forme PBE la plus utilisée [43]) et ceux qui utilisent des paramètres ajustés à des données expérimentals (ex. les fonctionnelle BELYP [44, 45]).

Il faut cependant noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

2.3 Les méthodes du premier principe

Dans le but de prédire les propriétés électroniques des matériaux, diverses méthodes ont été employées en allant des méthodes classiques aux approches de la mécanique quantique. Ainsi plusieurs méthodes de calcul ont vu le jour, à savoir : Les méthodes empiriques, Les méthodes semi-empiriques et les méthodes de premier principe ou *ab-initio*. Ces dernières demandent beaucoup de temps de calcul, mais leurs avantages c'est qu'ils ne nécessitent aucune donnée expérimentale dans les calculs.

En vue de décrire correctement les fonctions d'ondes de l'électron du système étudié, il est nécessaire de choisir un ensemble approprié de fonctions de base simples avec lesquelles on peut écrire un développement de série de fonctions d'ondes électroniques. Il y a plusieurs approches concernant le choix de base des fonctions d'ondes, en allant de la méthode LMTO (Linear Muffin-tin Type Orbital), PW/PP (Plane Waves / PseudoPotential) et la méthode FP-LAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Waves). Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la représentation du potentiel et des orbitales mono électroniques de *Kohn Sham*.

2.3.1 La méthode APW

Dans cette méthode, on représente le potentiel dans la forme appelée *Muffin-Tin* (MT). En 1937, *Slater* [46] a considéré le cristal comme un ensemble de régions atomiques séparées par des espaces vides (régions interstitielles). (Voire figure 2.1). La fonction d'onde des électrons est utilisée suivant différentes bases dans ces deux régions : la fonction d'onde des électrons change rapidement si elle est proche des noyaux atomique. Une fonction radiale est utilisée comme solution de l'équation radiale de *Schrödinger* à l'intérieur de la sphère, tandis que dans la région interstitielle les électrons sont quasi libres, et la fonction d'onde électronique peut être représentée par des ondes planes. Les fonctions de base auront la forme suivante :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \exp(i[k + K]r), & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm}^\alpha u_{lm}^\alpha(r, E) Y_{lm}(r), & r \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.35)$$

Dans l'équation si dessus, φ représente la fonction d'onde, Ω et le volume de la cellule, r est la position à l'intérieur de la sphère α , k est le vecteur d'onde la zone de Brillouin et u_{lm} est la solution numérique de l'équation de *Schrödinger* à l'énergie E . Les orbitales $\Psi_i(r)$ de *Kohn Sham* sont exprimées en fonction des APWs $\varphi(r)$. C_G et A_{lm} sont les coefficients d'expansions, E_l est un paramètre et V est la composante sphérique du potentiel.

U_l est la solution régulière de l'équation :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_{lm}(r) = 0 \quad (2.36)$$

Cette équation définit la fonction radiale orthogonale à n'importe quel état propre du même *Hamiltonien* et qui disparaîtra à la frontière des sphères. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 u_2}{dr^2} \quad (2.37)$$

Ou u_1 et u_2 sont les solutions radiales aux différentes énergies E_1 et E_2 respectivement.

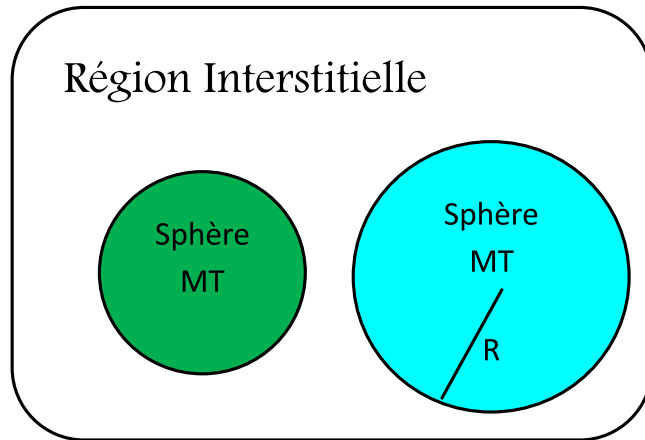


Figure 2.1 — Représentation du Potentiel Muffin-Tin

Slater a utilisé ces fonctions en notant que les ondes planes sont solutions de l'équation de *Schrödinger* dans un potentiel constant et les fonctions radiales sont les solutions dans un potentiel sphérique. Cette approximation du potentiel est appelé *Muffin-Tin* (MT).

Puisqu'il est toujours nécessaire que les représentations définies dans les expressions (2.35) soient continues sur les limites des sphères, une condition doit être imposée. Ainsi, dans la méthode APW cela doit être fait en définissant les u_{lm} en termes des C_G dans l'expansion des harmoniques sphériques d'ondes planes.

$$u_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} u_l(R)} \sum_G C_G J_l(|k + g|) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{G}) \quad (2.38)$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère de rayon R . Les u_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et le paramètre d'énergie E_l , qui sont les coefficients variationnels dans la méthode APW. Les ondes planes augmentées sont les fonctions individuelles marquées par G .

Un schéma plus flexible et exacte de calcul de la structure de bande est donné par la méthode LAPW où les fonctions de bases et leurs dérivées sont continues et assorties avec les fonctions radiales à une valeur fixe de E_l .

2.3.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Plusieurs progrès ont été effectués afin de résoudre la dépendance en énergie des bases établis mais la plus concrète est le schéma de linéarisation introduit par Andersen [47], où il conçoit une linéarisation de la méthode APW. Dans la méthode LAPW la dépendance en énergie de chaque fonction d'onde radiale à l'intérieur des sphères atomiques est linéarisée en prenant une combinaison linéaire des fonctions radiales u et de leurs dérivées \dot{u} par rapport à l'énergie.

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [a_{lm}^\alpha u_{lm}(r) + b_{lm}^\alpha \dot{u}_{lm}(r)] Y_{lm}(r), & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G \exp(i[k + G]r), & r > R_\alpha \end{cases} \quad (2.39)$$

Où les coefficients b_{lm} sont des coefficients pour la dérivée de l'énergie et sont de même nature que les coefficients a_{lm} .

Les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $u_l(r) Y_{lm}(r)$ et leur dérivées d'énergies ($\dot{u}_l(r) Y_{lm}(r)$ et $\dot{u}_l(r) Y_{lm}(r)$ sont des fonctions augmentées). La fonction u_l à la même définition établit dans la méthode APW (2.36) et la dérivée de l'énergie satisfait à l'équation suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{u}_{lm}(r) = r u_{lm}(r) \quad (2.40)$$

Maintenant le paramètre E_l n'est pas exigé pour les valeurs propres de *Kohn-Sham* mais est fixé au lieu d'une valeur prévue. Par conséquent les ondes planes augmentées linéarisées (LAPW's) ont une liberté plus variationnelle que dans la méthode APW.

Les fonctions (LAPWs) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles, ou ils sont assortis avec les fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères, avec l'exigence que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues aux frontières. Dans cette méthode, il n'y a pas de forme d'approximation faite et par conséquent une telle procédure est appelée *full-potential* LAPW (FP-LAPW). L'approximation *Muffin-Tin* la plus ancienne correspond à retenir les deux composantes l et m de l'équation (2.40) nulle ($l = m = 0$). Une moyenne sphérique à l'intérieur des

sphères et un volume moyen dans les régions interstitielles sont pris.

A l'intérieur des sphères atomiques une combinaison linéaire de fonctions radiale d'harmonique sphérique, $Y_{lm}(r)$, est utilisée. La combinaison linéaire de $u_l(r)$ et de $\dot{u}_l(r)$ constitue ce qu'on appelle la "linéarisation" des fonctions radiales. $u_l(r)$ et $\dot{u}_l(r)$ sont obtenues par intégration numérique de l'équation radiale de *Schrödinger* sur une maille à l'intérieur de chaque sphère.

Ces fonctions LAPWs ont plus de liberté variationnelle à l'intérieur des sphères que pour les APWs. Cette grande flexibilité est due à la présence des deux fonctions radiales à la place d'une seule, le potentiel non sphérique à l'intérieur des sphères peut être traité sans difficulté. Mais cependant, il y a un prix à payer pour cela : les fonctions de base doivent avoir des dérivées continues et par conséquent des limites d'ondes planes sont exigées pour réaliser un niveau donné de convergence. Ces conditions sont plus concrètes pour les états localisés. Autrement, le problème d'asymptote trouvé dans la méthode APW est maintenant surmonté par la présence des valeurs non nulles de $u_{lm}(R)$.

Les solutions des équations *Kohn-Sham* sont étendues dans des bases combinées en accordance avec la méthode de variation linéaire :

$$\Psi_k = \sum_n c_n \varphi_{kn} \quad (2.41)$$

et les coefficients c_n sont déterminés par le principe variationnel de *Rayleigh-Ritz* [48]. La convergence de ces bases est contrôlée par le paramètre *cut-off* $R_{mt} \times K_{max}$, où R_{mt} représente le plus petit rayon de sphère atomique et K_{max} , et la plus grande valeur du vecteur Kn de (2.41).

2.3.3 La nouvelle linéarisation (APW+lo)

Actuellement, une approche alternative a été proposée par *Sjösted* et al [49], appelé APW+lo (orbitale local). L'augmentation est similaire à celle dans le schéma APW mais chaque fonction d'onde radiale est calculée pour une énergie de linéarisation fixe, pour éviter le problème non linéaire des valeurs d'énergie qui complique la méthode

APW. Cette condition de continuité peut être exigée et les fonctions de bases peuvent contenir des coupures aux limites de sphère. La perte de liberté variationnelle des fonctions d'onde radiales peut être reprise par l'ajout d'un autre type d'orbitale locale contenant les terme u et \dot{u} .

$$\varphi(r) = \begin{cases} \left[a_{lm}^{\alpha,lo} u_{lm}^{\alpha}(r) + b_{lm}^{\alpha,lo} \dot{u}(r) \right] Y_{lm}(r), & r < R_{\alpha} \\ 0, & r \in I \end{cases} \quad (2.42)$$

Les orbitales locales sont évaluées aux mêmes énergies fixes aussi bien qu'aux APWs correspondant. Les deux coefficients sont déterminés par normalisation et à condition que les orbitals locaux soient nuls aux limites des sphères. Dans cette version, \dot{u} est indépendant des PWs. Récemment il a été démontré que ce nouveau schéma peut atteindre la même exactitude que la méthode LAPW mais converge rapidement en terme de nombre des PWs [50].

2.3.4 La Méthode des orbitales locales à potentiel total (FP-L/APW+lo)

L'approximation *muffin-tin* a été utilisée fréquemment en 1970 ou elle a donné des résultats raisonnables pour les systèmes métalliques. Cependant, pour les solides à liaison covalente, l'approximation *muffin-tin* est une approximation faible qui conduit à de grands désaccord avec l'expérience. Alors dans chaque cas, un traitement du potentiel total est nécessaire. Dans la méthode FP-LAPW, le potentiel et la densité de charge sont développés en :

- Des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique.
- Des séries de Fourier dans la région interstitielle

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r), & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V \exp(iKr), & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (2.43)$$

Le choix du rayon de la sphère n'est pas vraiment critique dans les calculs full potentiel au contraire de l'approximation *muffin-tin*, dans laquelle on doit choisir des

rayons différents au dépendant de la nature du calcul (le potentiel est maximale entre deux atomes voisin, tandis que la densité de charge est minimale).

2.3.5 Méthode du pseudopotentiel

2.3.5.1 Introduction

L'emploi du pseudo-potentiel dans le cadre du formalisme de la fonctionnelle de la densité (*Hohenberg et Kohn* 1964, *Kohn et Sham* 1965) [29, 32] a prouvé un succès considérable dans ces dernières années, dans les calculs et la prédiction des propriétés de l'état fondamental des solides [53, 54].

La méthode du pseudopotentiel est une extension de la méthode OPW (ondes planes orthogonales) introduite par *Herring* [55] en 1940.

Les pseudopotentiels ont été créés en partant du constat que les fonctions d'onde ont des comportements très différents en fonction de la région dans laquelle on les considère, elles présentent des variations très rapides près du noyau, et ont un comportement plus monotone plus loin de celui-ci.

Un pseudopotentiel permet de s'affranchir des électrons de coeur peu sensibles à l'environnement chimique de l'atome puisque ce sont les électrons de valence qui interviennent dans la liaison chimique. On a alors un ion rigide formé du noyau et des électrons de coeur, en interaction avec les électrons de valence.

L'idée fondamentale du "pseudopotentiel" est de remplacer le potentiel fort de *Coulomb* (qui diverge en $r = 0$), provenant des noyaux et des effets des électrons du coeur étroitement liés, par un potentiel ionique effectif dont les premières valeurs propres coïncident avec les états de valence qui seraient obtenus avec un calcul "tout électrons". Ce potentiel effectif agira donc sur un ensemble de pseudo-fonctions d'onde, plutôt que sur les vraies fonctions d'onde de valence.

Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de *Fourier* par un nombre très réduit d'ondes planes, ce qui réduit considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La

forme du pseudopotentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres.

Pour que le pseudopotentiel soit intéressant à utiliser, il doit être transférable. C'est-à-dire qu'une fois créé dans un environnement chimique donné, généralement l'atome isolé, il doit être précis pour d'autres environnements chimiques, comme le solide. Ainsi, on pourra générer le pseudopotentiel dans une configuration simple à calculer (par exemple atomique) et ensuite le transférer dans des configurations beaucoup plus complexes. Le pseudopotentiel permet donc de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans le calcul et aussi de réduire le nombre d'ondes planes nécessaire à la description des fonctions d'onde du solide (comme le cas du code QUANTUM ESPRESSO [56]).

De nombreuses "recettes" ont été proposées pour obtenir de bons pseudopotentiels efficaces numériquement et aussi précis et transférables autant que possible. Il existe diverses classes de pseudopotentiels que nous avons énuméré ci-dessous :

- pseudopotentiels empiriques,
- pseudopotentiels à norme conservée,
- pseudopotentiels ultradoux.

Historiquement les premiers pseudopotentiels étaient empiriques mais une amélioration importante a été apportée par l'introduction de la condition de conservation de la norme [57], qui a permis de définir des pseudopotentiels sans paramètres ajustables, et qui a pour conséquence directe une meilleure précision et une meilleure transférabilité. Mais un problème numérique de taille persistait du fait de la nécessité de ces pseudopotentiels d'avoir un très grand nombre d'ondes planes. L'approche "ab initio norm-conserving" a été étendue notamment par *David Vanderbilt* [58], avec la création des pseudopotentiels ultra-doux.

2.3.5.2 Pseudopotentiels ultra-doux (USPP)

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé des pseudopotentiels ultra-doux (ultrasoft) de type *Vanderbilt*. Nous expliciterons ci-dessous ce qu'est un pseudopo-

tentiel ultra-doux (USPP). Créer un pseudopotentiel relève du compromis entre la précision du pseudopotentiel et sa "douceur". Cette dernière correspond en réalité à la limite à partir de laquelle les électrons sont considérés comme électrons de valence. D'un point de vue du calcul, cela signifie que pour des calculs en ondes planes, les électrons de valence sont exprimés en composantes de *Fourier* ; le coût du calcul est proportionnel en une puissance du nombre de composantes de *Fourier*.

Un pseudopotentiels ultra-doux atteint un résultat précis, du fait qu'on réexprime le problème en termes d'une fonction lisse et d'une fonction auxiliaire centrée autour de chaque noyau atomique correspondant à la partie qui varie rapidement de la densité.

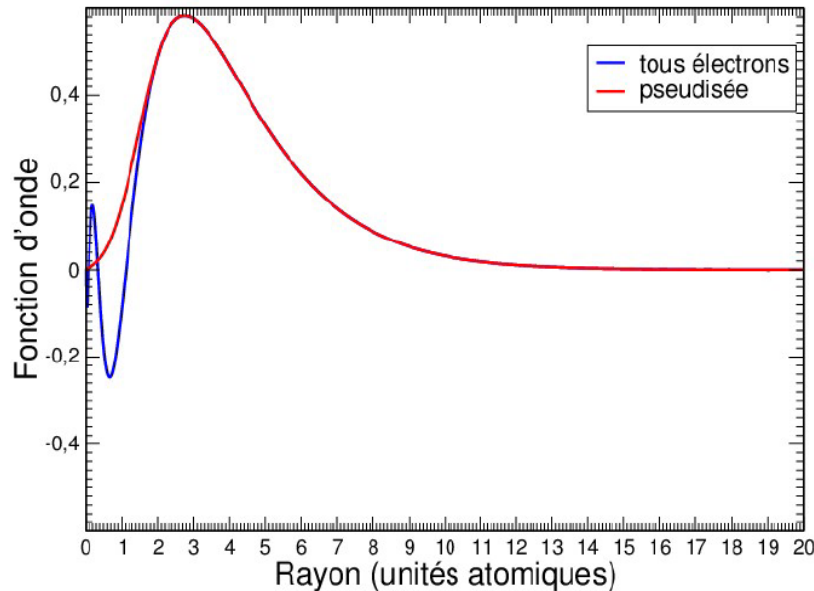


Figure 2.2 — Fonction d'onde radiale $r \times R(r)$ $4s$ (bleu) et pseudisée (rouge) de l'atome de chrome (unités atomiques). A noter que la fonction $R(r)$ est non nulle en $r = 0$ pour les fonctions s [59].

Sur la figure 2.2, la partie variante est remplacée par la partie en rouge, qui évite les noeuds de la fonction et ainsi les changements de signes. A longue portée, les deux courbes sont identiques.

Dans le schéma proposé par *Vanderbilt*, cette opération est assurée en remplaçant la condition d'orthonormalisation des fonctions d'onde par une condition généralisée.

2.3.5.3 Formalisme des pseudopotentiels ultra-doux (Ultrasoft)

Dans l'approche des pseudopotentiels *Vanderbilt* l'énergie totale est donnée par l'équation suivante :

$$E = \sum_{occ} \langle \varphi_j | T + V^{NL} | \varphi_j \rangle + \int d^3r V^L(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{xc} + E_{II} \quad (2.44)$$

ou T est l'opérateur d'énergie cinétique, V^L est la composante locale du pseudopotentiel, V^{NL} est le pseudopotentiel non-local de *Vanderbilt*, φ_j sont les pseudo fonction, E_{II} est l'énergie d'interaction coulombienne noyau-noyau [60].

Une forme non local complètement séparable de V^{NL} :

$$V^{NL} = \sum_{mn} D_{nm}^{(0)} |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \quad (2.45)$$

Pour des raisons de simplification, on considère toujours un atome et le pseudopotentiel est caractérisé par les fonctions β_m , les coefficients $D_{nm}^{(0)}$ et les composantes locales V^L . Les fonctions β_m sont représentées par des harmoniques sphériques multipliées par des fonctions radiales. Les fonctions radiales s'annulent en dehors de r_c .

La pseudo densité de charge ρ est donnée par :

$$\rho(r) = \sum_{occ} \left[\varphi \{j^*(r)\varphi_j(r) + \sum_{mn} Q_{nm}(r) \langle \varphi_j | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \varphi_j \rangle \right] \quad (2.46)$$

ou $Q_{nm}(r)$ sont les fonctions locales déterminées durant la génération du pseudopotentiel [60].

En appliquant le principe variationnel de l'équation 2.44 à l'équation cépseudo-densité,

$$H|\varphi_j\rangle = \varepsilon_j S|\varphi_j\rangle \quad (2.47)$$

avec:

$$H = T + V_{xc}(r) + V_H(r) + V^L(r) + \sum_{mn} D_{nm} |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \quad (2.48)$$

et

$$S = \mathbf{1} + \sum_{mn} q_{nm} |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \quad (2.49)$$

ou $\mathbf{1}$ est l'opérateur unité et

$$q_{nm} = \int_{\alpha} d^3 r Q_{nm}(r) \quad (2.50)$$

avec une intégrale sur toutes les sphères définies par r_c . les D_{nm} sont les $D_{nm}^{(0)}$ avec un terme écranté [60].

$$D_{nm} = D_{nm}^{(0)} + \int_{\alpha} d^3 r V(r) Q_{nm}(r) \quad (2.51)$$

ou V est le potentiel local, donné par le pseudopotentiel local et le terme d'échange et de corrélation [60].

Effets relativistes sur les propriétés des semiconducteurs II-VI

Ce n'est qu'en essayant continuellement que l'on finit par réussir....

En d'autres termes...

Plus ça rate et plus on a de chances que ça marche...

– Citation : Jacques Rouxel, *Les Devises Shadoks* –

3.1 Introduction

Les semiconducteurs II-VI sont une classe spéciales de matériaux, le zinc, le cadmium et le mercure combinés aux éléments de la colonne VI, montrent un large spectre de propriétés les rendant de bon candidat pour les applications modernes en optoélectronique et on spintronique [61, 62]. Par exemple le ZnSe est un candidat promoteur pour la fabrication de diode laser émettant dans la région du bleu. De plus les matériaux II-VI et les alliages à base de Cd ont attiré un intérêt considérable pour leur application en photovoltaïque. Les semiconducteurs à base de mercure sont largement utilisés pour la fabrication de détecteur infrarouge. La particularité de ces matériaux, est que certaines de leurs propriétés sont déterminées à partir des interactions entre les états semicœur localisés (électrons d'états d) et les électrons s et p de valence [61].

Dans ce chapitre nous examinons l'influence des effets relativistes sur les propriétés

structurales, électroniques et optiques des semiconducteurs ZnX, CdX et HgX (X=S, Se et Te), en utilisant l'approche Ab-initio tout électron FP-LAPW, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code *Wien2k*. Notons que ces composés seront étudiés dans la structure zinc-blende tout au long de ce chapitre.

Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé les deux approximations : l'approximation du gradient généralisé GGA paramétrée par *Pedrew, Burke et Ernzerhof* [43], et celle de la densité locale LDA [36]. Les fonctions de base, les densités électroniques, ainsi que les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques avec un rayon de coupure $l_{max} = 10$, et en série de Fourier dans les régions interstitielles. Dans ce travail nous avons utilisé la technique des points spéciaux de *Monkhost et Pack* [63], en développant le calcul avec 3000 points spéciaux, c'est-à-dire 172 K-point dans la zone de *Brillouin* réduite pour tous les matériaux étudiés dans la structure zinc-blende.

Pour assurer une bonne convergence, nous avons pris un nombre de fonctions étendues jusqu'à $R_{MT} * K_{max} = 9$ (R_{MT} est le rayon moyen des sphères muffin-tin et K_{max} est la valeur maximale du vecteur d'onde $K = k + G$). Nous avons étudié les propriétés structurales des composés binaires dans le cas relativiste et non relativiste, les résultats trouvés sont comparés avec les études théoriques et expérimentales.

Pour commencer, nous avons effectué un calcul auto-coherent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du volume prises au voisinage de la valeur expérimentale. Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de *Murnaghan*[64] donnée par :

$$E(V) = E_0 - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} + \frac{B_0 V}{B'_0} \left(\frac{(V_0/V)^{B_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) \quad (3.1)$$

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'_0 P}{B_0} \right)^{\frac{-1}{B'_0}} \quad (3.2)$$

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$, et le module de compression B est déterminé par :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3.3)$$

La dérivée du module de compression B' est déterminée par :

$$B(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V}{V_0} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B_0} (V - V_0) \quad (3.4)$$

3.2 Les orbitales atomiques

La variation d'énergies des orbitales pour un calcul non relativiste (E_{NR}) et un calcul relativiste (E_{RL}) pour les éléments du groupe VI est montrée dans la figure 3.1. On note les résultats suivants :

- L'effet relativiste augmente avec le nombre atomique Z , suivant la séquence $S \rightarrow Se \rightarrow Te$.
- Les orbitales s et p^* ($p_{1/2}$) sont stabilisées et contractées, par contre les orbitales p ($p_{3/2}$) sont destabilisées et élargies
- les orbitales s sont fortement affectées, les orbitales p et p^* sont relativement peu affectées et leurs variations est moins étendu.

De ce qui précède, il est clair que les énergies des orbitales induisent un effet relativiste très important sur les propriétés structurales et électronique des composés II-VI.

3.3 Propriétés structurales

Les paramètres de mailles calculés, les modules de compressibilités et sa pression dérivative sont présentées respectivement dans les tableaux 3.1, 3.2, 3.3, obtenues avec les deux approximations LDA et GGA, avec ou sans effet relativiste. Les résultats sont comparés avec les données théoriques et expérimentales disponibles.

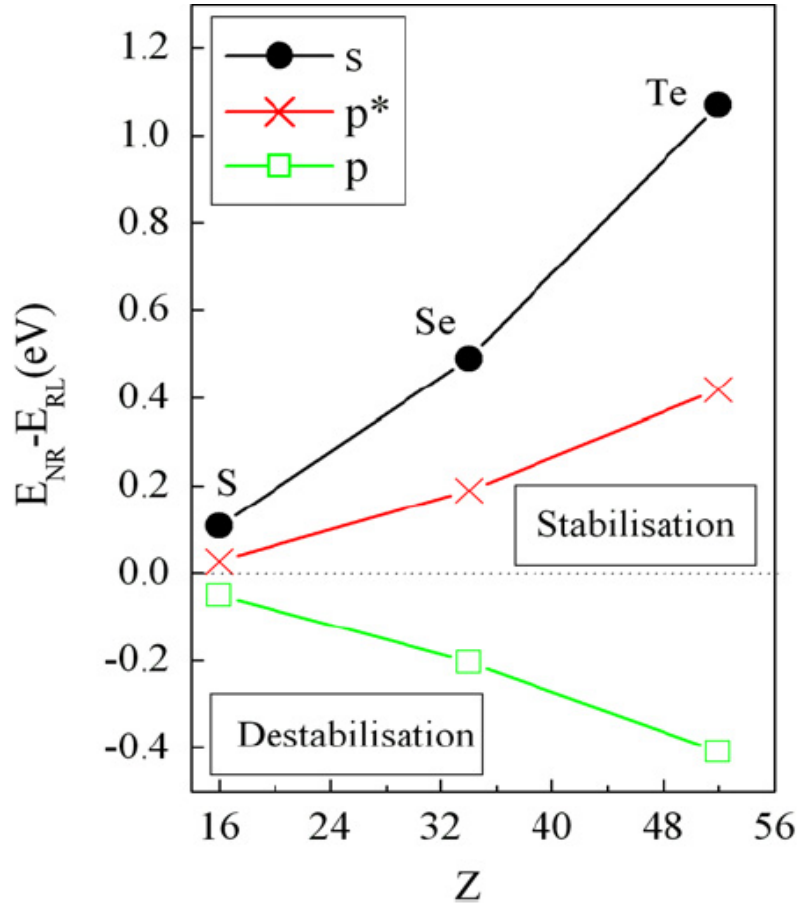


Figure 3.1 — Les différences d'énergies entre les orbitales s , p et p^* entre l'approximation relativiste et non relativiste pour les éléments VI

De ces résultats, et pour tous les composés étudiés, il est clair que la LDA sous-estime le paramètre de maille alors que la GGA le surestime. Nos résultats s'accordent favorablement avec les données expérimentales et théoriques.

On note qu'il y'a un faible changement pour le paramètre de maille d'équilibre des composés ZnX , les anions légers Zn-VI ne sont pas affectés par l'effet relativiste, la différence entre le cas relativiste et non relativiste est très faible, elle est inférieure à

3%. Cependant, l'influence de l'effet relativiste est plus claire sur les propriétés structurales des composés lourds CdX et HgX. La variation entre les cas relativiste et non relativiste est entre 7 et 20%, ce changement est proportionnel à la taille de l'atome considéré. Par conséquent l'effet relativiste réduit le paramètre de maille et le module de compressibilité des matériaux II-VI, et augmente avec le nombre atomique Z.

Matériaux	Méthode	Non Relativiste			Relativiste		
		a(Å)	B(GPa)	B'	a(Å)	B(GPa)	B'
ZnS	LDA	5.460	91.71	4.67	5.447	93.19	4.40
	GGA	5.581	74.97	3.88	5.558	76.45	4.81
	Exp.	5.411 ^a ,	76.9 ^b				
	Autres	5.302 ^c , 5.345 ^d	77.3 ^c , 87 ^e				
ZnSe	LDA	5.690	73.91	4.73	5.663	76.29	4.54
	GGA	5.834	58.08	4.70	5.808	59.58	4.86
	Exp.	5.669 ^a	62.5 ^b				
	Autres	5.591 ^c , 5.618 ^d	83.8 ^c				
ZnTe	LDA	6.039	55.56	4.06	5.999	55.46	4.67
	GGA	6.218	44.45	4.15	6.180	43.29	4.60
	Exp.	6.089 ^a	50.9 ^b				
	Autres	6.020 ^c , 6.045 ^d	49.2 ^c , 52.1 ^f				

^aRéférence [65], ^bRéférence [66], ^cRéférence [67], ^dRéférence [68], ^eRéférence [69], ^fRéférence [70].

Tableau 3.1 — Les paramètres de structure à l'équilibre des composés ZnS, ZnSe, ZnTe, dans la structure ZB, comparés avec les données expérimentales et aux valeurs théoriques.

Matériaux	Méthode	Non Relativiste			Relativiste		
		a(Å)	B(GPa)	B'	a(Å)	B(GPa)	B'
CdS	LDA	5.839	66.01	4.755	5.776	69.59	4.664
	GGA	6.006	51.54	4.851	5.943	54.09	4.484
	Exp.	5.83 ^a	64.3 ^b				
	Autres	5.804 ^c , 5.811 ^d	46.7 ^c				
CdSe	LDA	6.088	56.59	4.524	6.021	58.13	4.813
	GGA	6.276	44.11	4.456	6.210	45.11	4.238
	Exp.	6.084 ^a	55 ^b				
	Autres	6.035 ^c	66.5 ^c				
CdTe	LDA	6.500	46.76	4.131	6.416	46.49	4.672
	GGA	6.706	34.91	4.947	6.641	36.99	4.257
	Exp.	6.48 ^a	42 ^b				
	Autres	6.447 ^c , 6.545 ^e	34.3 ^c , 46.8 ^e				

^aRéférence [65], ^bRéférence [66], ^cRéférence [67], ^dRéférence [68], ^eRéférence [71].

Tableau 3.2 — Les paramètres de structure à l'équilibre des composés CdS, CdSe, CdTe, dans la structure ZB, comparés avec les données expérimentales et aux valeurs théoriques.

3.4 Propriétés optoélectroniques

3.4.1 Structure de bandes électroniques

Nous avons tracé les structures de bandes des semiconducteurs II-VI dans la phase zinc-blende, suivant les deux approximations LDA et GGA, avec et sans l'effet relativiste (RL). Nous avons utilisé la correction d'*Engel-vosko* (EV) [72] et celle du potentiel modifié de *Beck-Jonhson* (mBJ), pour corriger les gaps obtenus. Le tableau (3.4) présente les valeurs obtenue des gaps pour les différents matériaux étudiés.

En examinant le tableau (3.4), il est clair que l'inclusion de l'effet relativiste réduit considérablement le gap. Noton aussi que la correction d'*Engel Vosko* (EV) incluse dans un calcul non relativiste ouvre significativement le gap et réduit donc les problèmes de

Matériaux	Méthode	Non Relativiste			Relativiste		
		a(Å)	B(GPa)	B'	a(Å)	B(GPa)	B'
HgS	LDA	6.020	61.69	4.894	5.831	68.23	4.260
	GGA	6.197	47.53	4.947	6.007	50.02	5.297
	Exp.	5.852 ^a	68.6 ^b				
	Autres	5.975 ^c	55.3 ^c				
HgSe	LDA	6.278	53.13	4.739	6.075	57.98	4.892
	GGA	6.464	40.21	4.756	6.272	44.06	4.659
	Exp.	6.074 ^a	57.6 ^b				
	Autres	6.194 ^c	41.8 ^c				
HgTe	LDA	6.683	43.07	4.672	6.441	47.24	4.714
	GGA	6.893	33.36	4.764	6.658	33.85	4.747
	Exp.	6.460 ^a	47.6 ^b				
	Autres	6.530 ^c , 6.492 ^d	47.1 ^c , 46.1 ^d				

^aRéférence [65], ^bRéférence [66], ^cRéférence [67], ^dRéférence [70].

Tableau 3.3 — Les paramètres de structure à l'équilibre des composés HgS, HgSe, HgTe, dans la structure ZB, comparés avec les données expérimentales et aux valeurs théoriques.

défaillance des approximations du potentiel d'échange et de corrélation. Par exemple, un calcul NR-GGA-EV donne des valeurs respectives de gap pour le ZnTe, CdS et CdSe de : 2.48 eV, 2.53 eV et 1.90 eV. Ces valeurs sont proches des valeurs mesurées expérimentalement de 2.39 eV, 2.58 eV et 1.82 eV. Cependant, pour les matériaux comprenant des éléments lourds (CdTe et HgX), un calcul NR-GGA-EV sous-estime les gaps comparés aux valeurs expérimentales. Cela montre que l'erreur créée en négligeant l'effet relativiste devient énorme pour les composés II-VI ayant des éléments lourds.

On note que nos résultats de calcul du gap sont proches des valeurs expérimentales [66]. En outre, la méthode du potentiel modifié de *Beck-Jonhson* (mBJ) corrige considérablement les gaps des semiconducteurs des familles de composés ZnX et CdX, mais reste loin des valeurs expérimentales pour les composés de type HgX.

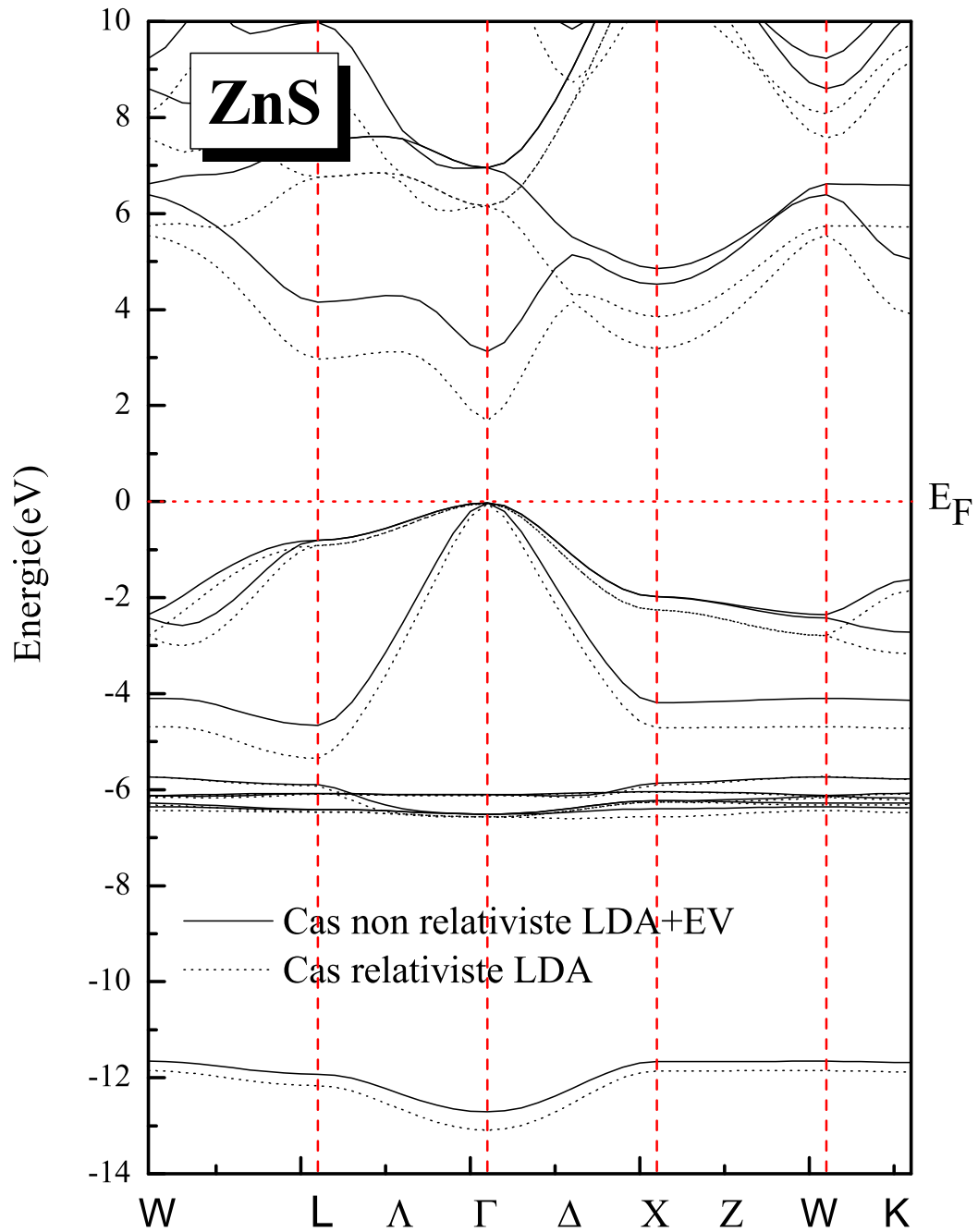


Figure 3.2 — Représentation de la structure de bande du composé ZnS dans la structure zinc-blende pour les deux cas relativiste et non relativiste

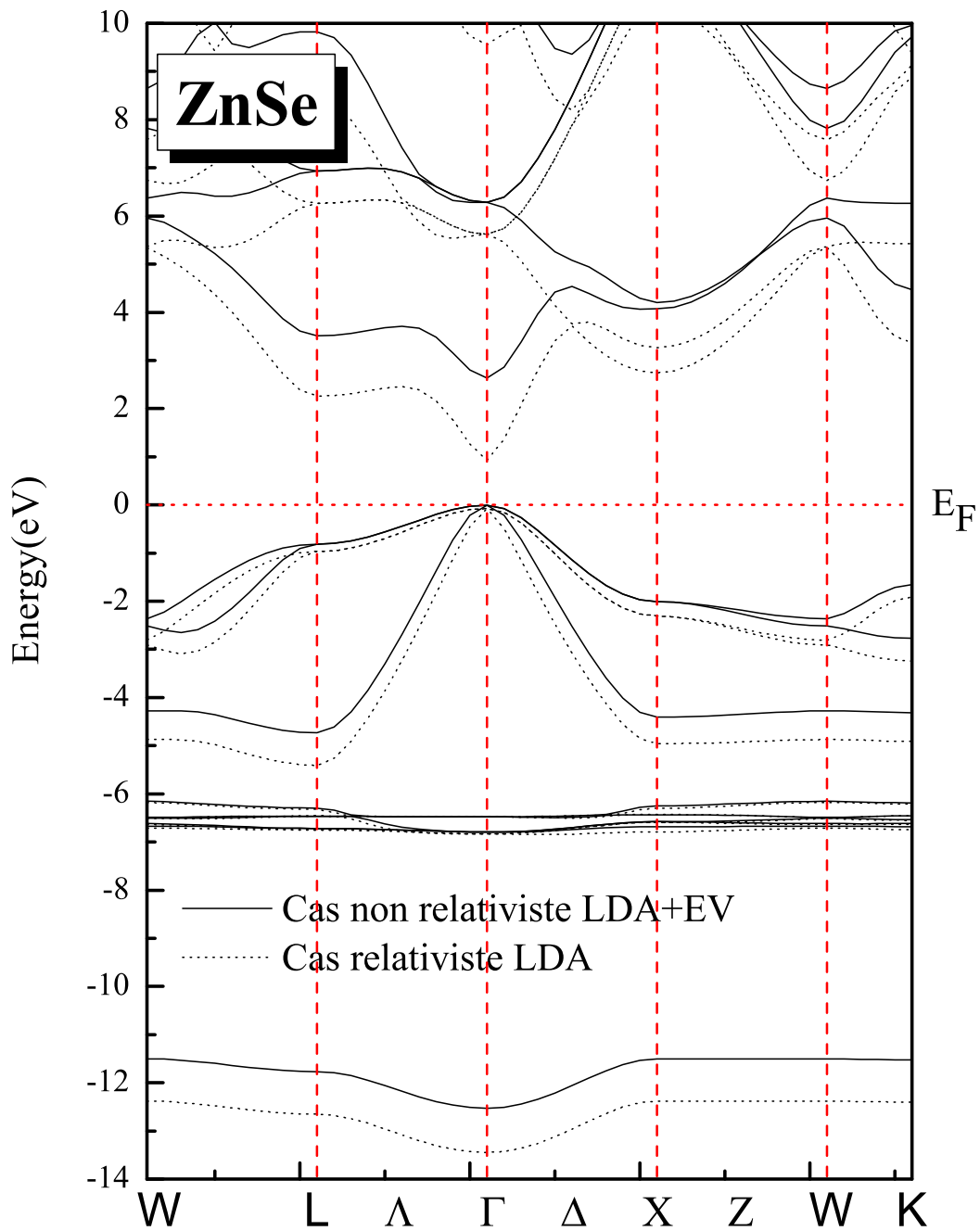


Figure 3.3 — Représentation de la structure de bande du composé ZnSe dans la structure zinc-blende pour les deux cas relativiste et non relativiste

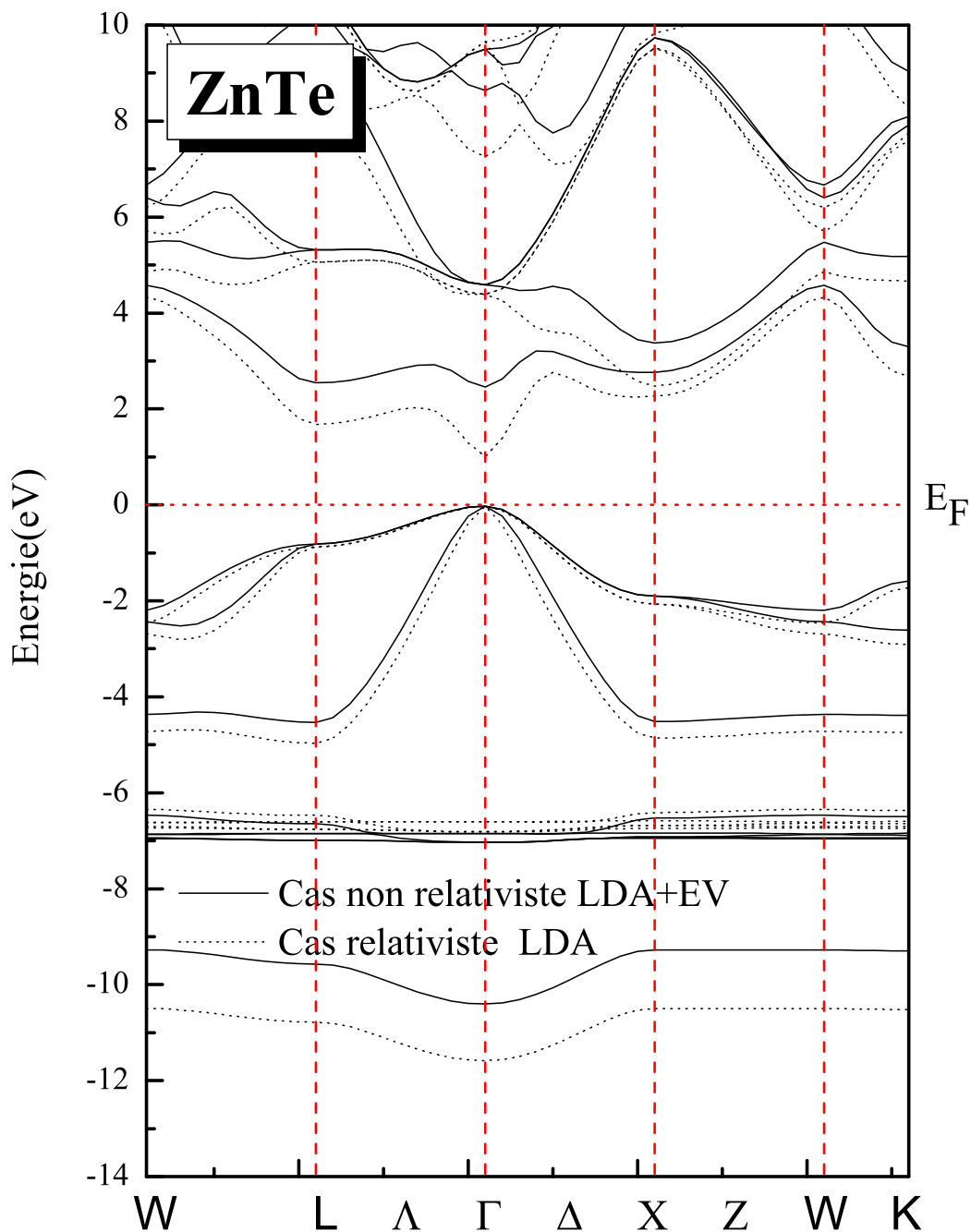


Figure 3.4 — Représentation de la structure de bande du composé ZnTe dans la structure zinc-blende pour les deux cas relativiste et non relativiste

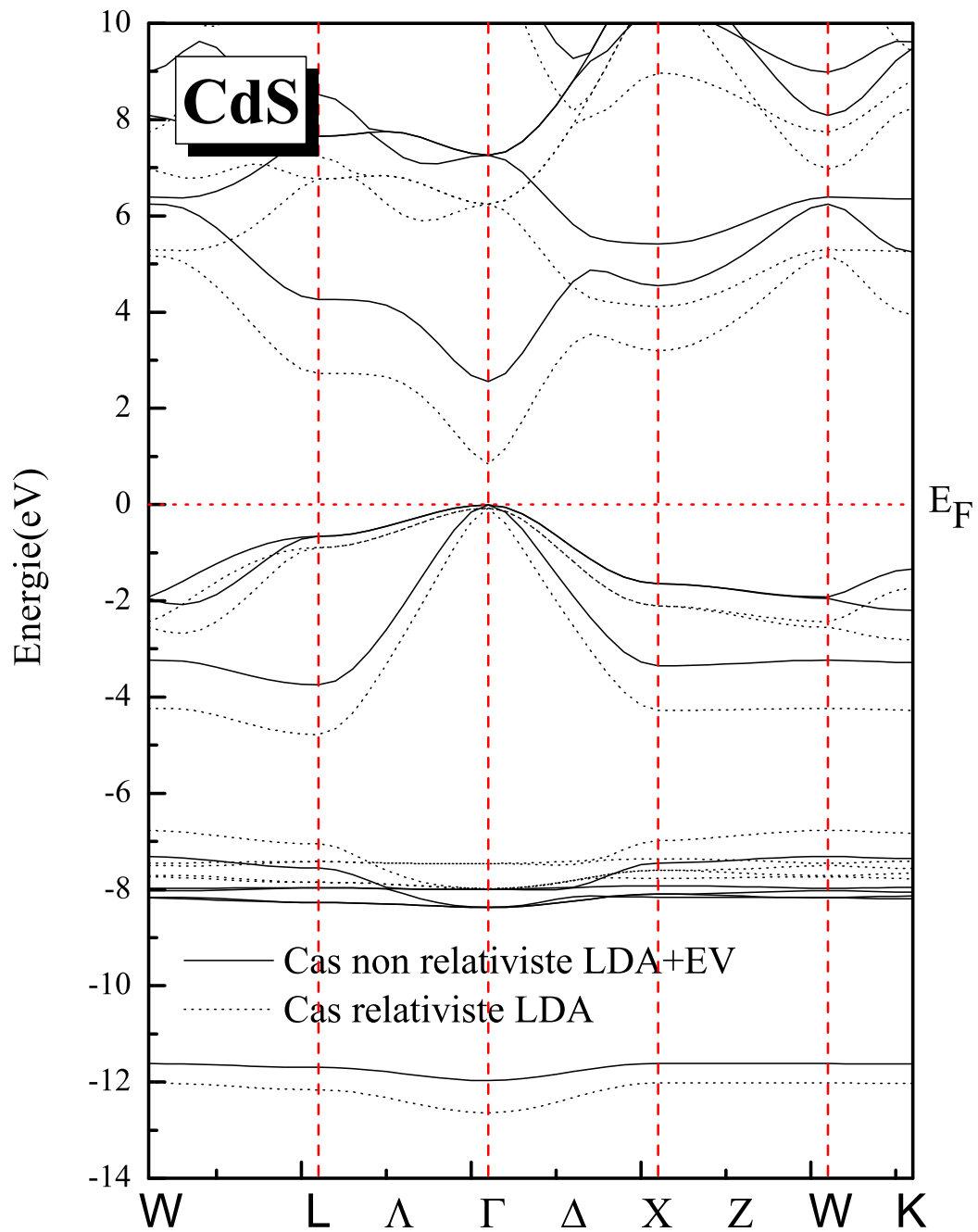


Figure 3.5 — Représentation de la structure de bande du composé CdS dans la structure zinc-blende pour les deux cas relativiste et non relativiste

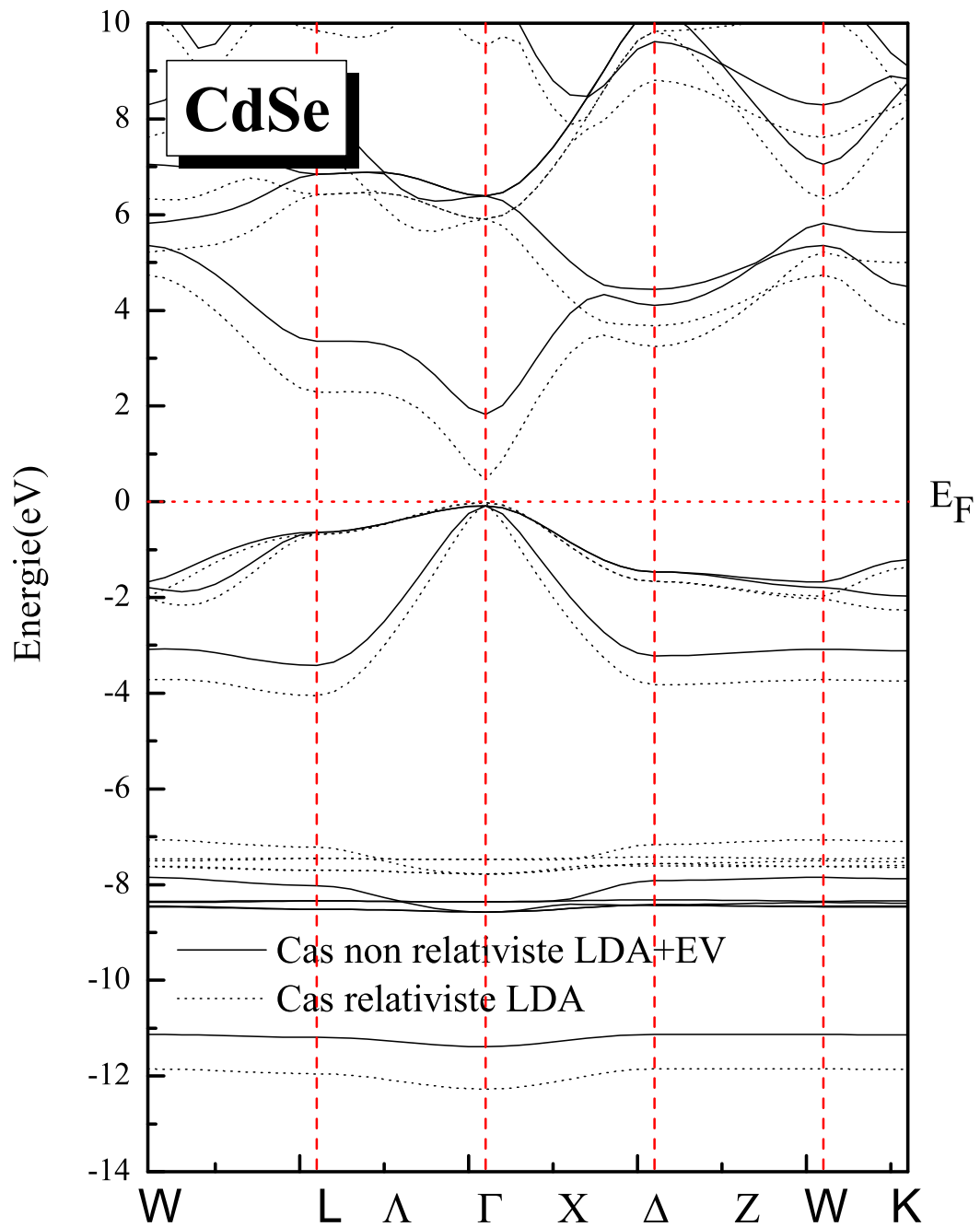


Figure 3.6 — Représentation de la structure de bande du composé CdSe dans la structure zinc-blende pour les deux cas relativiste et non relativiste

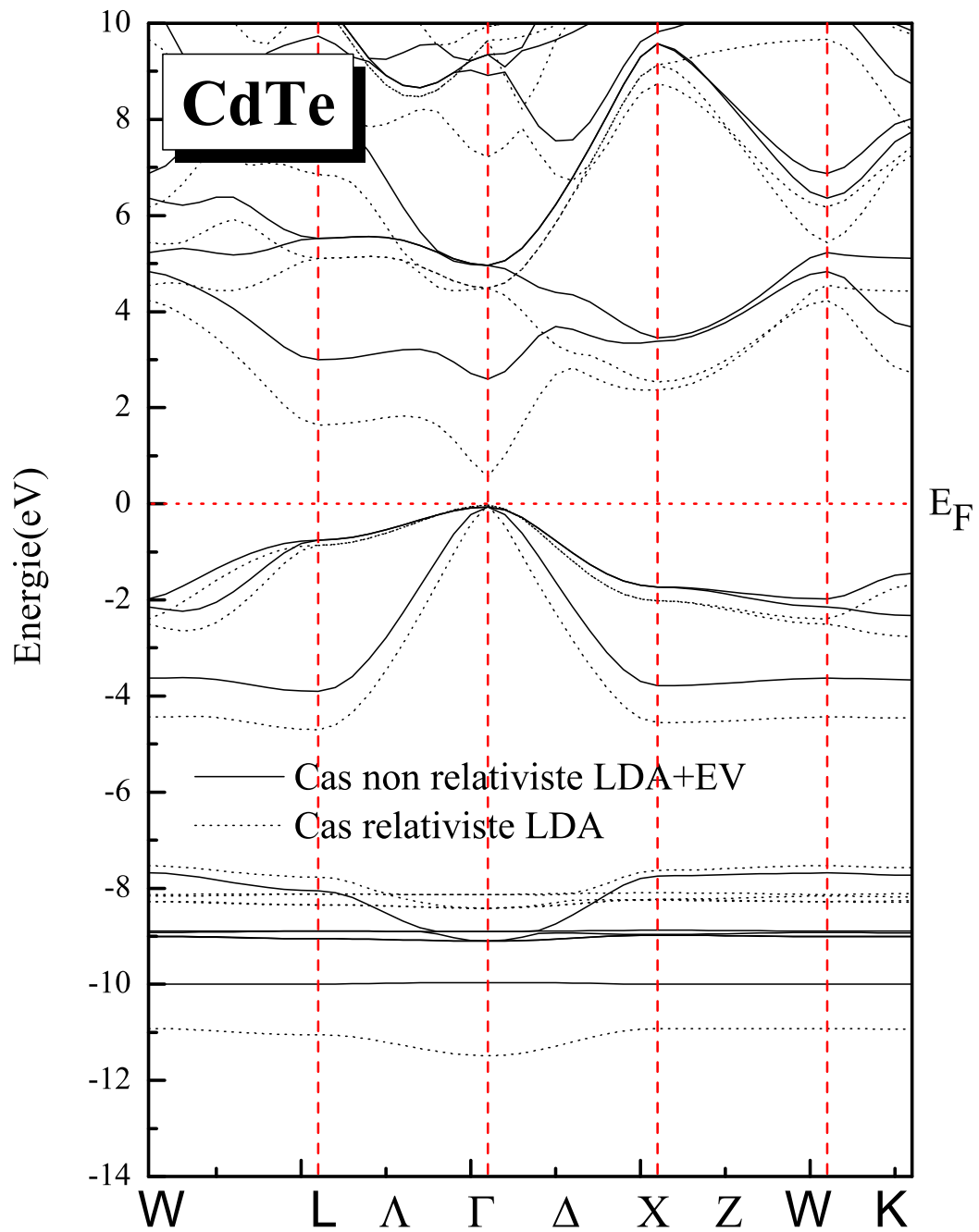


Figure 3.7 — Représentation de la structure de bande du composé CdTe dans la structure zinc-blende pour les deux cas relativiste et non relativiste

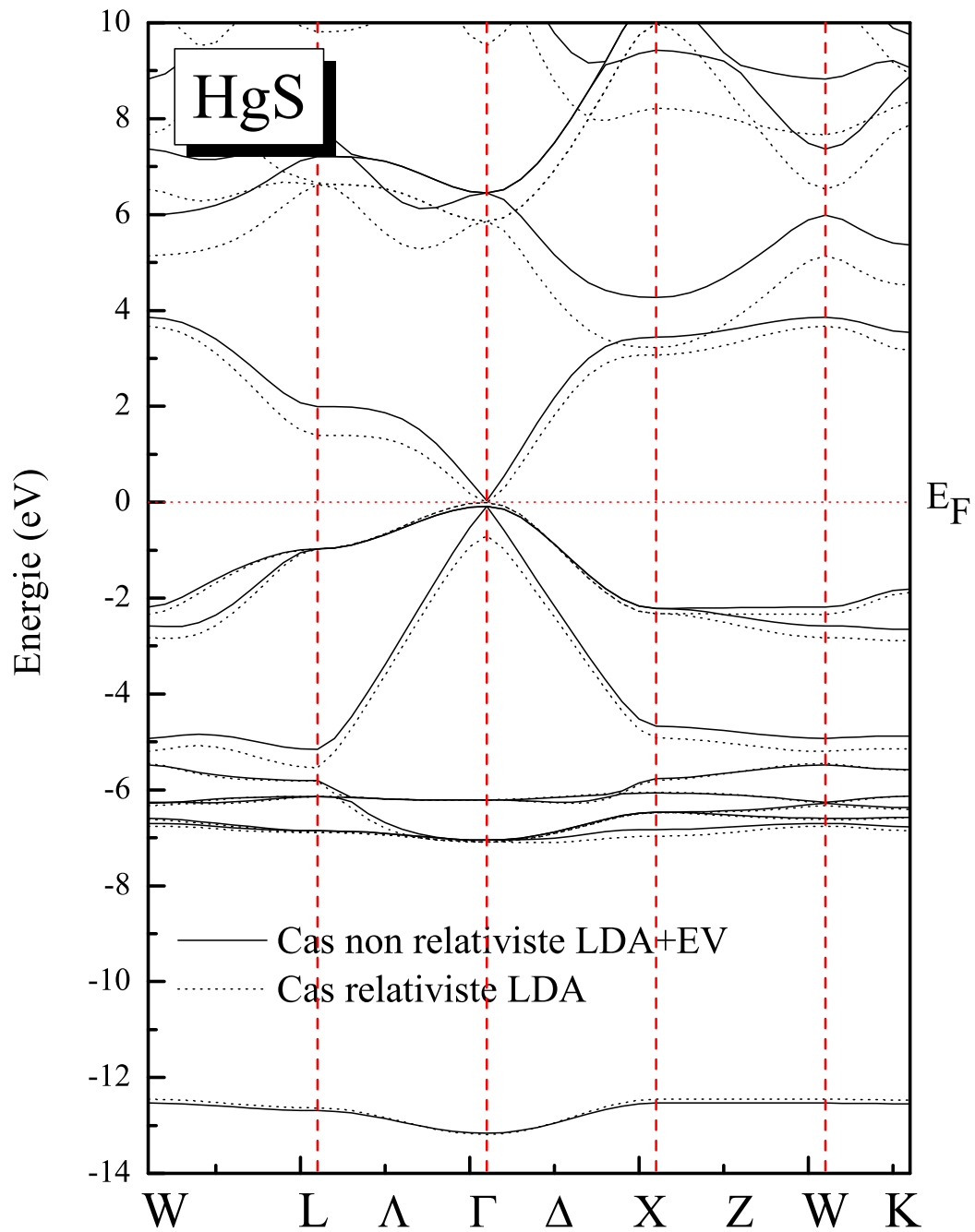


Figure 3.8 — Représentation de la structure de bande du composé HgS dans la structure zinc-blende pour les deux cas relativiste et non relativiste

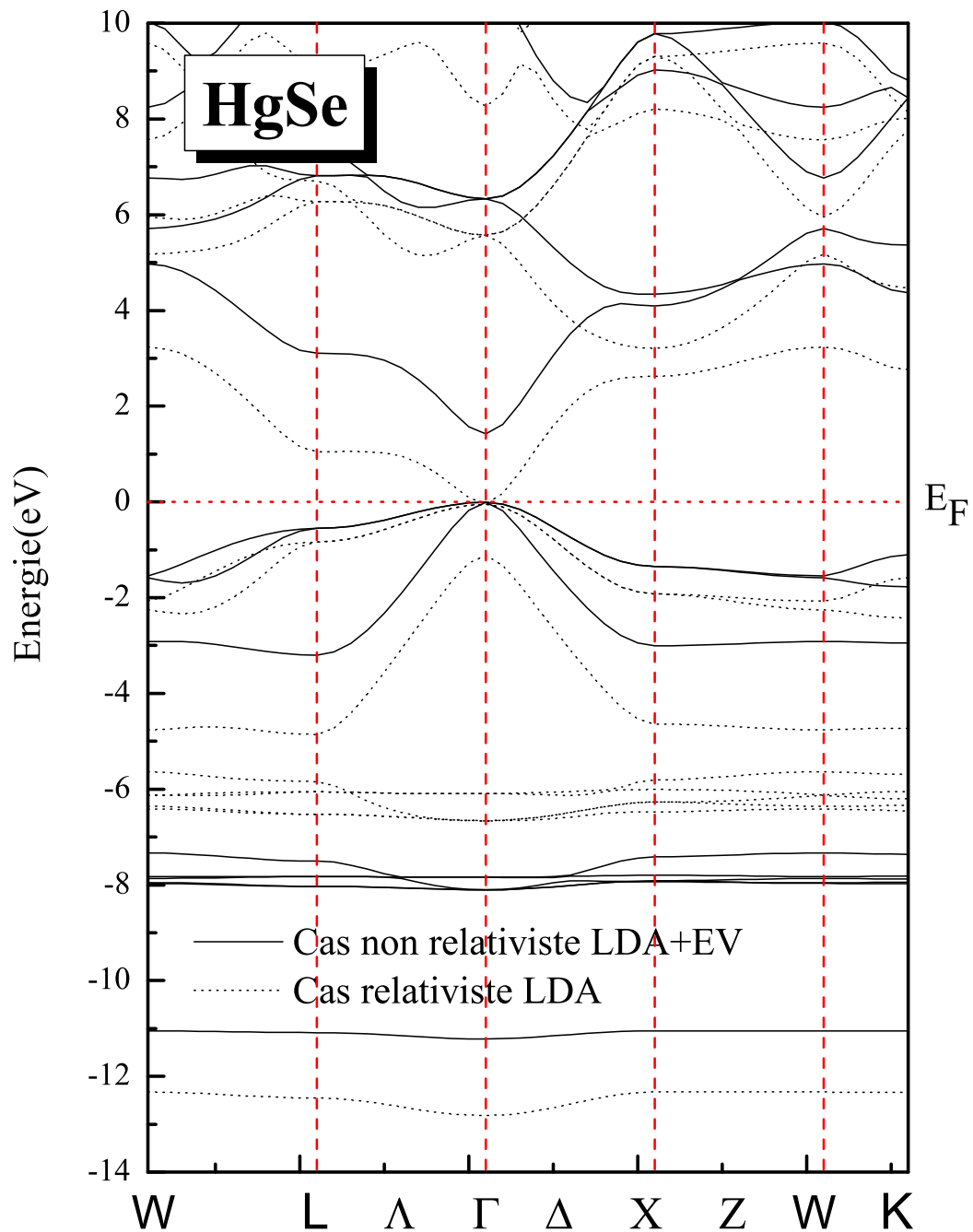


Figure 3.9 — Représentation de la structure de bande du composé HgSe dans la structure zinc-blende pour les deux cas relativiste et non relativiste

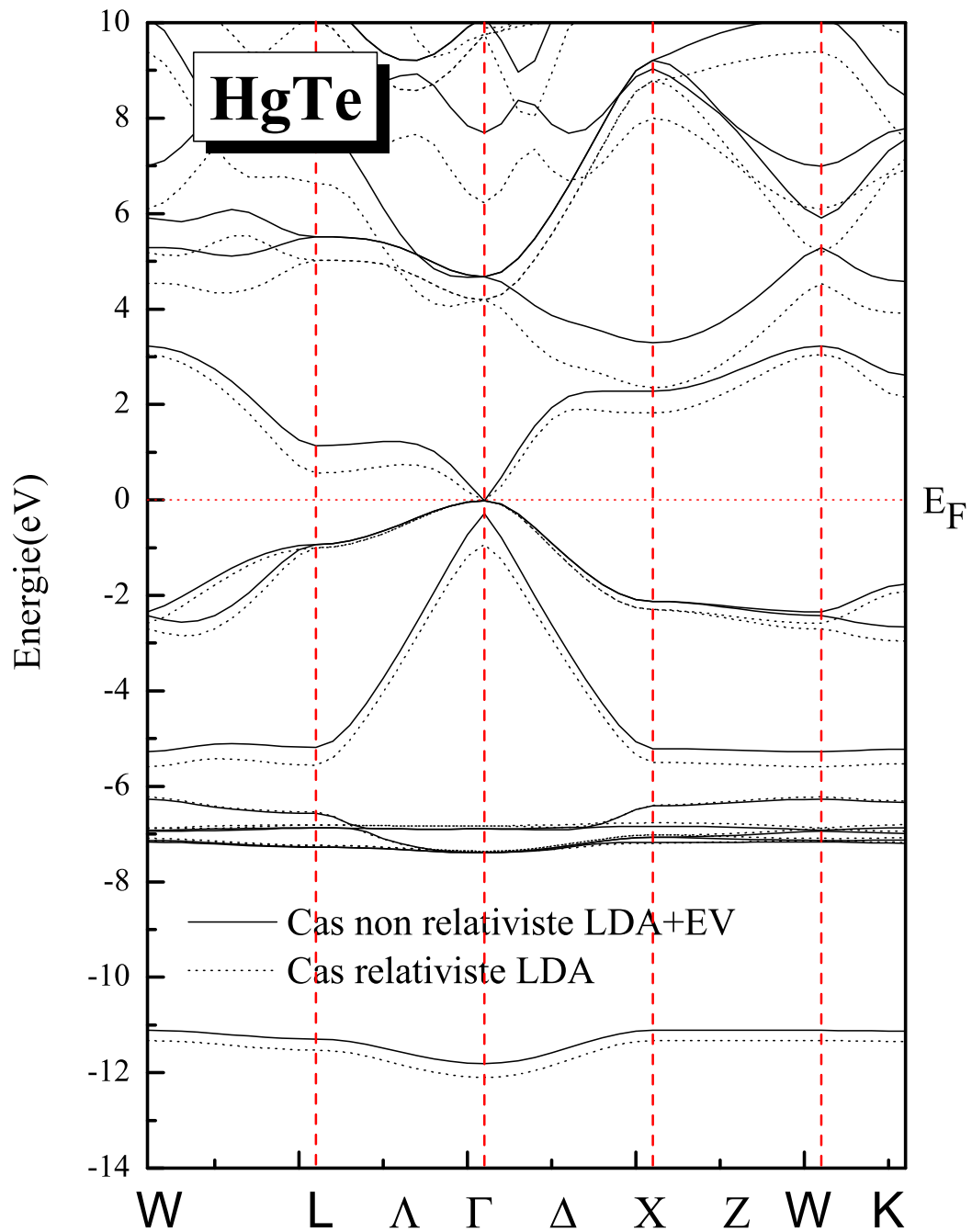


Figure 3.10 — Représentation de la structure de bande du composé HgTe dans la structure zinc-blende pour les deux cas relativiste et non relativiste

	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdS	CdSe	CdTe	HgS	HgSe	HgTe
Present calcul									
NR-LDA	1.952	1.501	2.202	1.204	1.033	1.629	0.801	0.574	1.173
NR-LDA+EV	3.150	2.641	2.977	2.570	2.195	2.662	1.891	1.635	2.171
NRL-LDA+MBJ	3.839	3.243	3.525	3.203	2.737	2.933	2.598	2.199	2.427
NR-GGA	1.943	1.466	1.937	1.431	1.110	1.572	0.958	0.712	1.170
NR-GGA+EV	2.826	2.267	2.481	2.537	1.908	2.246	1.692	1.426	1.817
NRL-GGA+MBJ	3.598	2.967	3.098	3.041	2.544	2.638	2.495	2.057	2.214
RL-LDA	1.732	1.001	1.255	0.917	0.381	0.598	-0.658	-1.16	-0.916
RL-LDA+EV	2.888	2.101	2.074	2.103	1.468	1.464	-0.118	-0.38	-0.300
RL-LDA+MBJ	3.576	2.743	2.602	2.716	2.034	1.876	0.745	0.138	0.054
RL-GGA	1.721	0.982	1.041	1.013	0.471	0.524	-0.553	1.054	-0.935
RL-GGA+EV	2.556	1.701	1.565	1.806	1.165	1.085	-0.00	-0.55	-0.555
RL-GGA+MBJ	3.356	2.481	2.231	2.558	1.854	1.593	0.621	0.030	0.000
Théorique									
	2.15 ^a	1.39 ^a	1.32 ^a	1.00 ^a	0.45 ^a	0.65 ^a	-0.69 ^a	1.2 ^a	-0.84 ^a
	2.0 ^b	1.6 ^b	1.02 ^b			0.47 ^b			
	2.37 ^c	1.45 ^c	1.33 ^c	1.37 ^c	0.76 ^c	0.86 ^c			
	3.99 ^d	2.68 ^d	2.27 ^d	2.63 ^d	1.66 ^d	1.51 ^d	0.28 ^d	0.4 ^d	-0.45 ^d
	2.332 ^e	1.42 ^e	1.32 ^e						
Expérimental									
	3.82 ^f	2.87 ^f	2.39 ^f	2.58 ^f	1.82 ^f	1.60 ^f	-0.5 ^f	-0.1 ^f	-0.3 ^f
	3.84 ^g	2.82 ^g	2.27 ^{h,i}	2.48 ^g	1.70 ^g	1.61 ^g	-0.11 ^j	-0.2 ^g	-0.30 ^g

^aRéférence [67], ^bRéférence [70], ^cRéférence [73], ^dRéférence [61], ^eRéférence [62],

^fRéférence [74], ^gRéférence [75], ^hRéférence [66], ⁱRéférence [76], ^jRéférence [77].

Tableau 3.4 — Calcul des énergies du gap pour les composés II-VI étudiés dans la structure ZB, comparés avec les données expérimentales et aux valeurs théoriques.

3.4.2 Densité d'états électronique :

Les densités d'états des composés II-VI ont été calculées pour les valeurs des constantes du réseau d'équilibre. Nous pouvons distinguer trois régions importantes de la bande de valence : VB1 , VB2 et VB3. La densité d'états de ces matériaux

montre que la contribution de l'orbitale p de l'anion (S, Se, Te) est dominante près du maximum de la bande de valence avec une très faible contribution des deux orbitales s et p du cation (Zn, Cd et Hg). La région VB2 provient de l'orbitale d du cation et la troisième région VB3 a pour origine l'orbitale p de l'anion (S, Se, Te). Pour la bande de conduction CB1 elle est formée principalement de l'orbitale p de l'anion (S, Se, Te).

3.4.3 Propriétés de transport

3.4.3.1 Couplage spin orbite

L'éclatement spin orbite (splitting) $\Delta_{SO} = E(\Gamma_{8V}) - E(\Gamma_{7V})$ au maximum de la bande de valence est un paramètre important pour déterminer les transitions optiques dans les matériaux II-VI [78, 79]. C'est aussi un paramètre important pour mesurer l'environnement et la liaison chimique dans un matériaux semiconducteur [78, 62].

L'étude expérimentale du splitting spin-orbite, a été effectuée il y a plus de 30 ans [66]. L'exactitude des mesures du splitting spin-orbit (SO), fait toujours débat. Par contre, du point de vue théorique plusieurs approximations on été employées pour calculer Δ_{SO} [80]. En présence de couplage spin-orbite, l'hybridation des orbitales de type p du sommet de la bande de valence (Γ_{15V}) donne naissance à une bande Γ_{8V} doublement dégénérée et une bande Γ_{7V} distant de Δ_{SO} (splitting spin-orbite) [4], cet éclatement augmente aussi avec la charge nucléaire Z .

Le tableau 3.5 présente les valeurs de l'interaction spin orbite Δ_{SO} calculées pour les matériaux semiconducteur II-VI étudiés. On remarque une augmentation des valeurs du Δ_{SO} respectivement avec le nombre atomique Z de l'anion (S, Se, Te). Inversement, les valeurs du Δ_{SO} décroissent avec l'augmentation du nombre atomique Z du cation (Zn, Cd et Hg). Cela est due au fait que le maximum de la bande de valence a un caractere p provenant de l'anion et le splitting Δ_{SO} de l'état p de valence augmente avec le nombre atomique Z [73]. Le splitting spin orbit Δ_{SO} est important pour les matériaux ayant un élément lourd de la colonne VI. Il devient énorme pour les composés ZnTe, CdTe et HgTe, ayant des valeurs respective de 888 meV, 825 meV et 756.6 meV, comparé aux composés d'anions légers ZnS et CdS, de valeurs de 65.3 meV et de 50.2 meV.

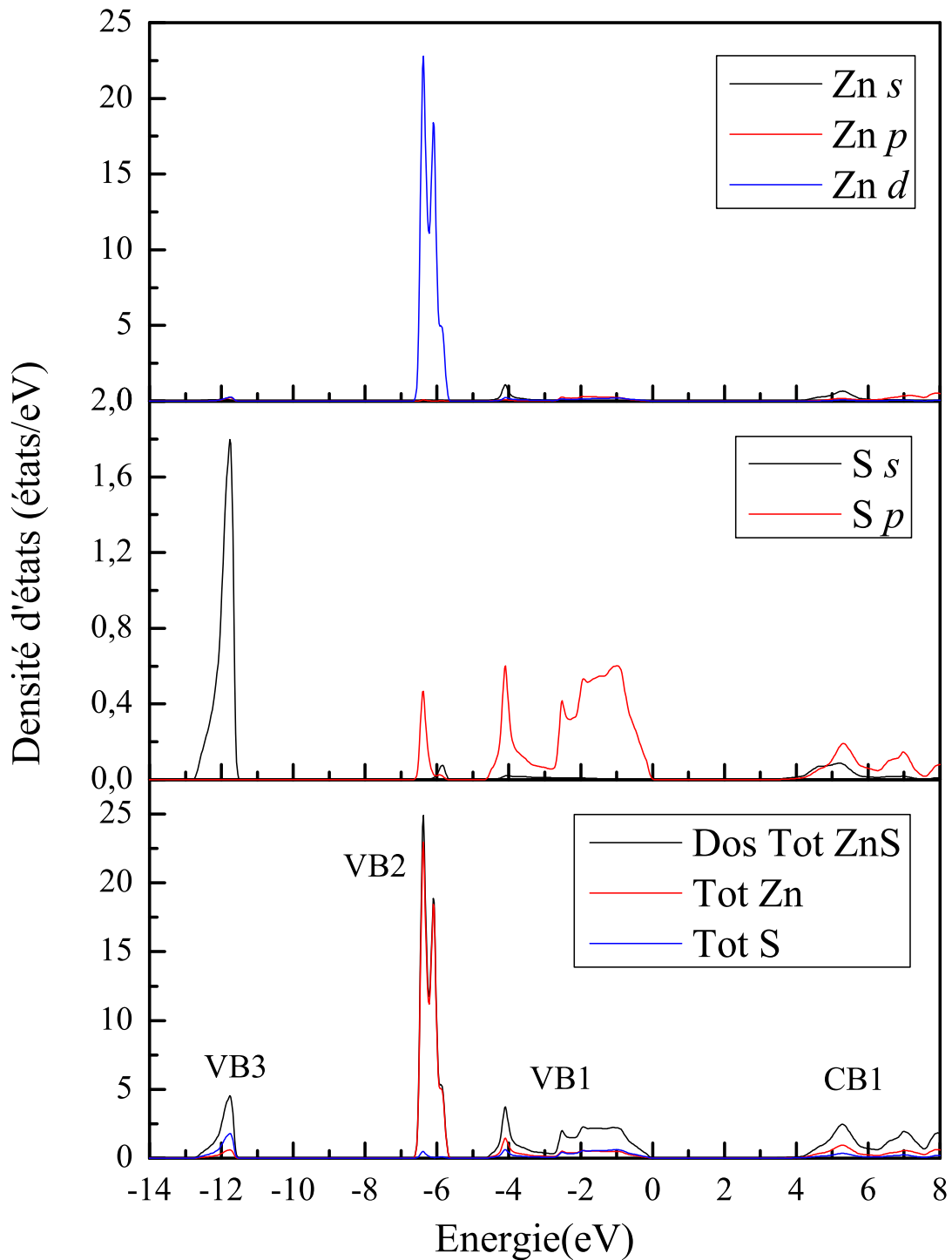


Figure 3.11 — Densités d'états totales et partielles du composé ZnS.

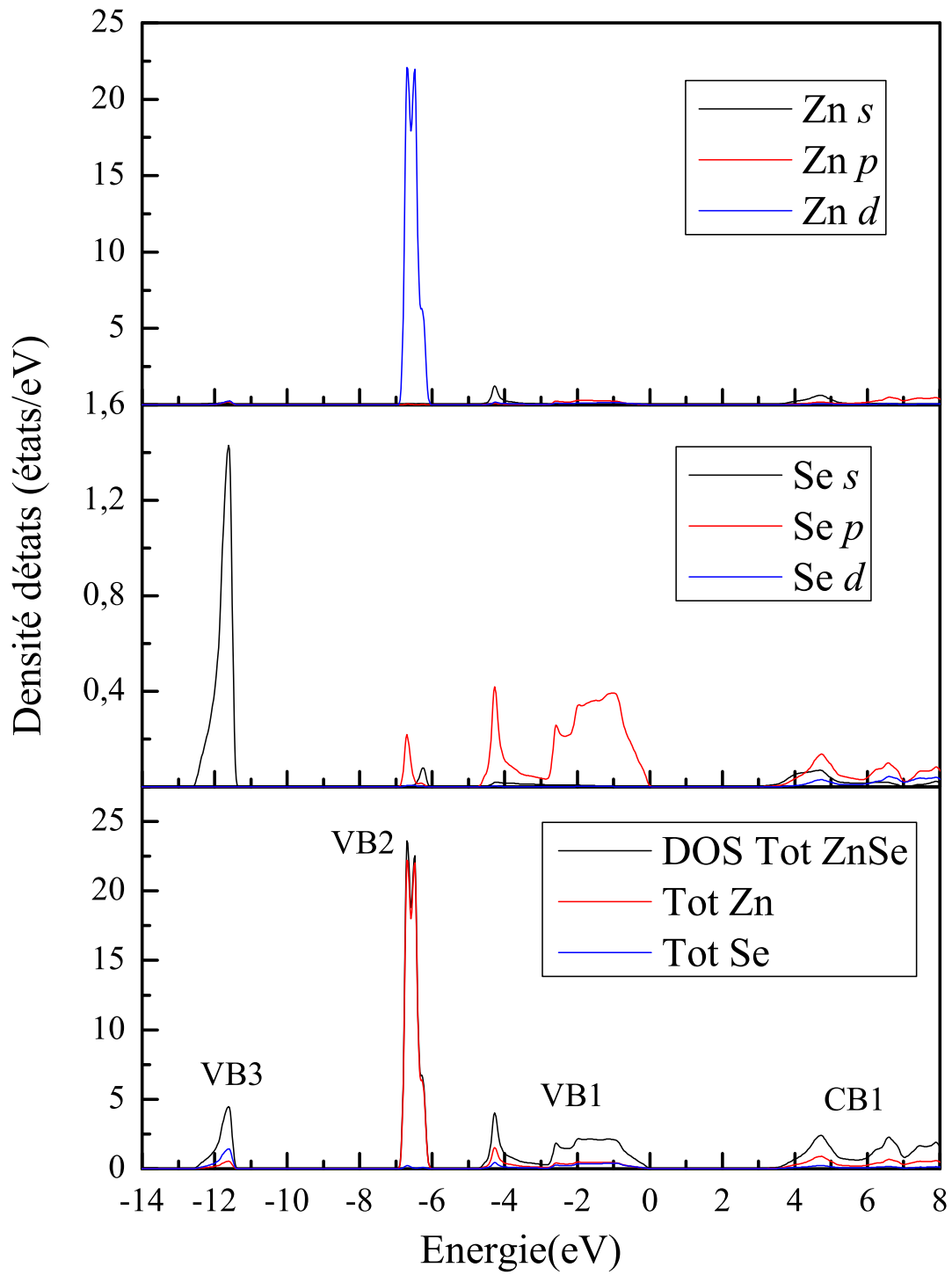


Figure 3.12 — Densités d'états totales et partielles du composé ZnSe.

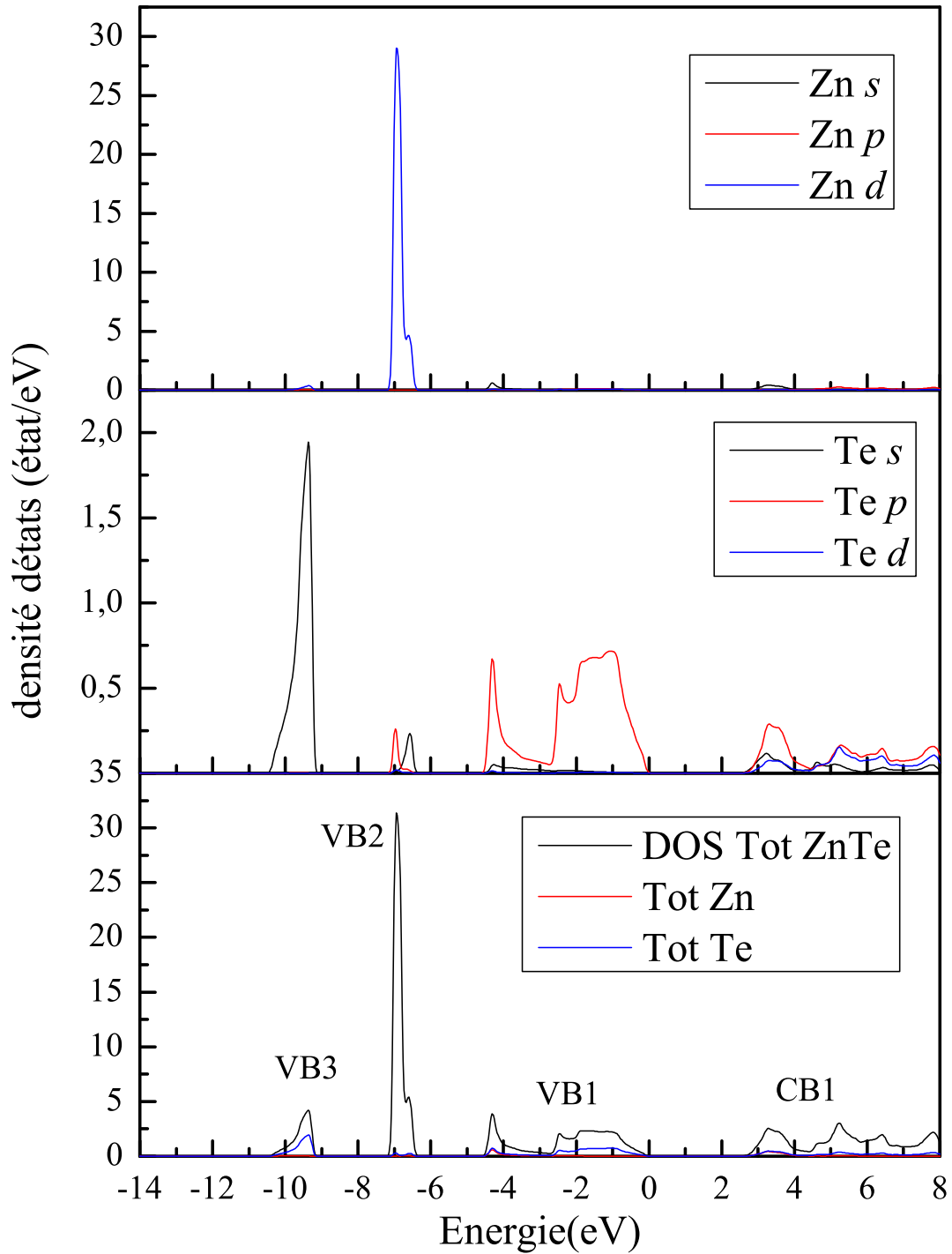


Figure 3.13 — Densités d'états totales et partielles du composé ZnTe.

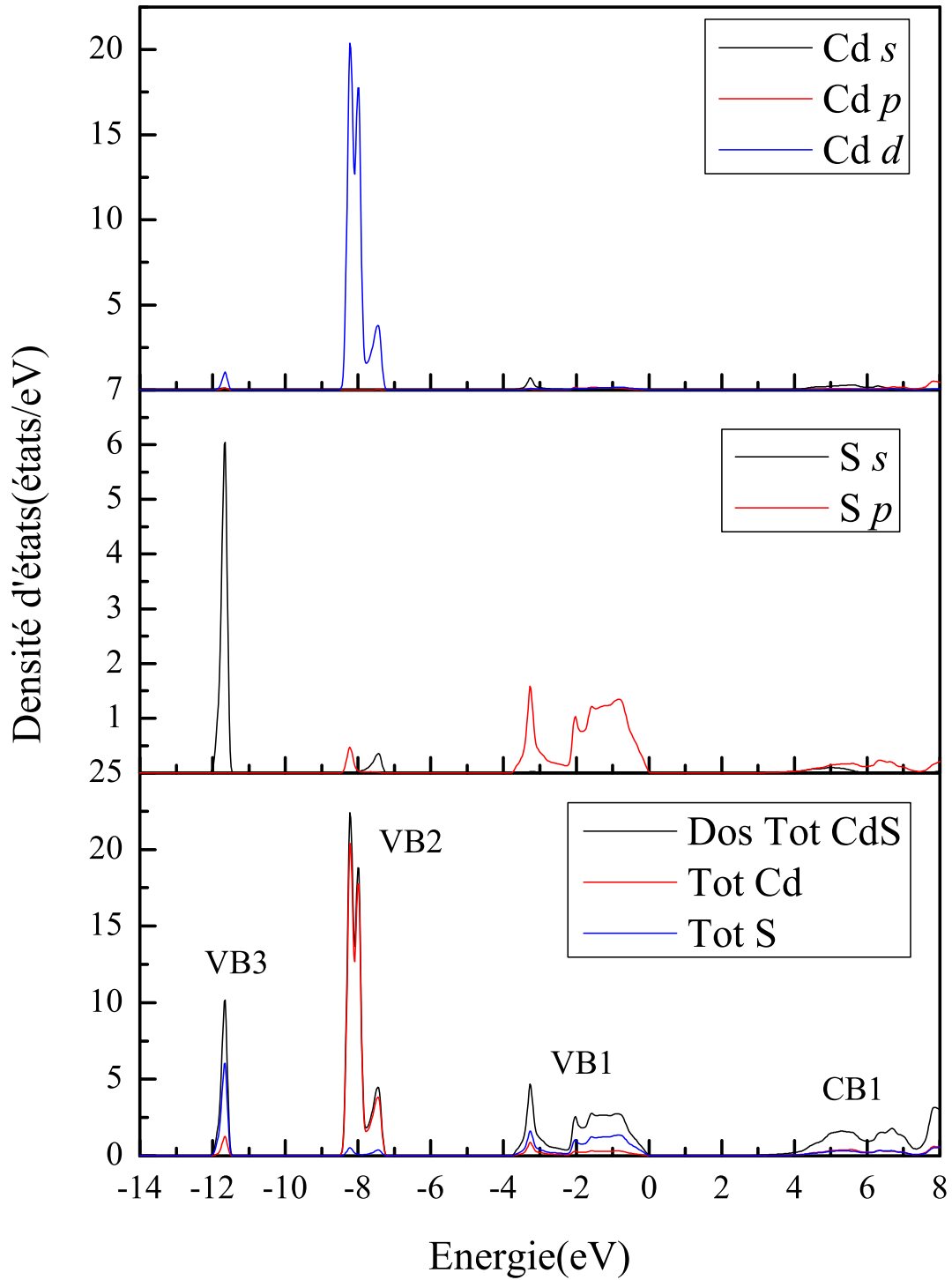


Figure 3.14 — Densités d'états totales et partielles du composé CdS.

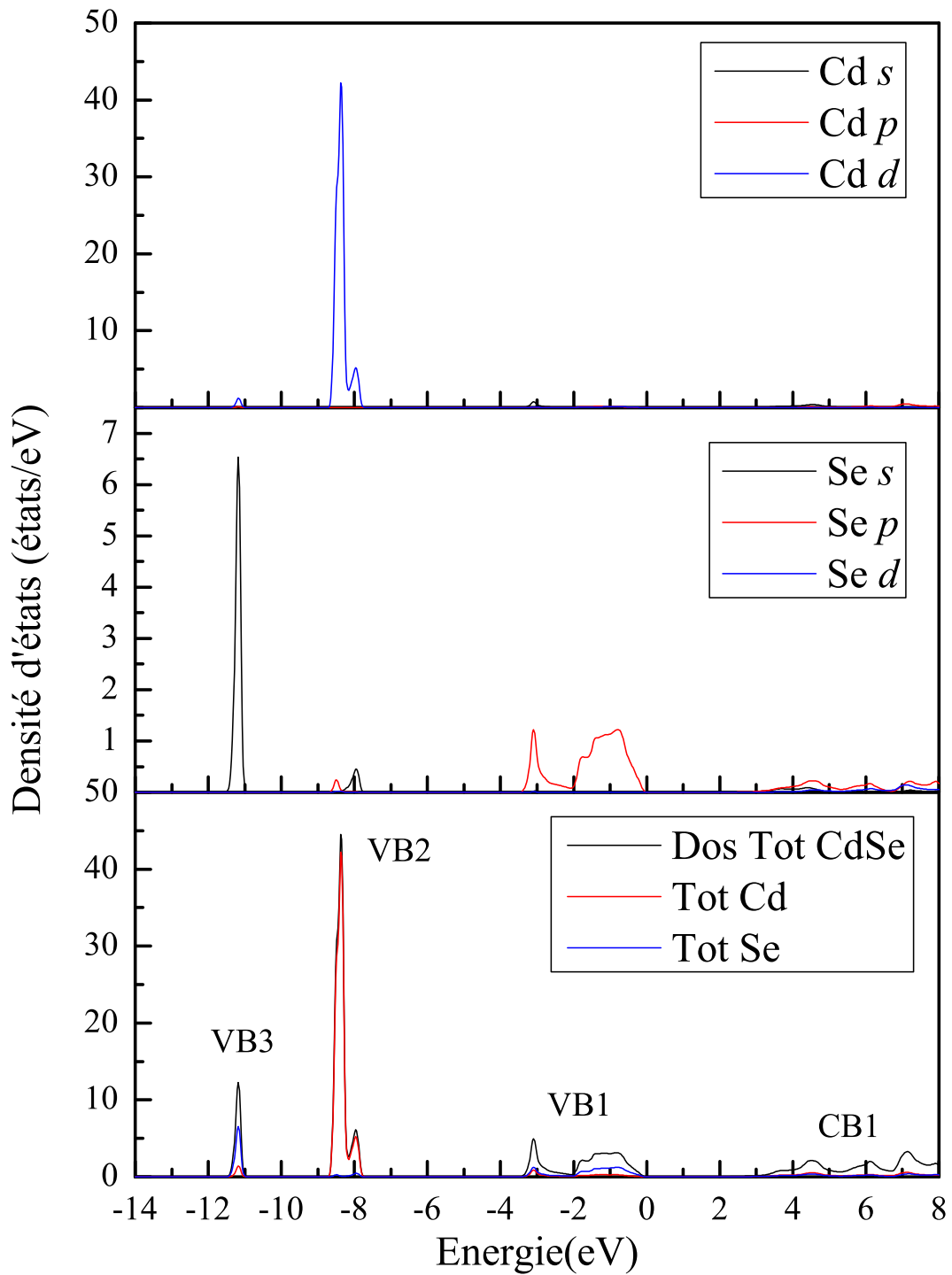


Figure 3.15 — Densités d'états totales et partielles du composé CdSe.

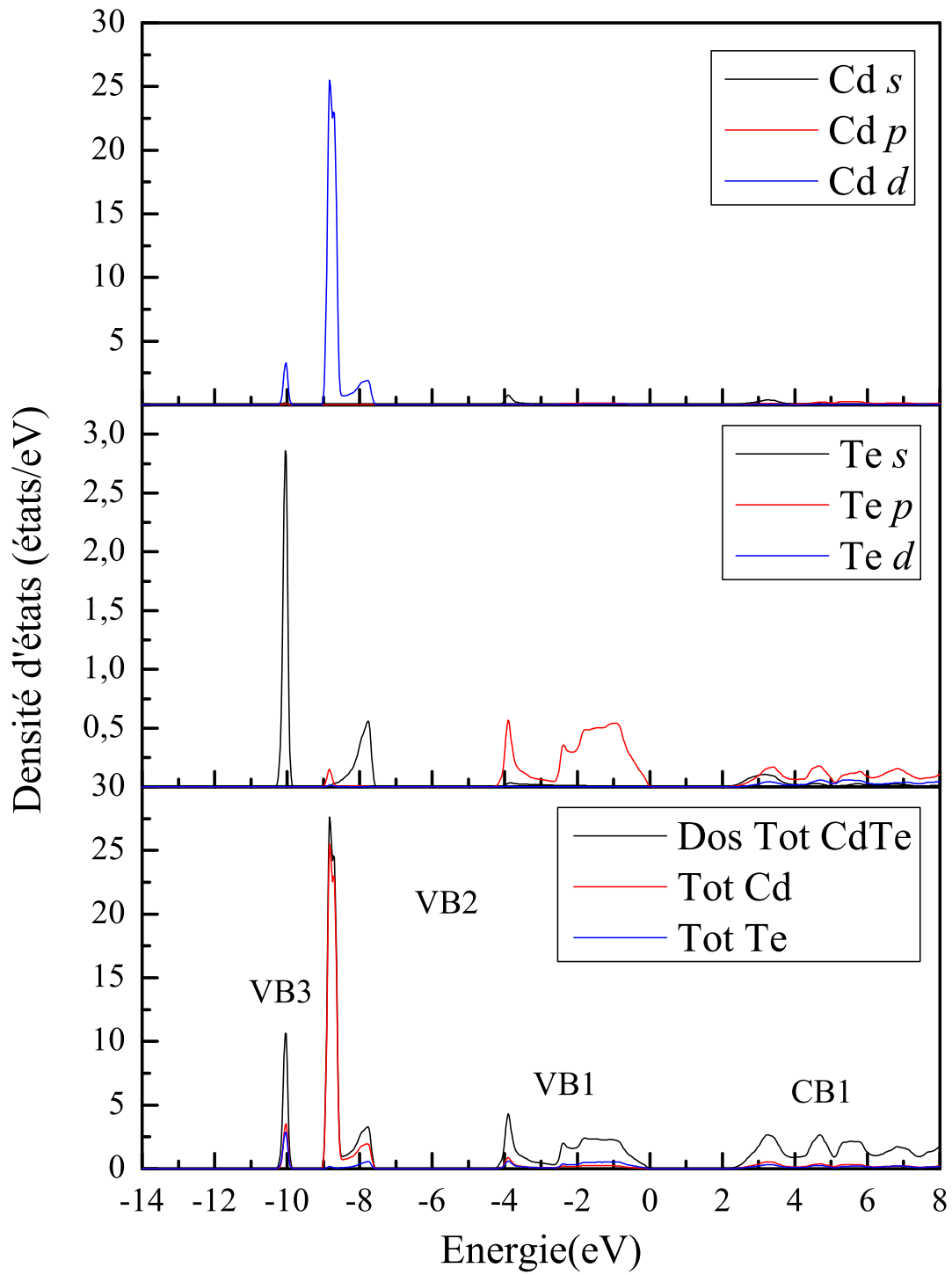


Figure 3.16 — Densités d'états totales et partielles du composé CdTe.

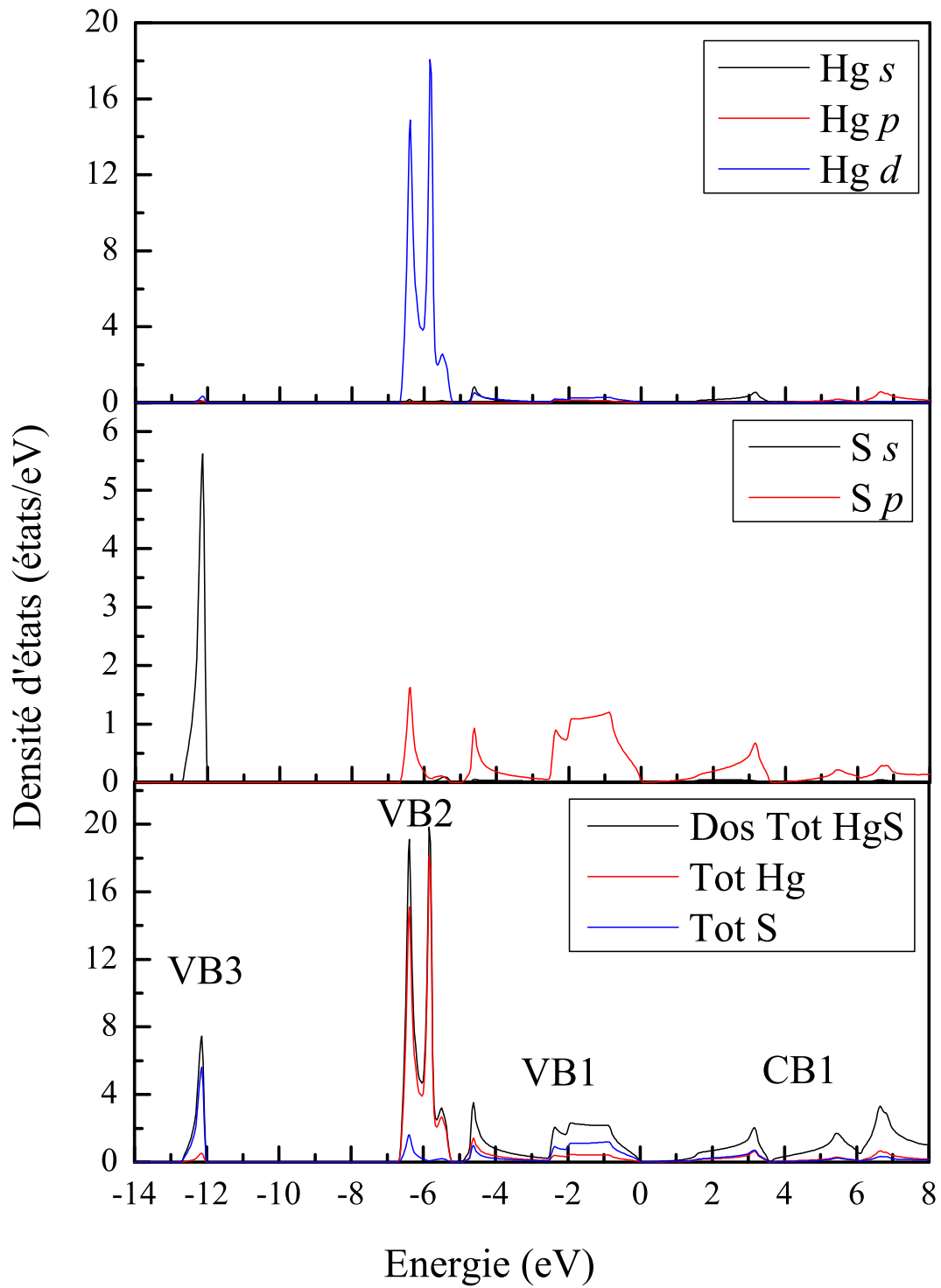


Figure 3.17 — Densités d'états totales et partielles du composé HgS

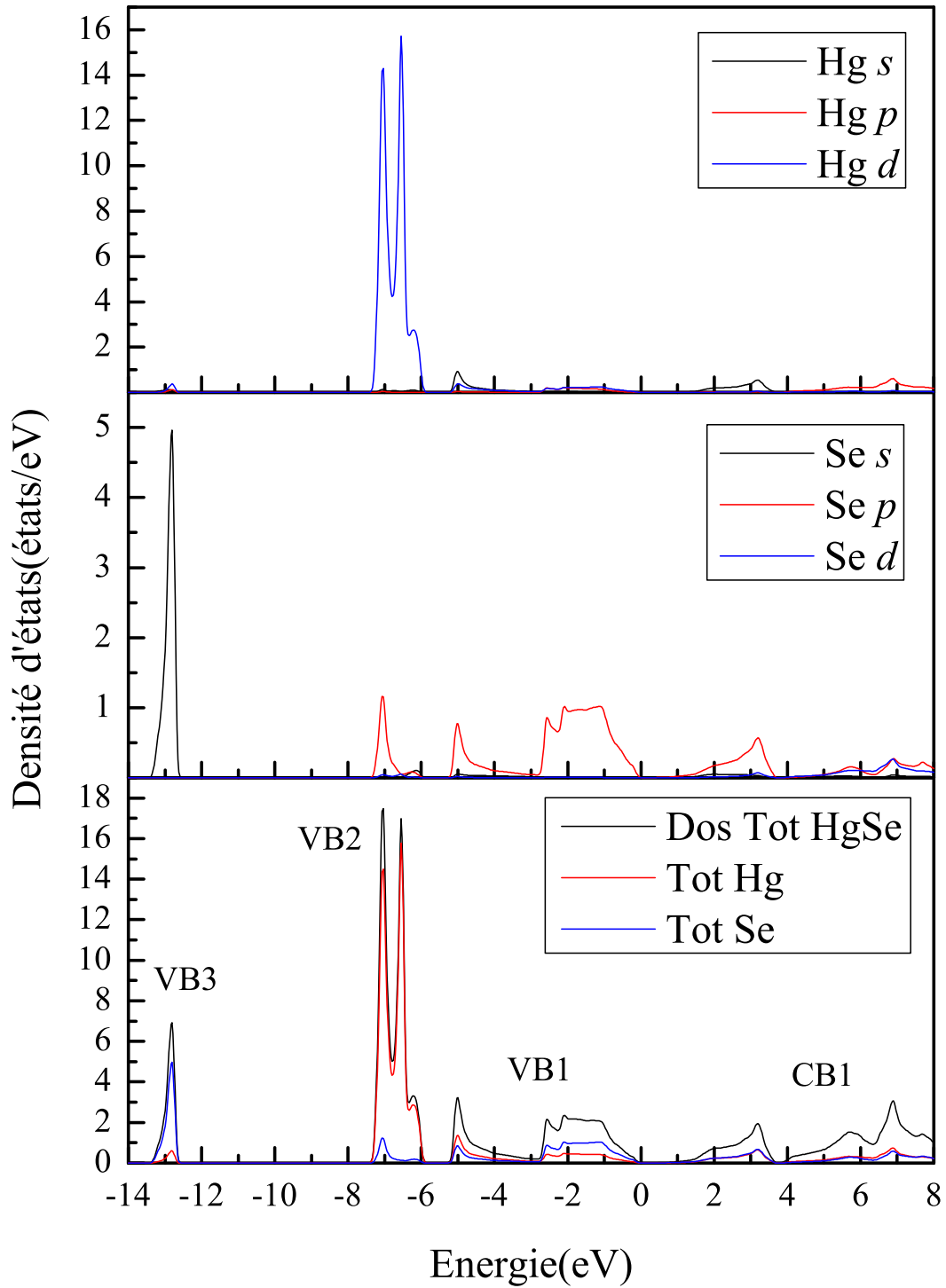


Figure 3.18 — Densités d'états totales et partielles du composé HgSe

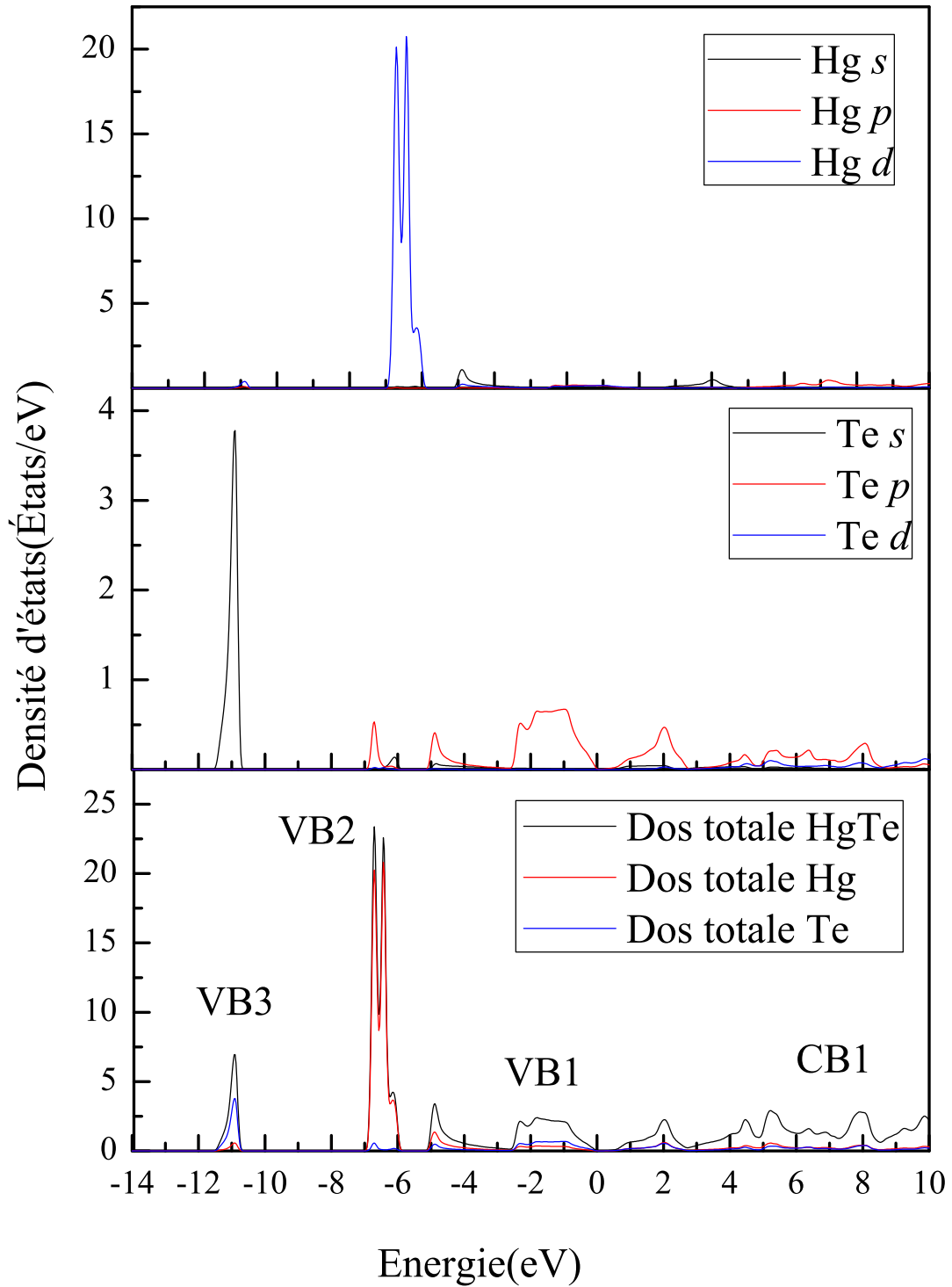


Figure 3.19 — Densités d'états totales et partielles du composé HgTe.

	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdS	CdSe	CdTe	HgS	HgSe	HgTe
Present calcul									
RL	65.3	395.1	887.9	50.2	372.4	825.62	-103.36	238.84	756.67
RL+EV	54.2	360.4	774.7	42.07	344.89	796.17	-69.77	256.48	755.06
théorique	66 ^a	398 ^a	916 ^a	50 ^a	369 ^a	880 ^a	-87 ^a	238 ^a	781 ^a
	79 ^b	409 ^b	911 ^b						
	84 ^c	408 ^c	884 ^c			829 ^c			
experimental	64 ^d	420 ^d				900 ^e		450 ^d	1080 ^d
		400 ^f	910 ^f	62 ^f	416 ^f	800 ^f		396 ^f	910 ⁱ
	86 ^f	420 ^g	950 ^h		390 ^g	810 ^g		300 ⁱ	

^aRéférence [80], ^bRéférence [62], ^cRéférence [81], ^dRéférence [75], ^eRéférence [82],
^fRéférence [83], ^gRéférence [84], ^hRéférence [85], ⁱRéférence [86]

Tableau 3.5 — Calcule de l'écart (splitting) spin orbite (meV) pour les composés II-VI étudiés dans la structure ZB, comparés aux données expérimentales et aux valeurs théoriques.

3.4.3.2 La masse effective

La masse effective est indispensable pour comprendre les phénomènes de transports, les effets d'excitations et la notion d'électron-trou dans les matériaux semiconducteurs [62]. Elle est déterminée usuellement par la résonance cyclotron, les mesures d'electro reflectance ou par l'analyse des données de transports [62].

Nous présentons les résultats de nos calculs de la masse effective au bas de la bande de conduction au point Γ dans le tableau 3.6, et cela pour les deux cas relativiste et non-relativiste. On peut déduire les résultats suivants :

- la masse effective de la bande de conduction décroît avec l'augmentation du nombre atomique de l'anion ($S \rightarrow Se \rightarrow Te$).
- l'effet relativiste réduit considérablement les masses effectives. Cette dernière est plus prononcable dans le cas des composés ayant des éléments lourds telle que ZnTe et le HgTe.

	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdS	CdSe	CdTe	HgS	HgSe	HgTe
Present calcul									
RL	0.0867	0.057	0.059	0.078	0.041	0.032	0.0061	0.0184	0.0092
NR	0.107	0.080	0.100	0.080	0.057	0.057	0.0166	0.0479	0.049
Théorique	0.177 ^a	0.097 ^a	0.090 ^a	0.158 ^c	0.118 ^c	0.100 ^a			
	0.186 ^b	0.131 ^b	0.113 ^b			0.101 ^c			
Experimental	0.184 ^d	0.13 ^d		0.12 ^d	0.20 ^c				
	0.340 ^d	0.17 ^d	0.13 ^d			0.096 ^e			

^aRéférence [62], ^bRéférence [81], ^cRéférence [87], ^dRéférence [88], ^eRéférence [89].

Tableau 3.6 — Calcul des masses effectives pour les composés II-VI étudiés dans la structure ZB, comparés avec aux expérimentales et aux valeurs théoriques.

3.5 Propriétés optiques

Pour évaluer les propriétés optiques, on a utilisé un nombre élevé de points k . La zone de *Brillouin* est représentée par 1496 points dans la partie non réduite. Les paramètres optiques peuvent être obtenus à partir de la fonction diélectrique, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, calculé avec l'approche de *Ehrenreich et Cohen* [90]

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est donnée par :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_i \sum_j \int_{BZ} |eP_{ij}|^2 \delta(E_f^k - E_i^k - \hbar\omega) d^3k \quad (3.5)$$

e est le vecteur de polarisation du champ électrique, k représente les points de la zone irréductible de *Brillouin*, E_i et E_f sont les énergies de liaison de l'état initial et final respectivement, P_{ij} représentent les éléments de la matrice du moment [90].

La partie réelle de la fonction diélectrique, $\varepsilon_1(\omega)$, est obtenue à partir de la fonction $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la transformation de *Kramers-Kronig*, écrite ci-dessus :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (3.6)$$

Dans ce présent travail, nous avons calculé la constante diélectrique relative aux matériaux II-VI.

La constante diélectrique macroscopique $\varepsilon_1(0)$ est tirée aux limites de faibles énergies de $\varepsilon_1(\omega)$. On note que $\varepsilon_1(0)$ correspond à la constante diélectrique statique ε_∞ .

Nos résultats concernant la constante diélectrique ε_∞ sont présentés dans le tableau 3.7 avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques. À l'exception du composé CdS, on remarque que nos résultats pour ε_∞ sont en bon accord avec les données expérimentales présentés dans le tableau 3.7. Ces valeurs montrent que la constante diélectrique statique ε_∞ croît avec le nombre atomique Z de l'anion (i.e. S \rightarrow Se \rightarrow Te), et cela pour les trois familles des composés étudiés.

En comparant la variation de la constante diélectrique ε_∞ avec la taille du cation, on trouve le même ordre de grandeur pour les composés ZnX et CdX (X=S, Se et Te). Notons que le même résultat a été obtenu par *Briki et al* [91] pour la famille des composés III-V.

	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdS	CdSe	CdTe	HgS	HgSe	HgTe
Present calcul	4.87	5.39	6.87	2.35	5.06	7.27	9.95	16.65	16.90
<i>FP – LAPW</i> ^a	6.18	7.40	9.02						
<i>TD – DFT</i> ^b	5.71	6.74	7.99	4.89	6.26	6.70		16.4	
<i>LCAO</i> ^c	5.63	5.56	5.24	5.05	5.68	9.02			
Experimental	5.2 ^d	5.9 ^e , 6.3 ^f	7.3 ^{g,h}	5.2 ⁱ	5.8 ^e , 6.2 ^f	7.2 ^g , 7.1 ^j		15.7 ^k	

^aRéférence [92], ^bRéférence [93], ^cRéférence [94], ^dRéférence [95], ^eRéférence [96],
^fRéférence [75], ^gRéférence [97], ^hRéférence [98], ⁱRéférence [99], ^jRéférence [100],
^kRéférence [101].

Tableau 3.7 — Calcul des constantes diélectriques ε_∞ pour les composés II-VI étudiés, dans la structure ZB, comparés avec les données expérimentales et aux valeurs théoriques.

Les résultats de la constante diélectrique réelle et imaginaire sont présentés respectivement dans les figures 3.20-3.28 pour les composés ZnX, CdX et HgX (X=S, Se, Te). La variation de la constante diélectrique (partie réelle et imaginaire) est tracée avec d'autres courbes expérimentales et théoriques [93].

On remarque en premier lieu la ressemblance des spectres des composés de la même famille (ZnX, CdX et HgX). Pour le ZnTe et le CdTe, la constante diélectrique présentée dans les figures 3.20 et 3.21 montre un changement remarquable lors de l'inclusion ou l'exclusion de l'effet relativiste dans nos calculs. Les calculs non-relativiste donnent des constantes diélectrique supérieures à celles calculés avec l'approche relativiste. Ces spectres sont majoritairement en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Nous avons déterminé les pics d'absorptions pour chaque composé. Cela correspond à des transitions électroniques des états de valence vers les états de conduction. Le tableau 3.8 résume les transitions optiques proches des points de haute symmetrie dans la structure zinc blende des composés II-VI étudiés.

	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdS	CdSe	CdTe	HgS	HgSe	HgTe
$\Gamma_{1C} - \Gamma_{15V}$	3.15	2.64	2.48	2.53	1.90	1.62	-0.11	-0.38	-0.3
$\Gamma_{15C} - \Gamma_{15V}$	6.97	6.28	4.61	7.46	6.47	4.505	6.31	5.90	4.54
$\Gamma_{1V} - \Gamma_{15V}$	-12.68	-12.51	-10.37	-11.46	-11.30	-10.20	-13.56	-13.2	11.86
$X_{3C} - X_{5V}$	6.83	6.20	7.21	6.80	5.90	4.65	6.52	6.00	5.37
$X_{1C} - X_{5V}$	6.50	6.07	4.66	5.98	5.56	4.37	5.78	5.27	4.41
$X_{5C} - X_{5V}$	14.29	13.78	11.63	12.64	11.47	10.89	13.02	12.49	11.38
$L_{1C} - L_{3V}$	4.95	4.32	3.35	4.83	3.98	3.04	3.02	2.50	2.04
$L_{3C} - L_{3V}$	8.33	7.74	6.12	8.25	7.48	5.82	8.17	7.643	6.36
$K_{2C} - K_{2V}$	11.79	11.36	9.49	10.28	9.96	8.79	10.76	10.40	9.30
$K_{1C} - K_{2V}$	6.66	5.31	4.87	6.39	5.70	4.49	5.47	6.89	4.39

Tableau 3.8 — Transitions optiques pour les composés II-VI étudiés dans la structure ZB

Pour le ZnTe, le premier pic E_1 (3.44eV) correspond aux transitions $\Gamma_{1C}-\Gamma_{15V}$ et $L_{1C}-L_{3V}$ d'énergie 2.48eV et 3.35eV respectivement. Le second pic E_2 (4.88eV) peut être relié aux transitions $\Gamma_{15C}-\Gamma_{15V}$, $X_{1C}-X_{5V}$ et $K_{1C}-K_{2V}$ avec des énergies de 4.61eV, 4.66eV et 4.87eV. Le dernier pic E_5 (6.10eV) correspond à la transition $L_{3C}-L_{3V}$.

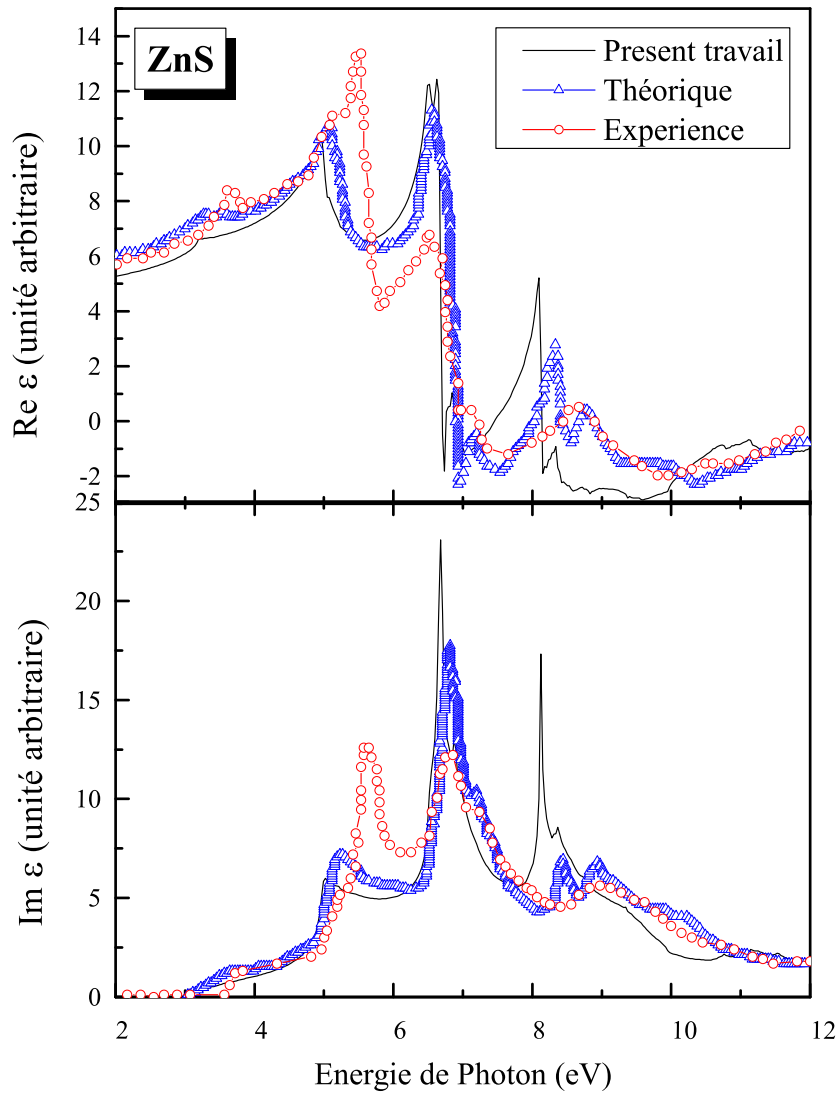


Figure 3.20 — La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé ZnS en utilisant l'approche d'Engel Vosko comparée aux travaux théorique et expérimental [93]

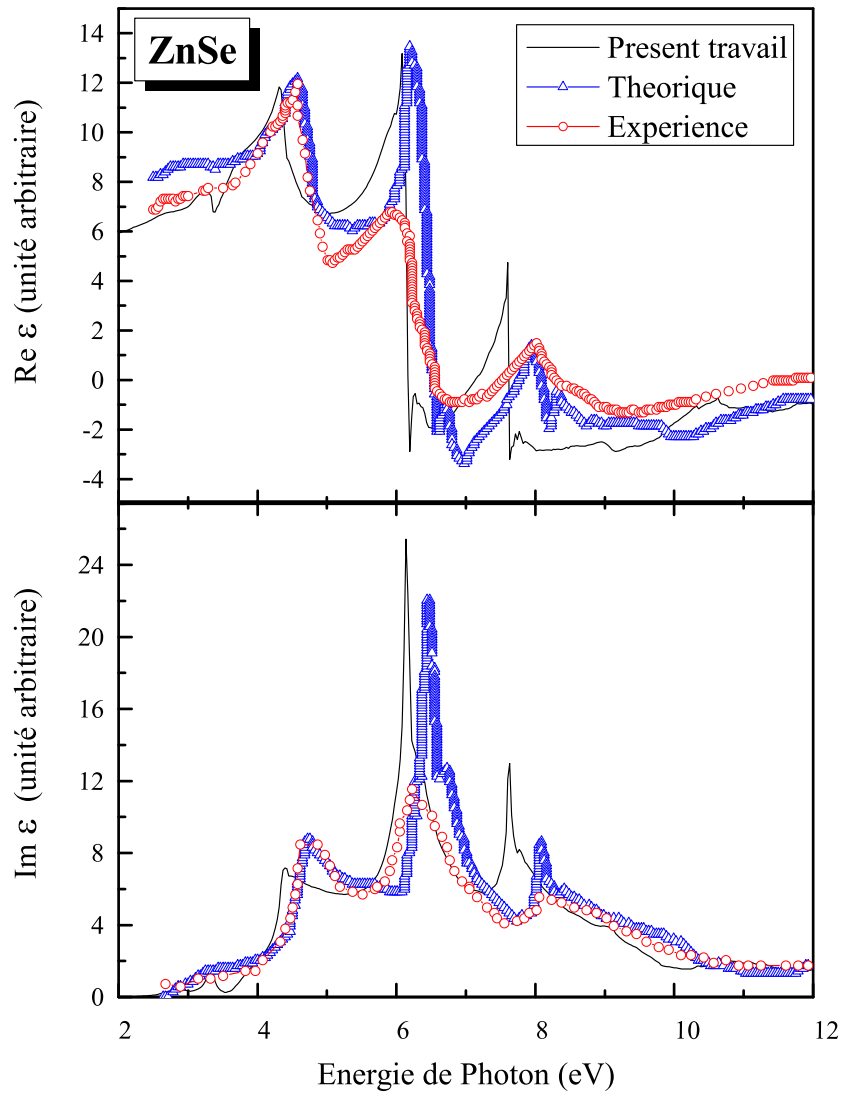


Figure 3.21 — La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé ZnSe en utilisant l'approche d'Engel Vosko comparée aux travaux théorique et expérimental [93]

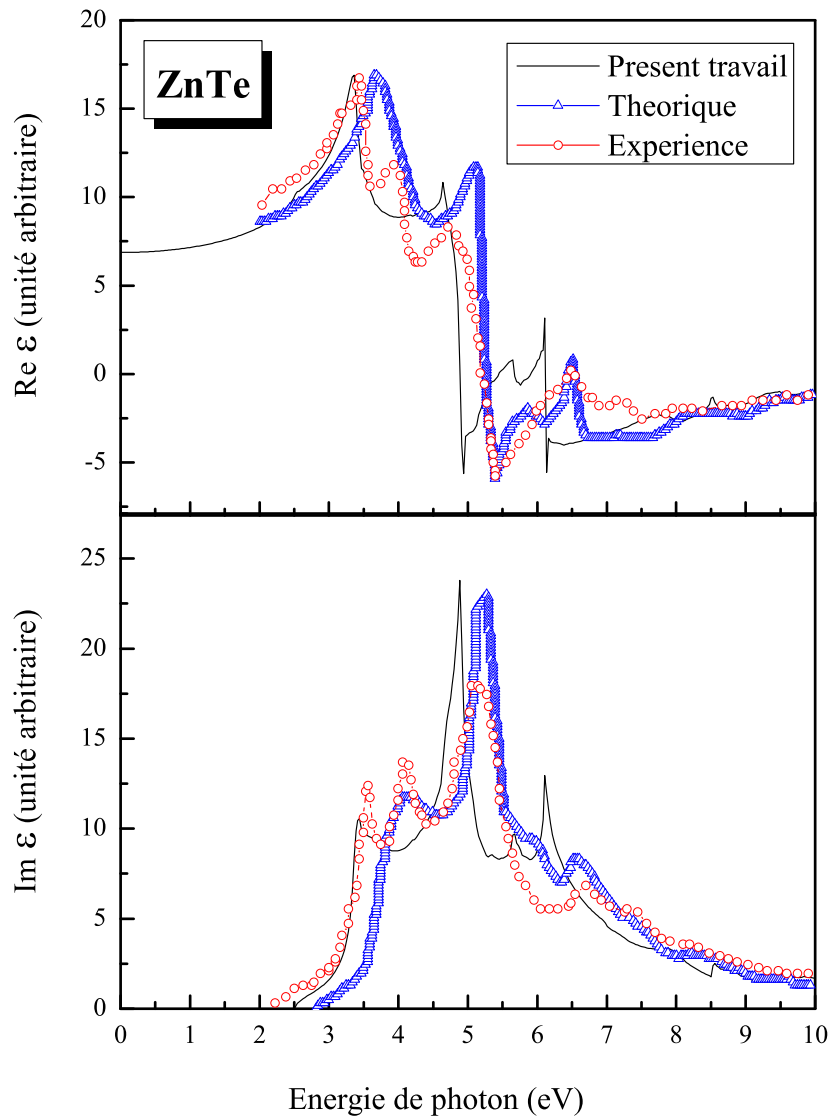


Figure 3.22 — La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé ZnTe en utilisant l'approche d'Engel Vosko comparée aux travaux théorique et expérimental [93]

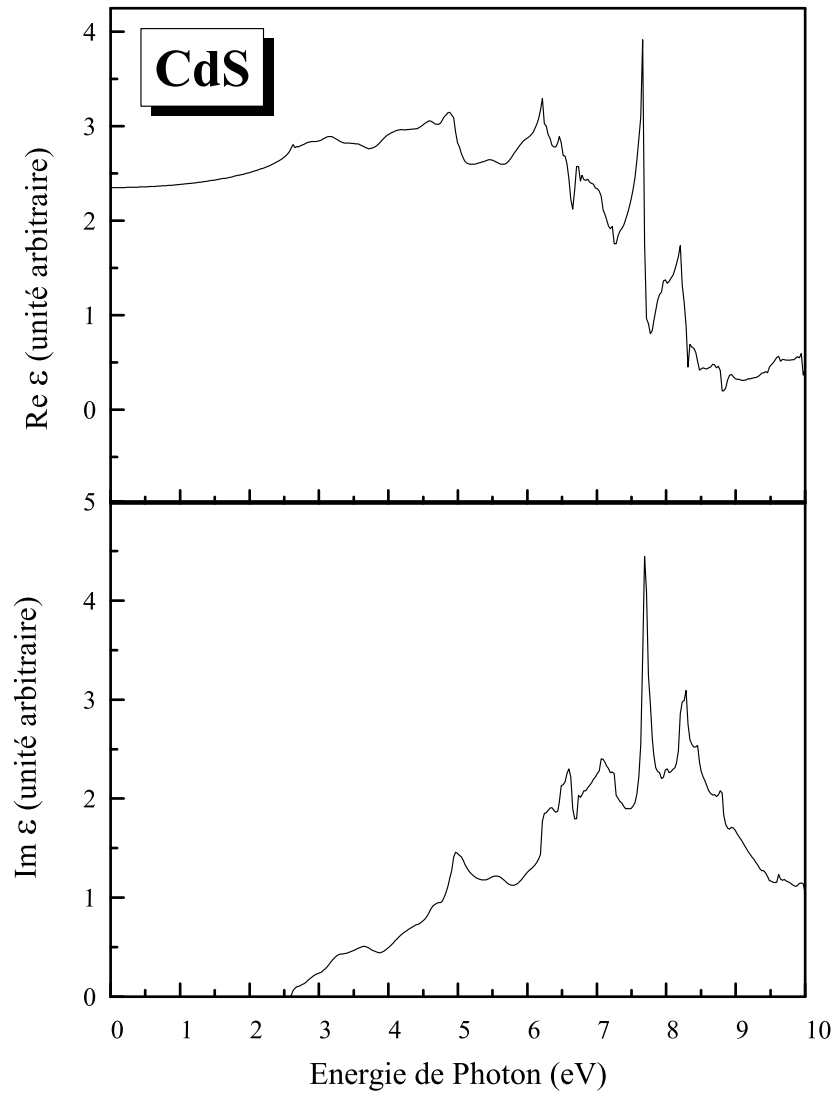


Figure 3.23 — La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé CdS en utilisant l'approche d'Engel Vosko.

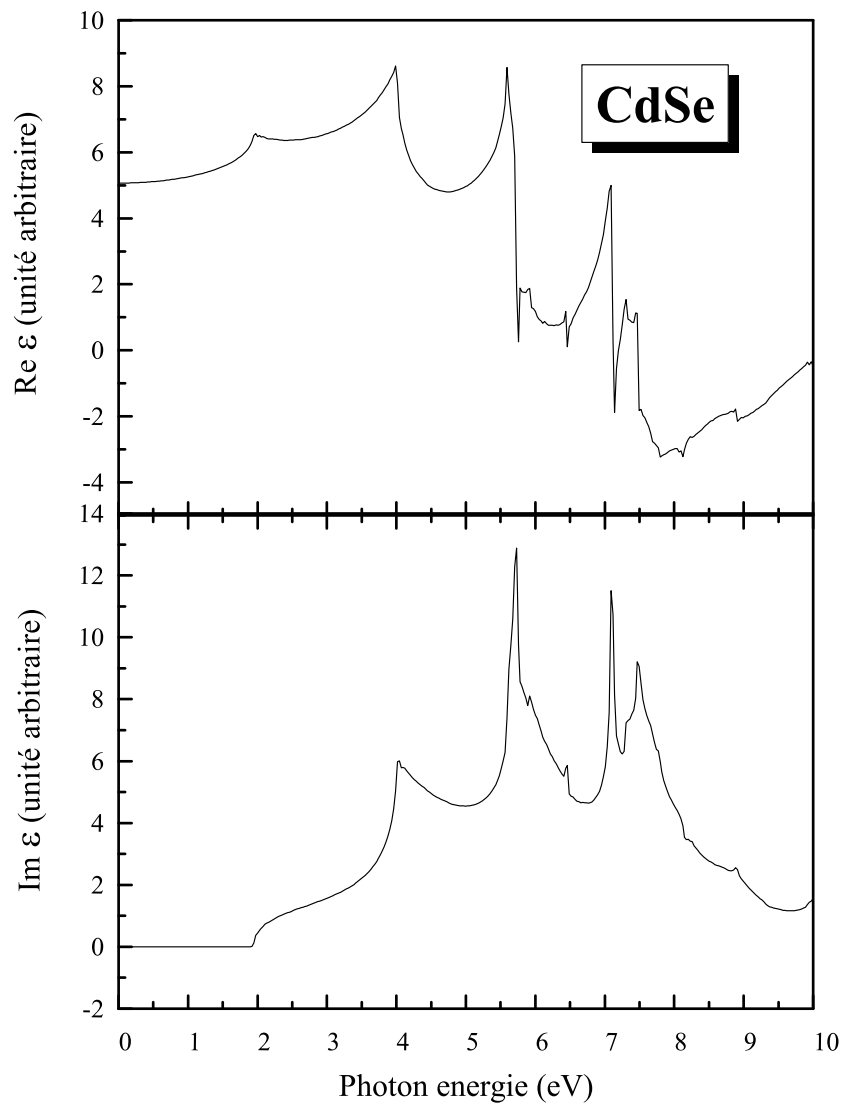


Figure 3.24 — La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé CdSe en utilisant l'approche d'Engel Vosko.

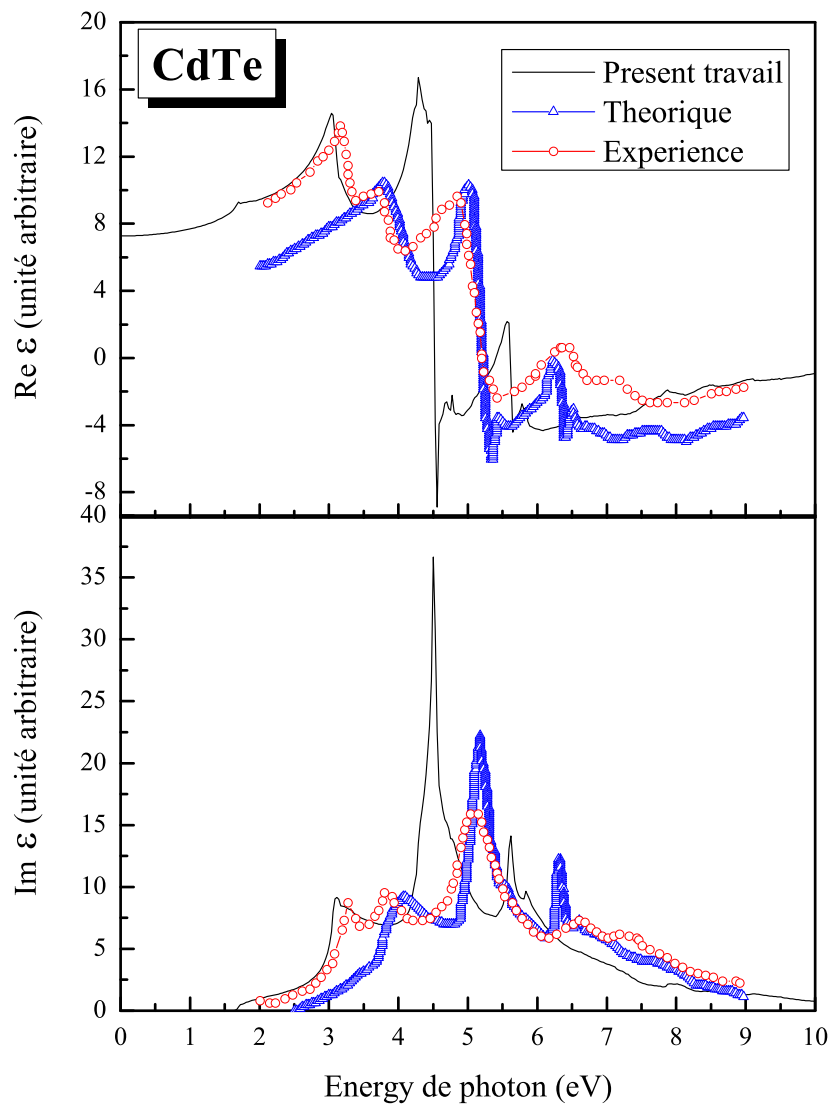


Figure 3.25 — La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé CdTe en utilisant l'approche d'Engel Vosko comparée aux travaux théorique et expérimental [93]

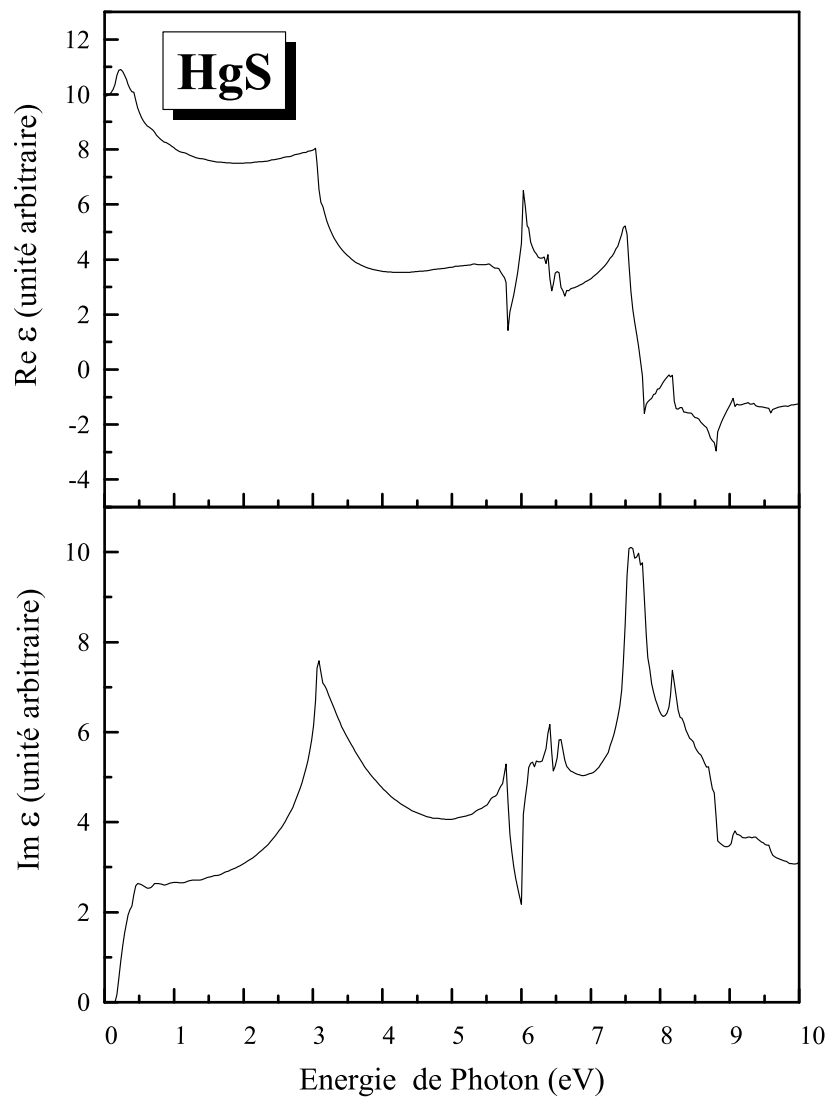


Figure 3.26 — La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé HgS en utilisant l'approche d'Engel Vosko.

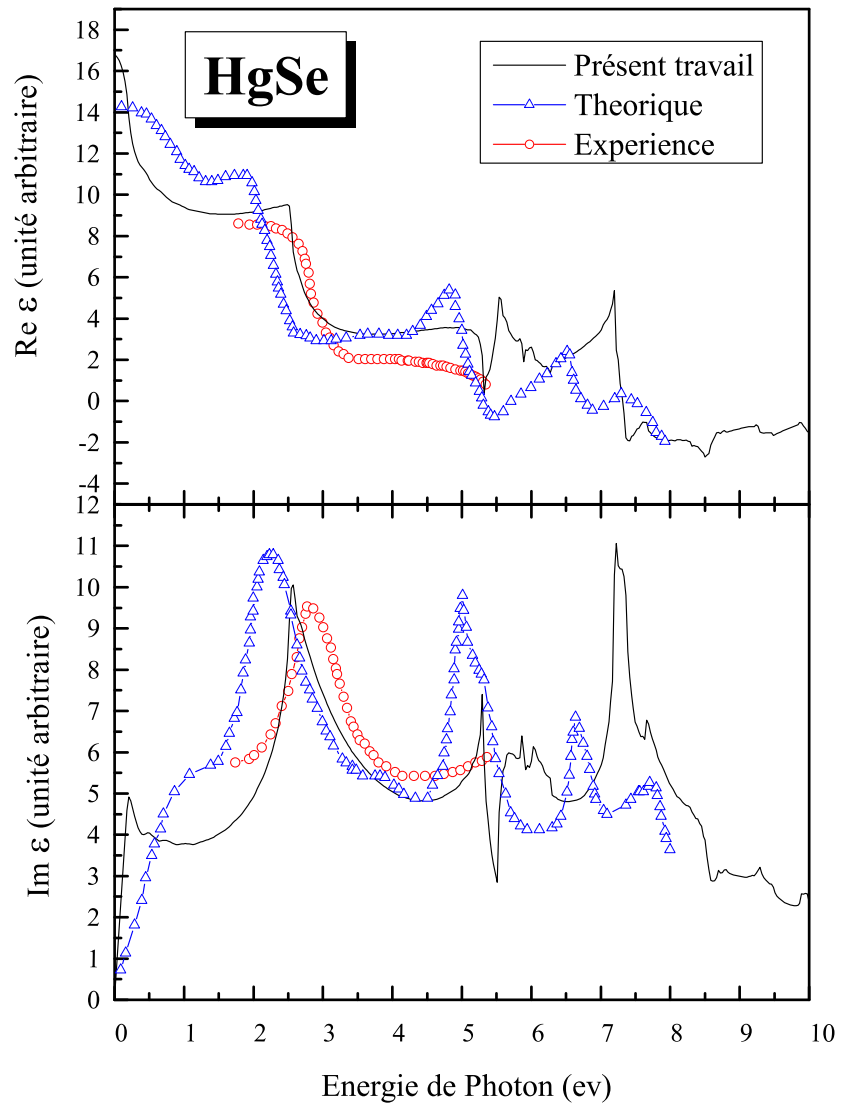


Figure 3.27 — La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé HgSe en utilisant l'approche d'Engel Vosko comparée aux travaux théorique et expérimental [93]

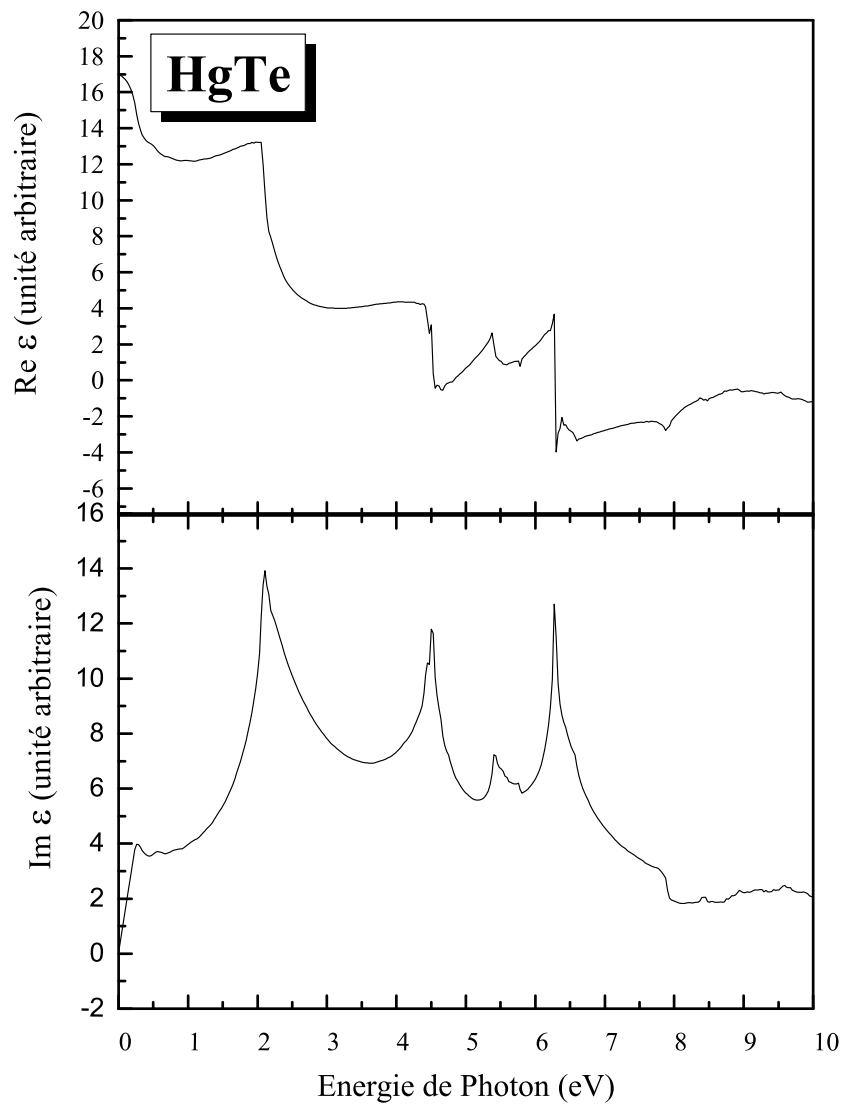


Figure 3.28 — La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé HgTe en utilisant l'approche d'Engel Vosko.

4 Polytypisme dans les semiconducteurs II-VI

Il ne suffit pas que
la pensée recherche sa réalisation,
il faut que la réalité recherche la pensée

– *Anonymous* –

4.1 Introduction

Ce chapitre concerne l'étude du polytypisme dans les composés ZnX (X=S, Se, Te), en utilisant la méthode du pseudopotentiel de type Ab-initio. Nous examinons les propriétés structurales, thermodynamiques et optoélectroniques des différents polytypes de chaque composé.

4.2 Méthode de calcul

Les calculs sont effectués avec le code *PWscf* pour les deux structures zinc-blende (3C) et wurtzite(2H, 4H et 6H), en utilisant des pseudopotentiels ultrasoft de *Rappe et al* [102].

L'énergie et le potentiel d'échange-corrélation utilisés dans l'approximation LDA sont ceux déterminés par *Ceperley Alder* [34] et paramétrés par *Perdew et Zunger* [38]. Nos résultats convergent à 10^{-3} Ryd près pour une énergie de coupure de $80Ry$.

L'échantillonnage de la zone de *Brillouin* associé à la structure zinc-blende a été effectué sur une grille de $8 \times 8 \times 8$ points, et $8 \times 8 \times M$ ($M=6, 4, 2$) pour les structures wurtzite ($2H$, $4H$ et $6H$).

Afin de déterminer la géométrie d'équilibre, on minimise l'énergie totale en tenant compte de la relaxation des atomes. Dans le cas de la structure zinc-blende, les propriétés d'équilibre structurales sont obtenues par minimisation de l'énergie totale en fonction du volume. Les énergies totales calculées pour différents volumes sont ajustées à l'équation d'état de *Murnaghan's* [64], pour déterminer le paramètre de maille d'équilibre et le module de compressibilité.

Dans le cas des polytypes hexagonales, les paramètres structuraux à déterminer sont le volume V et le paramètre interne u . Pour déterminer les paramètres structuraux d'équilibre a et c et le paramètre interne u , on a suivie une procédure de trois étapes, en incluant la relaxation des atomes comme décrit par *Bechstedt et al* [21] :

1. déterminer l'énergie totale $E = E(a, c)$ sur une grille régulière (a, c) .
2. optimiser le paramètre interne u pour la valeur optimale (a, c) de l'étape précédente.
3. optimiser l'énergie $E(a, c)$ pour la valeur du paramètre interne u optimisé.

Finalement, on applique l'équation de *Murnaghan* [64] pour déterminer l'énergie d'équilibre $E = E(V)$ (ou $V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$ est le volume d'équilibre par paire de composé II-VI et p représente le nombre de bicouches dans une maille élémentaire), le module de compressibilité B_0 et sa pression dérivée B'_0 .

La structure wurtzite est représentée respectivement par une maille élémentaire hexagonale à quatre, huit et douze atomes pour les polytypes $2H$, $4H$ et $6H$. 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 .

Pour un tétraèdre idéal non déformé, le rapport $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}}$ et le paramètre interne $u = \frac{3}{8}$. Une variation de ces valeurs correspond à un changement d'angle dans le tétraèdre. Ces paramètres caractérisent la géométrie atomique : $[\frac{2c}{pa} - 1.633]$ et $[u - 0.375]$. Avec la valeur optimisée de u on contrôle son influence sur le rapport c/a et sur le

volume V. Une faible déviation du paramètre u peut modifier significativement les propriétés électroniques locales ainsi que le champ cristallin interne. Cet effet est due à la présence d'une polarisation spontanée dans les polytypes hexagonaux [103]-[104]-[105, 106].

La figure (4.1) montre la séquence d'empilement dans les polytypes $2H$, $3C$, $4H$ et $6H$ respectivement. Dans la structure zinc-blende ($3C$), l'empilement compte trois couches répétées périodiquement (ABC ABC...). Toutes les liaisons A-B sont les mêmes, les angles sont exactement tétraédriques (109.5°). Dans la structure wurtzite ($2H$), on aura la répétition de deux couches (AB AB...). Dans les polytypes $4H$ et $6H$, la séquence d'empilement comporte quatre et six couches, qui correspondent respectivement à (ABCB ABCB...) et (ABCACB ABCACB...).

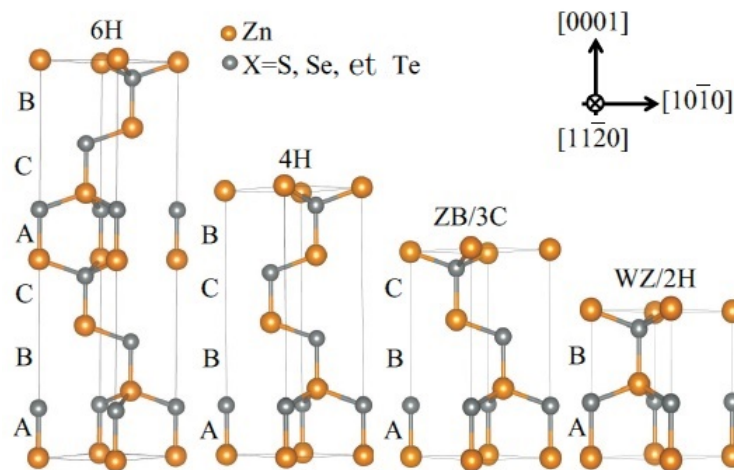


Figure 4.1 — Empilement dans la direction (0001) des polytypes $3C$ et pH ($p = 2, 4, 6$) pour les matériaux II-VI. La séquence d'empilement est indiquée. Cations : sphères marrons, anions : sphères grises

4.3 Propriétés structurales

Les figures 4.2 et 4.3 présentent l'énergie totale $E = E(a, c)$ déterminée sur une grille régulière (a, c).

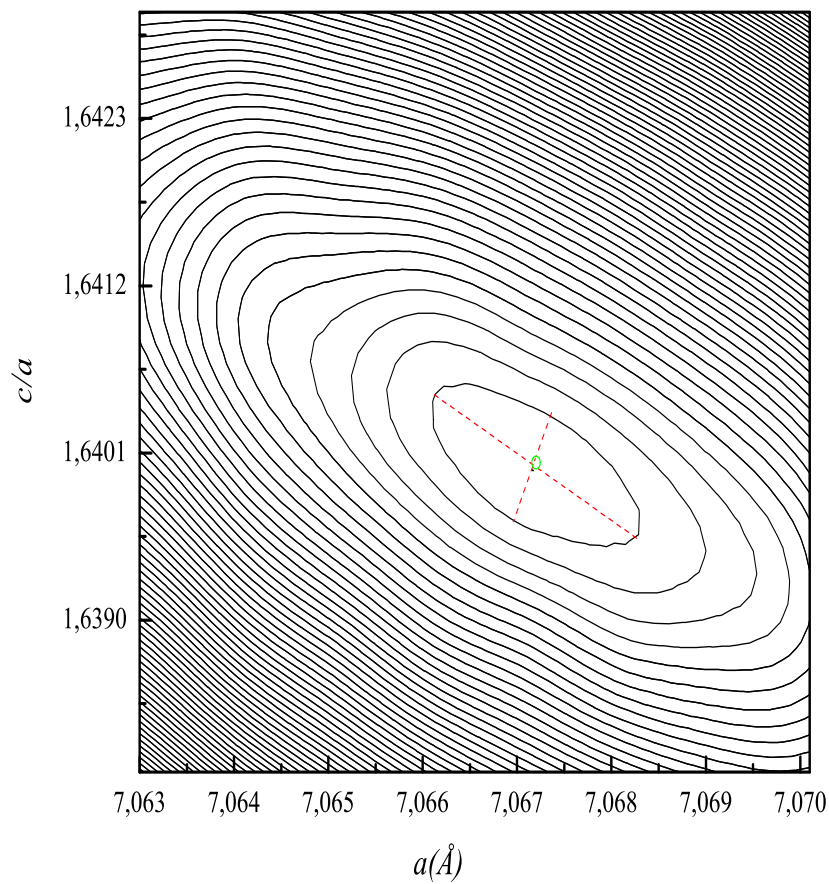


Figure 4.2 — Lignes Isoénergétiques (écart de 1 meV) des énergies totales $E(c,a)$ par paire cation-anion des polytypes $2H$ du composé ZnS. Le centre permet de déterminer les valeurs d'équilibre a et c/a

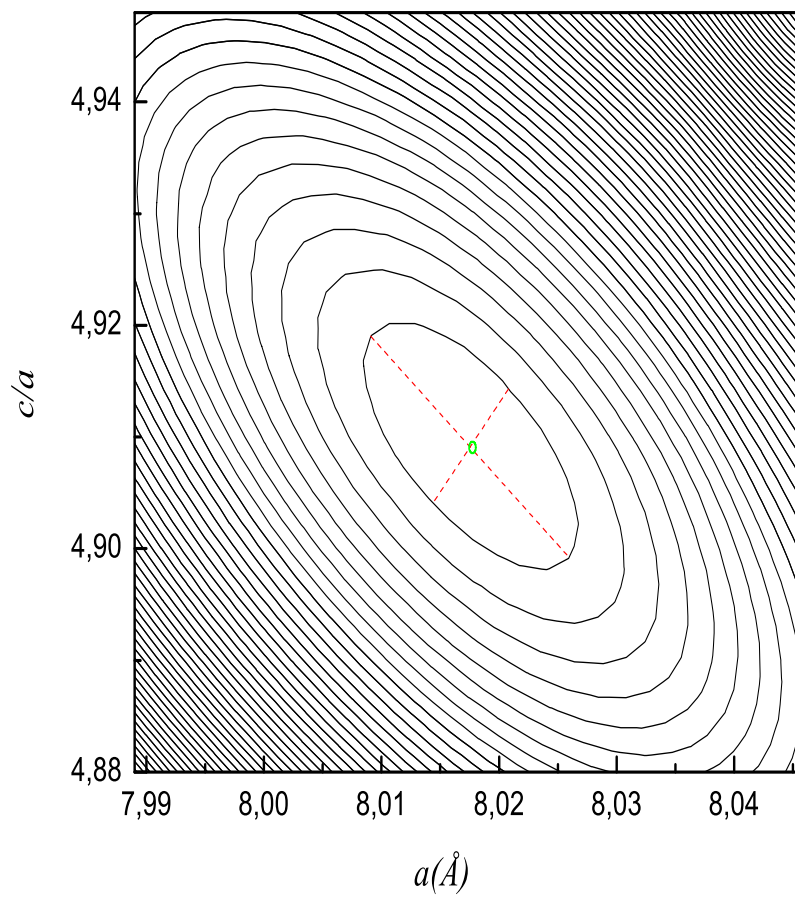


Figure 4.3 — Lignes Isoénergétiques (écart de 1 meV) des énergies totales $E(c,a)$ par paire cation-anion des polytypes $6H$ du composé ZnTe. Le centre permet de déterminer les valeurs d'équilibre a et c/a

Les résultats de l'optimisation structurales pour les quatres polytypes de chaque composé II-VI étudié sont donnés dans les tableaux 4.1, 4.2 et 4.3 comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques. Nos résultats concernant le paramètre de maille a sont proches des valeurs expérimentales. Les paramètres de maille calculés sont sous-estimés de 2.35% pour le ZnS-2H, de 1.99% pour le ZnS-3C, de 1.69% pour le ZnSe-2H, de 1.72% pour le ZnSe-3C, de 0.86% pour le ZnTe-2H et de 1.36% pour le ZnTe-3C.

De plus on constate aussi que le rapport c/a de la structure wurtzite 2H est en bon accord avec les données expérimentales où la déviation n'excède pas les 1% (voir tableaux 4.1, 4.2 et 4.3).

L'erreur introduite par la LDA est similaire pour les polytypes hexagonales 4H et 6H, car ces deux structures ne diffèrent que par la distance entre troisième proche voisin.

Polytype		$2c/(p)$ (Å)	a (Å)	$2c/(pa)$	V_{pair} (Å ³)	ΔE (meV)	B_0 (GPa)	
2H	Present	6.1349	3.7390	1.6408	37.13	6.5	87.9	
	Exp ^a	6.2610	3.8230	1.6378	39.62		76.2	
	Cal ^b	6.3080	3.8480	1.6392	40.44	8.0	69.7	
	Cal ^c	6.1880	3.7770	1.6380	38.22	6.2		
4H	Present	6.1227	3.7400	1.6371	37.08	2.33	88.5	
ZnS 6H	Present	6.1217	3.7410	1.6364	37.09	1.3	84.3	
	3C	Present	6.1155	3.7455	1.6330	37.14	0.0	86.3
		Exp ^a	6.2481	3.8261	1.6330	39.59		76.9
		Cal ^b	6.2885	3.8509	1.6330	40.38		70.4
	Cal ^c	6.1718	3.7794	1.6330	38.17			

^aRéférence [66], ^b PAW-GGA Référence [107], ^c LAPW-LDA Référence [68], ^dRéférence [75], ^eRéférence [108], ^fRéférence [109], ^gRéférence [65], ^hRéférence [110],

Tableau 4.1 — Propriétés structurales, énergétiques et élastiques des polytypes du composé ZnS. Les paramètres de maille du reseau cubique sont donnés par $a = a_0/\sqrt{2}$

$$\text{et } c = a_0\sqrt{4/3}$$

Polytype		$2c/(p)(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	$2c/(pa)$	$V_{pair}(\text{\AA}^3)$	$\Delta E(\text{meV})$	$B_0(\text{GPa})$	
2H	Present	6.4644	3.9350	1.6428	43.3431	9.85	70.9	
	Exp ^d	6.5400	4.0030	1.6337	45.38		80	
	Cal ^b	6.646	4.048	1.6417	47.20	9.0	57.1	
	Cal ^c	6.506	3.974	1.637	44.49	10.6		
4H	Present	6.4526	3.936	1.6394	43.28	4.75	73.7	
ZnSe	6H	Present	6.4445	3.938	1.6365	43.27	3.0	71.7
	3C	Present	6.4307	3.938	1.6330	43.18	0.0	71.1
		Exp ^a	6.5459	4.0085	1.6330	45.52		
	Exp ^e						64.7	
	Cal ^b	6.6210	4.0545	1.6330	47.13		57.3	
Cal ^c	6.4871	3.9725	1.6330	44.32				

^aRéférence [66], ^b PAW-GGA Référence [107], ^c LAPW-LDA Référence [68], ^dRéférence [75], ^eRéférence [108], ^fRéférence [109], ^gRéférence [65], ^hRéférence [110],

Tableau 4.2 — Propriétés structurales, énergétiques et élastiques des polytypes du composé ZnSe. Les paramètres de maille du reseau cubique sont donnés par $a = a_0/\sqrt{2}$ et $c = a_0\sqrt{4/3}$

La figure 4.4 montre la variation du rapport $2c/pa$ en fonction du pourcentage d'haxagonalité h du polytype.

La déviation du rapport $2c/pa$ de sa valeur idéale $\sqrt{\frac{8}{3}} = 1.6330$ augmente linéairement en allant du polytype 3C au polytype 2H. Ce rapport est plus large pour le ZnTe comparé aux deux autres matériaux (voir figure 4.4). Ce comportement est en accord avec les lois empiriques de *Lawaetz et al* [111], qui stipulent que les matériaux ayant la phase zinc-blende la plus stable doivent avoir un rapport $2c/pa$ plus large de la valeur idéale pour leur phase wurtzite (instable). Cela est en accord avec la tendance observée pour les composés III-V (à l'exception des nitrures), et les composés II-VI ZnS, ZnSe et ZnTe qui ont la structure ZB la plus stable.

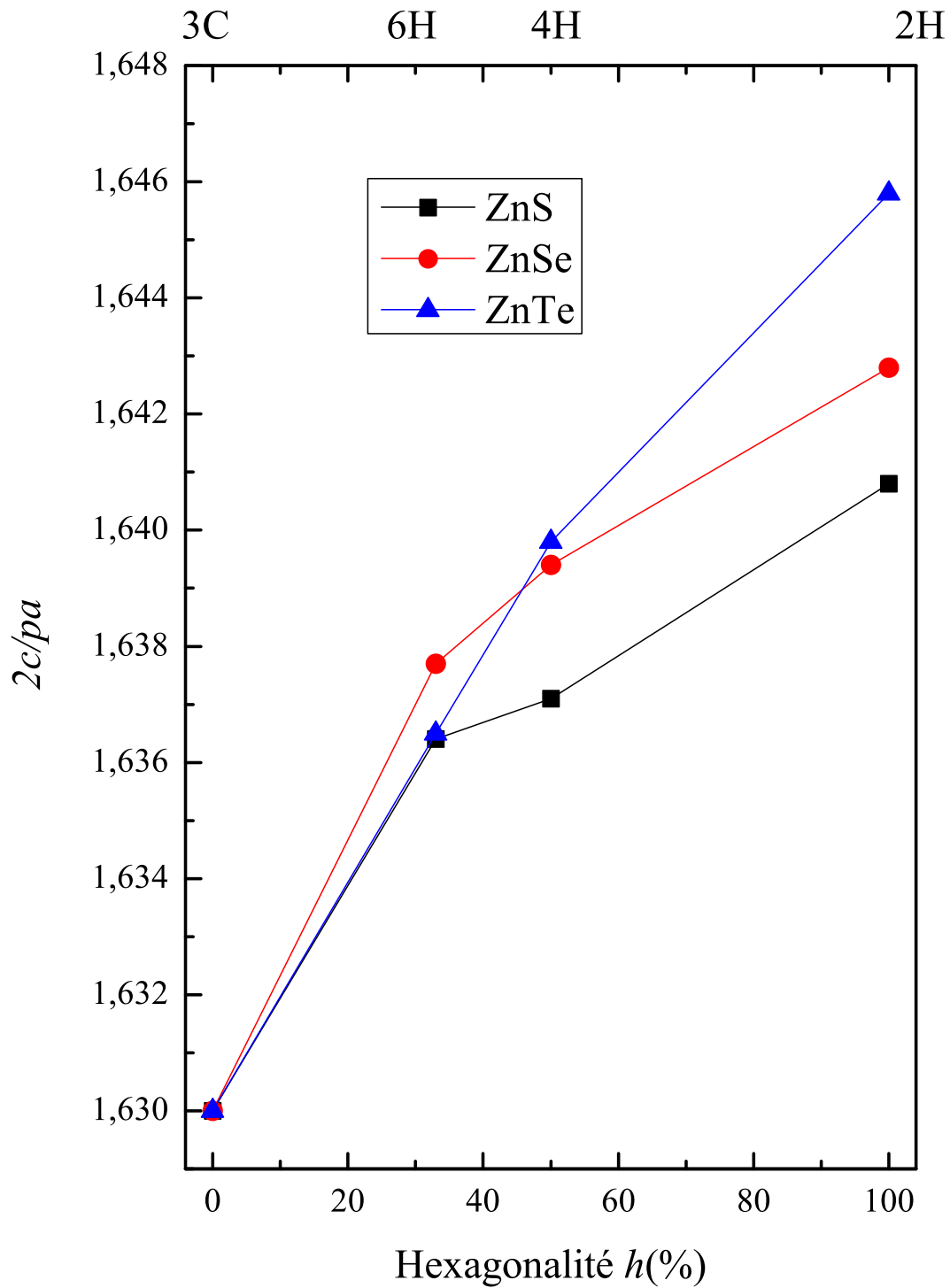


Figure 4.4 — Variation du rapport $2c/pa$ des polytypes 3C, pH des composés ZnX

Polytype		$2c/(p)(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	$2c/(pa)$	$V_{pair}(\text{\AA}^3)$	$\Delta E(\text{meV})$	$B_0(\text{GPa})$
2H	Present	6.9666	4.233	1.6458	54.0533	12.9	54.7
	Exp ^f	7.0999	4.320	1.6435	57.37		
	Cal ^b	7.178	4.358	1.6470	59.04	12.0	43.6
	Cal ^c	6.989	4.273	1.6356	55.17	12.8	
4H	Present	6.9478	4.237	1.6398	54.00	6.1	57.9
ZnTe 6H	Present	6.9420	4.242	1.6365	54.09	3.9	44.2
	3C	Present	6.9337	4.246	1.6330	54.12	0.0
3C	Exp ^g	7.0309	4.3055	1.6330	56.43		
	Exp ^h						50.9
	Cal ^b	7.1348	4.3691	1.6330	58.98		43.6
	Cal ^c	6.9801	4.2744	1.6330	55.22		

^aRéférence [66], ^b PAW-GGA Référence [107], ^c LAPW-LDA Référence [68], ^dRéférence [75], ^eRéférence [108], ^fRéférence [109], ^gRéférence [65], ^hRéférence [110],

Tableau 4.3 — Propriétés structurales, énergétiques et élastiques des polytypes du composé ZnTe. Les paramètres de maille du reseau cubique sont donnés par $a = a_0/\sqrt{2}$ et $c = a_0\sqrt{4/3}$

Le paramètre interne u pour la structure wurtzite montre un comportement similaire. Pour la structure wurtzite, $u > 3/8$ tandis qu'il est inférieur à $\frac{3}{8}$ pour la structure ZB. Le même effet a été remarqué pour les composés III-V avec des cations ou des anions légers [112, 113, 114]. Dans la structure wurtzite ($2H$), les valeurs du paramètre u pour le ZnS, ZnSe et ZnTe sont respectivement de 0.3745, 0.3744 et 0.3742. Ces résultats sont en parfait accord avec les résultats de *Yeh et al* [68] et *Biering et al* [107] qui prédisent des valeurs inférieurs à la valeur idéale de $\frac{3}{8}$ (0.3747, 0.3743 et 0.3733 pour le ZnS, ZnSe et ZnTe respectivement). Pour le ZnS en poudre, *Erich H. Kisi et al* [115] obtiennent une valeur de 0.3747 par diffraction de neutron, aussi en bon accord avec nos résultats.

Nos résultats suivent la règle générale observée pour d'autres composés [68], et oxides [116] ou le polytypisme a été observé.

En outre, on a trouvé que le paramètre de maille latéral a , a une variation presque linéaire et décroît avec l'augmentation de l'hexagonalité h . (voir figure 4.5), et cela pour tous les composés II-VI étudiés. Un ajustement appliqué aux résultats de paramètre de maille calculé pour le ZnS et le ZnSe, donne respectivement $a(h)=3.745-0.013h+0.007h^2$ et $a(h)=3.944-0.02h+0.01h^2$ donnant aussi une faible courbure (*bowing*) de 0.007\AA pour le ZnS et de 0.01\AA pour le ZnSe. Cette faible variation indique que le paramètre de maille a est insensible au changement d'hexagonalité. Le même résultat est trouvé pour les polytypes III-V (voir référence [112]).

Le comportement observé pour le paramètre de maille a et le rapport $2c/pa$ en fonction de l'hexagonalité h pour les composés ZnX (X=S, Se et Te) correspond à une augmentation de la déformation des liaisons du tétraèdre, qui s'étend le long de l'axe c . Un effet opposé a été confirmé pour les composés III-V à base de nitrure qui sont stables dans la phase wurtzite. Le rapport $2c/pa$ décroît avec l'augmentation de l'hexagonalité h , et le rapport c/a est inférieur à la valeur idéale.

Les modules de compressibilité calculés varient faiblement, cela indique que ce paramètre est insensible à l'hexagonalité du polytype. Ces valeurs sont surestimées comparées aux valeurs expérimentales. Le module de compressibilité décroît en allant de l'anion S au Te.

4.4 Stabilité énergétique

Il existe une forte corrélation entre la géométrie et l'énergie de cohésion des polytypes, comme indiqué dans la figure 4.6. Dans tous les cas, comme il a été observé expérimentalement [117, 118], on trouve que la structure zinc-blende est légèrement plus stable que la phase wurtzite $2H$. La très faible différence d'énergie indique fortement la présence du polytypisme dans ces matériaux. La différence des énergies totales calculées par paire entre $2H(WZ)$ et la $3C(ZB)$ sont respectivement de 6.5 meV , 9.8 meV et de 12.86 meV pour le ZnS, ZnSe et le ZnTe. Valeurs comparées favorablement avec les résultats de Yeh et al [68] qui sont de 6.2 meV pour le ZnS, 10.6 meV pour le ZnSe et de 12.8 meV pour le ZnTe.

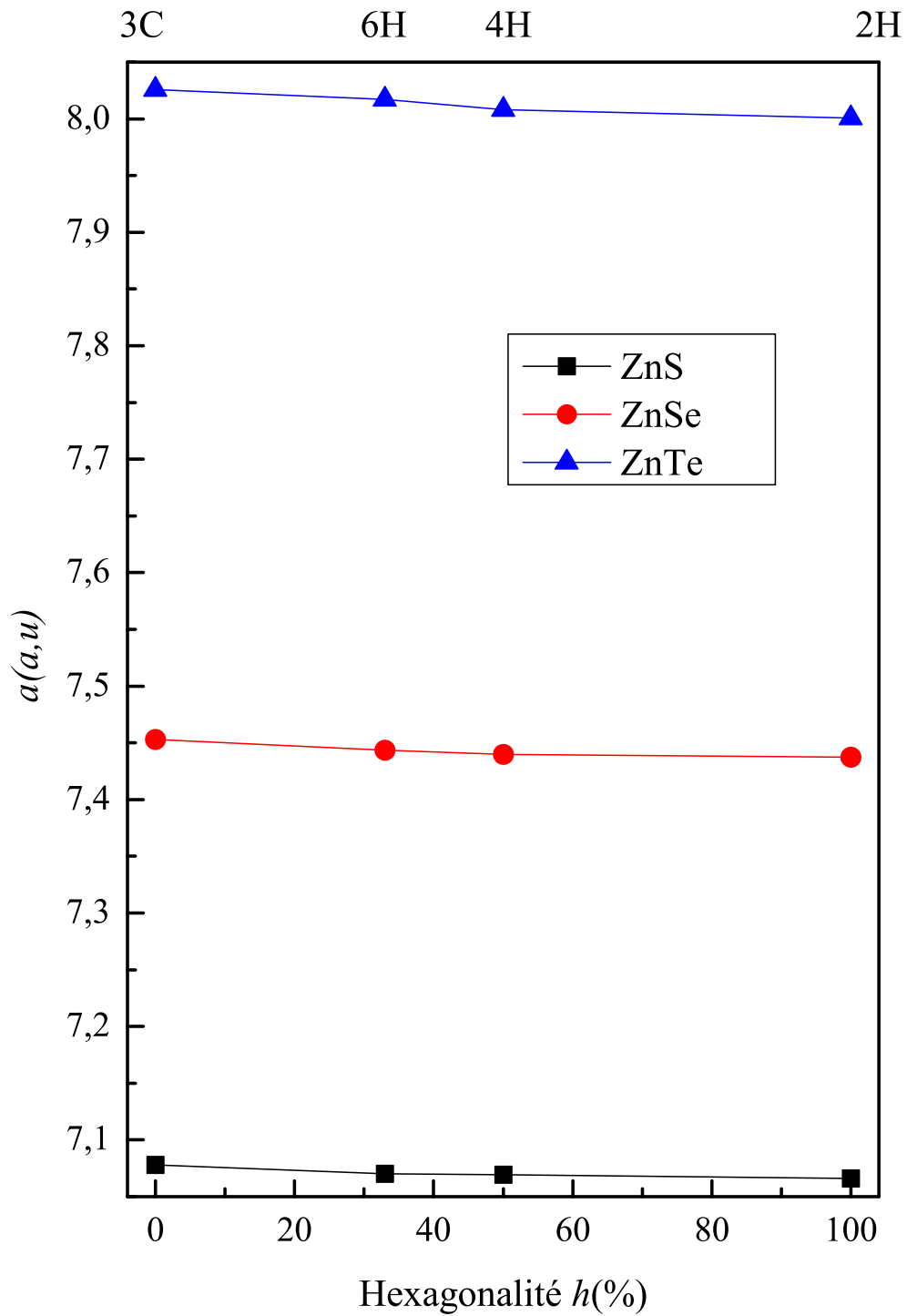


Figure 4.5 — Variation du paramètre de maille des polytypes 3C, pH des composés ZnX

Un autre résultat intéressant est l'énergie totale par paire des différents polytypes relatifs à la structure $3C$ en fonction de l'hexagonalité (voir figure 4.6 et tableaux 4.1, 4.2, 4.3). La variation de l'énergie totale montre une forte linéarité en fonction de l'hexagonalité pour le ZnSe et le ZnTe, tandis qu'on remarque une dépendance presque parabolique pour le ZnS.

Composé	Polytype	$\Delta c/c$	$\Delta a/a$	$\Delta \frac{2c}{pa} / \frac{2c}{pa}$
ZnS	2H	0.32	0.16	0.48
	4H	0.12	0.13	0.25
	6H	0.10	0.10	0.21
ZnSe	2H	0.52	0.07	0.60
	4H	0.34	0.05	0.39
	6H	0.21	0.00	0.21
ZnTe	2H	0.47	0.30	0.78
	4H	0.20	0.21	0.41
	6H	0.12	0.09	0.21

Tableau 4.4 — Deviation relative du paramètre de maille par rapport aux polytype $3C$ (plus stable) (avec inclusion du paramètre interne final)

Dans chaque polytype, l'énergie totale calculée suit l'ordre suivant :

$E_{2H} < E_{6H} < E_{4H} < E_{3C}$. Le polytype cubique $3C$ est le plus stable, suivie par les polytypes $6H$, $4H$ et $2H$.

L'énergie de cohésion dans les composés II-VI résulte de la liaison forte entre les atomes proches voisins Zn et S, Se, Te. Il faut donc une faible énergie pour changer la séquence d'empilement des couches. De ce fait, les énergies totales calculées pour les polytypes sont si proches, que la stabilité est significativement affectée par la température et les conditions de croissance. Confirmant le polytypisme observé dans ces composés.

De plus on remarque aussi, une faible différence d'énergie entre les polytypes $3C$ et $2H$. Les énergies calculées pour la structure $6H$ relative à la structure $3C$ du ZnS, du ZnSe et du ZnTe sont respectivement de 1.3 meV , 3.0 meV et 3.9 meV . Ces résultats

indiquent une forte chance pour la formation de polytype d'héxagonalité $< 50\%$. D'un point de vue thermodynamique, la tendance de formation de la structure hexagonale doit être plus prononcée pour le ZnS comme le montre la figure 4.6, comparée aux deux autres matériaux, ZnTe et ZnSe.

4.5 Modele ANNNI

Les quatre polytypes diffèrent l'un de l'autre par la séquence d'empilement du tétraèdre le long de la direction $[0001]$. Le caractère unidimensionnel résultant des différents empilements suggère la description des polytypes à l'aide du modèle d'*Ising* à une dimension, plus précisément le modèle d'*Ising* (ANNNI :axial next nearest neighbor ising) [24]. Le principe de ce modèle a été décrit dans le chapitre II.

Ce modèle a été appliqué avec succès sur le polytypisme des matériaux tels que le carbure de silicium (SiC) et le sulfure de zinc (ZnS) [119, 20, 21, 22].

Les valeurs des paramètres d'interaction J_1 , J_2 et J_3 , solution du système d'équation 1.2 et 1.3, sont données dans le tableau 4.5.

Pour comparaison, les valeurs J_i des polytypes GaAs et AlN sont tirées de la référence [112].

On observe une diminution des paramètres J_1 , J_2 et J_3 avec la taille de l'anion en allant du Te \rightarrow Se \rightarrow S. L'interaction des couches les plus proches conduit à un paramètre J_1 positif, cependant les interactions du deuxième et troisième voisin J_2 et J_3 sont plus faibles et de signe négatif.

On note que l'interaction entre les couches les plus proches est 7 fois plus grande que celle entre seconde proche voisin. Cette dominance est similaire au résultat obtenu pour le GaP [112] et avec le même ordre de grandeur. Ce résultat, avec celui de la dominance des interactions des proches voisins, indique que l'ordre des énergies des polytypes, du plus faible au plus grand et le suivant 3C, 6H, 4H et 2H.

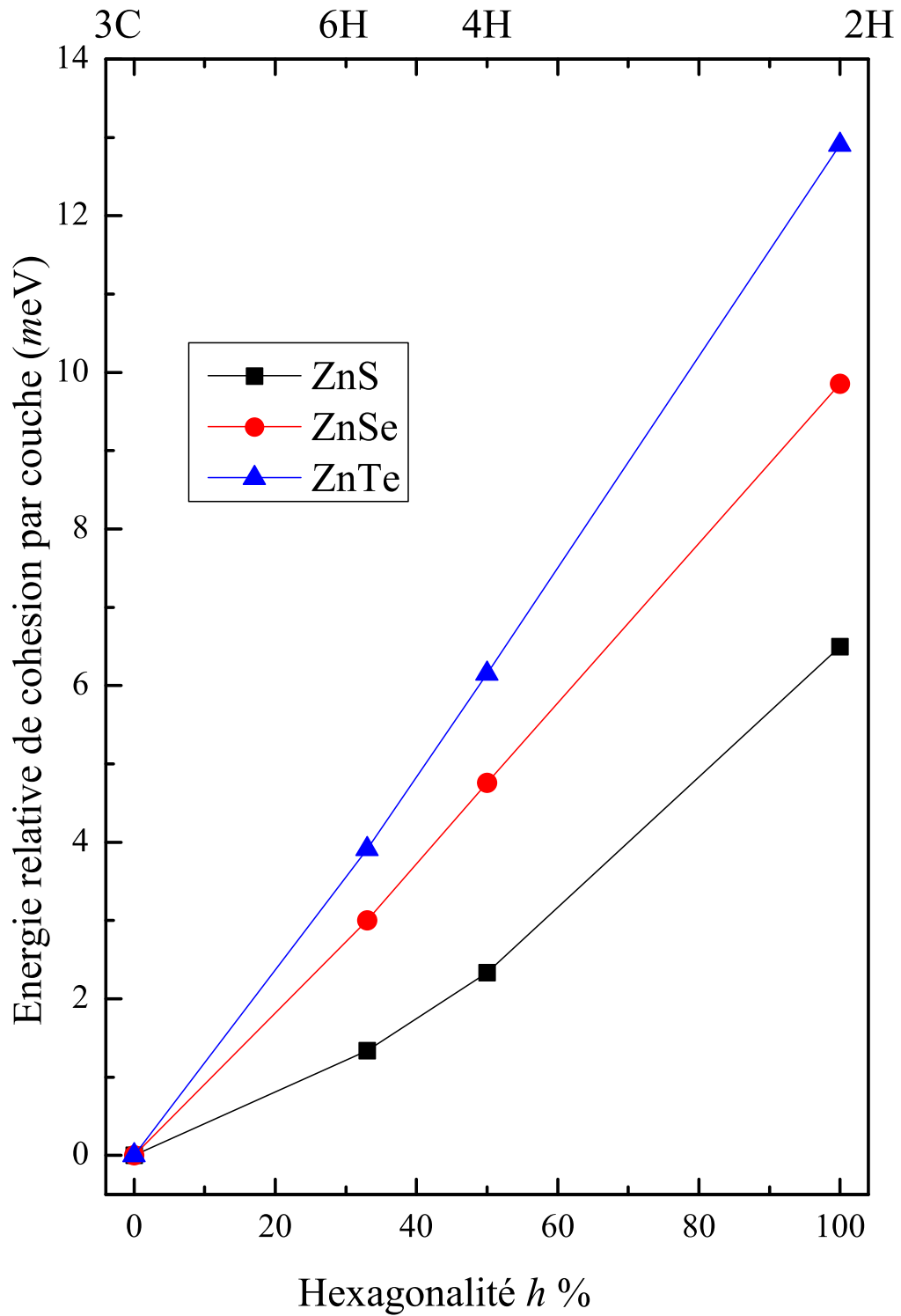


Figure 4.6 — Variation de l'énergie de cohésion des polytypes pH par rapport à la structure 3C, des composés ZnX

	J_1	J_2	J_3	J_1/J_2	J_3/J_2
ZnS	3.41	-0.46	-0.16	-7.41	0.34
ZnSe	5.06	-0.09	-0.13	-56.22	1.44
ZnTe	6.59	-0.15	-0.14	-43.93	0.93
GaAs	12.03	-0.58	-0.48	-20.74	0.828
AlN	-18.59	-4.40	-3.49	4.23	0.794

Tableau 4.5 — Paramètre d'interaction J_i (en *meV* par paire cation-anion) du modèle d'*Ising* ANNNI [24]

4.6 Diagramme de phase des polytypes

Le diagramme de phase du modèle ANNNI pour tous les matériaux étudiés est tracé sur la figure 4.7. Conformément aux rapports d'interaction J_1/J_2 et J_2/J_3 les phases calculées pour le ZnSe et le ZnTe apparaissent plus dans la région de stabilité du domaine 3C loin du domaine 6H et 4H. On peut voir clairement que le rapport d'interaction J_1/J_2 joue un rôle important dans la stabilité de phase, et donc de la dominance du polytype 3C de la structure zinc-blende. On note aussi que l'interaction entre les troisièmes proches voisins jouent un faible rôle dans ces polytypes.

Pour le ZnS, on a une situation complètement différente. La valeur faible du rapport $J_1/|J_2|$ pour le ZnS conduit à un important changement vers la frontière de phase 3C-6H. Cela veut dire un faible caractère attractif des interactions de proches voisins et une augmentation des interactions entre les couches les plus distantes. Comme le montre la figure 4.7 le ZnS est plus proche de la frontière de phase 3C-6H et aussi de la région multi-phase que tous les autres composés III-V. Dans ce cas particulier, le ZnS doit montrer une forte fluctuation d'empilement dans les nanotubes sous les conditions d'équilibre, et donc une forte tendance à croître dans le polytype hexagonal comme nanotube. L'occurrence de la structure wurtzite a été confirmé aussi par d'autres travaux expérimentaux [121, 122, 123]. La coexistence des régions wurtzite et zinc-blende et leur mélange à travers la séquence d'empilement suivant le plan (111) a été démontré par *Heine* et al [124].

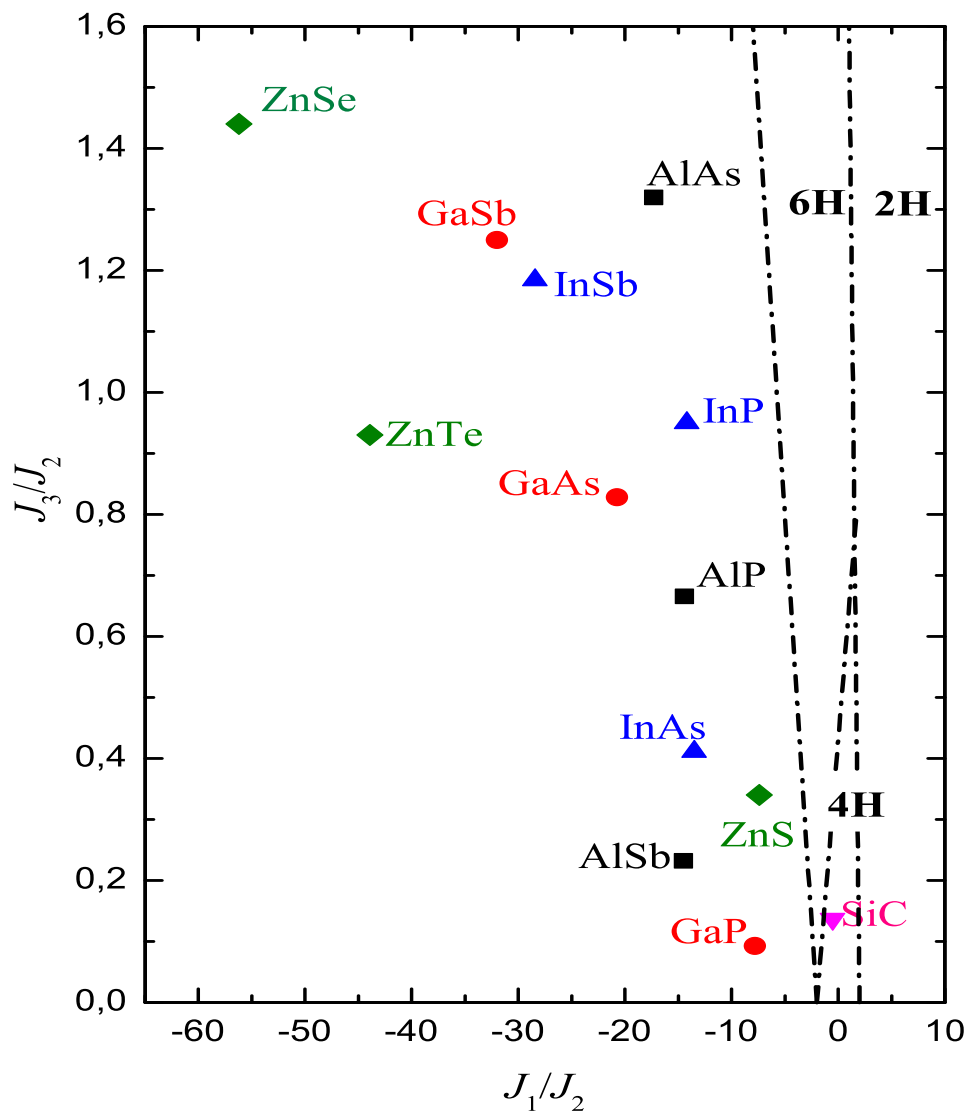


Figure 4.7 — Diagramme de phase des polytypes pH ($p=2,4,6$) et 3C, des composés ZnX avec le modèle ANNNI. Pour comparaison, les diagramme de phases des structures d'équilibre des éléments : 4H-SiC, 3C-III-V [112].

Le changement des paramètres d'interaction J_1 , J_2 et J_3 du model ANNNI et les rapport qui en résulte pour les polytypes hexagonales des composés II-VI sont dus aux différents rayons ioniques des atomes S, Se et Te.

La variation d'empilement, en particulier conduit a un changement dans les interactions des troisièmes proches voisins. Elle est influencée par les forces répulsives dues aux liaisons dans le même plan et aux forces attractives dues aux ions de charges opposées.

En comparant les paramètres d'intéractions J_1 , J_2 et J_3 pour les composés II-VI avec ceux des composés III-V, obtenus dans d'autres travaux [23, 112], on trouve un accord globale concernant les signes et les grandeurs. Dans le cas du GaAs, le signe des paramètres J_i est le même que pour les composés ZnX, sauf qu'on a une valeur plus grande du paramètre J_1 . Ce fait est due à une ionicité plus grande dans les composés ZnX comparés au GaAs.

Pour certain composés II-VI et III-V, la structure la plus stable est la structure wurtzite, cela est corrélé au signe du paramètre J_1 , et qui peut être expliqué par la différence d'électronégativité entre les deux atomes AB d'un composé, conduisant à un changement de la valeur de J_1 du signe positive à un signe négatif, donc a un changement de la structure la plus stable de la phase zinc-blende à la phase wurtzite.

Dans le cas de l'AlN, la valeur de J_1 est considérablement réduite ayant un signe opposé, tandis que la deuxième et la troisième énergie d'interaction entre proche voisin J_2 et J_3 sont de signes négatives et plus grande en valeur absolue. Ce comportement opposé peut être expliqué par le fait que le troisième atome proche voisin dans l'AlN est plus attractif et cela est due à son ionicité qui est plus grande.

4.7 Défaut d'empilement

Le modele ANNNI permet aussi d'étudier les défaut à deux dimensions dans un cristal cubique, comme les défauts d'empilement. Les plus communs sont les défauts d'empilement intrinsèques (ISF : intrinsic stacking fault), et les défauts d'empilement extrinsèques (ESF : extrinsic stacking fault). L'énergie de défaut d'empilement

$\gamma(ISF/ESF)$ est le rapport entre l'énergie $\Delta(ISF)$ et l'énergie $\Delta(ESF)$ (obtenue de l'équation 1.4) sur la surface d'un atome $\sqrt{3} a_0^2/4$ dans le plan (111). Ces valeurs sont présentées dans le tableau 4.5 et sont comparées avec d'autres valeurs théoriques [120]. Nos résultats montrent une proportionnalité entre les défauts d'empilement ISF et ESF et la taille de l'anion.

	ESF		ISF		SF	
	ΔE_f	γ	ΔE_f	γ	ΔE_f	γ
	Cal	Cal	Cal	Cal	Exp	Exp
ZnS	28.53	21.64	14.71	11.160	≤ 6	≤ 5
ZnSe	33.68	28.24	23.08	19.360	13 ± 1	11 ± 1
ZnTe	35.24	34.36	25.84	25.200	16 ± 2	16 ± 2
GaAs	39.7	46.7	43.9	51.6	47 ± 5	47 ± 5
					39 ± 6	55 ± 5
AlN	-137.6	-208.1	-106.0	160.3	230 ± 80	220 ± 70

Tableau 4.6 — Énergie de formation des défauts d'empilement ΔE_f (en $meV/atom$) et $\gamma(enmJ/m^2)$. Les valeurs experimentales sont tirées de la référence [120]

Pour les trois composés, les énergies des défauts d'empilement sont positives, ce que l'on peut expliquer par le fait que les polytypes de ces matériaux ne sont pas synthétisés à température ambiante. Le ZnS possède l'énergie de formation la plus faible, suivie par le ZnSe et le ZnTe. D'un point de vue thermodynamique, il est plus facile de générer des défauts d'empilement dans le ZnS que dans le ZnSe et le ZnTe. Cela peut expliquer l'existence d'une variété de polytype hexagonale pour le ZnS, comme le 8H et le 10H [121].

En outre, ce résultat nous aide à comprendre la difficulté à faire croître le ZnSe et le ZnTe en couches minces dans la structure wurtzite. *Yeh* et al [68] notent que la faible différence d'énergie entre la structure cubique et wurtzite dans le ZnS est due à l'existence des défauts d'empilement durant la croissance des couches minces dans la phase zinc-blende. Expérimentalement, il est difficile de distinguer entre les défauts d'empilement intrinsèques et extrinsèques dans la structure zinc-blende. Cependant la faible

valeur d'énergie $\Delta E(ISF)$ est en accord avec les données expérimentales de *Takeuchi et al* [120] (voir tableau 4.6). On note qu'il y'a un bon accord entre les valeurs des énergies de défaut d'empilement calculées et celles des travaux expérimentaux, en tenant compte de la procédure compliquée d'extraire de tel paramètre expérimentalement.

4.8 Propriétés optoélectronique

4.8.1 Structure de bande

Nous avons utilisé la méthode LDA- $\frac{1}{2}$ [125, 126, 46] (Le terme LDA indique l'approximation d'échange corrélation utilisée et le $-\frac{1}{2}$ signifie qu'un demi électron est enlevé).

L'idée principale de cette méthode est basée sur le concept des états de transition de *Slater* (qui donne d'excellents résultats pour le potentiel d'ionisation des atomes), et la formulation de *Janak* [127, 128]. Le but est de surmonter le problème de sous-estimation des 'gaps' par les méthodes d'approximation habituelles (LDA ou GGA).

Pour étendre cette idée dans les cristaux, la LDA- $\frac{1}{2}$ ajoute au potentiel atomique cristallin une énergie potentielle, définie comme la différence entre le potentiel atomique *Kohn-Sham* et le potentiel d'un système dépourvu de la moitié d'une charge électronique ($-\frac{1}{2} e$).

La demi-occupation est équivalente à introduire l'énergie des trous (électrostatique et d'échange-corrélation) dans l'équation de *Schrödinger*.

Dans le but d'obtenir une représentation convenable des énergies d'excitation, on a besoin du nombre d'occupation et du rayon de coupure (CUT) pour chaque atome.

Cette approche permet l'inclusion de l'interaction spin orbite d'une manière assez simple, donnant de bons résultats pour les énergies de gaps et les dispersions de bande [129, 130]. En outre, elle donne des résultats qui coïncident avec l'approche lourde (en temps de calcul) de type *GW* (méthode des fonctions de Green) [131, 132, 133, 61, 134].

Les groupes des composés II-VI sont caractérisés par une faible différence d'énergie

entre les électrons semicœur d , et les électrons de valence p (des anions) et s (des cations). Cependant, l'influence des états d semi-cœur sur la structure de bande est très importante dans ces composés. Dans ce cas, les deux corrections sur les états d du Zn et p de l'atome X (X=S, Se et Te) sont importantes pour la détermination de la largeur de la bande de valence et la valeur de l'énergie de gap. La détermination de la structure de bande par la méthode LDA- $\frac{1}{2}$ est d'autant plus rapide que la méthode LDA conventionnelle et demande par la suite moins de ressource de calcul que la méthode HSE+ G_0W_0 , sachant que les polytypes 4H (6H) contiennent 8 (12) atomes par cellule unitaire (voir figure 4.1).

Pour faire des calculs avec la méthode LDA- $\frac{1}{2}$, on doit déterminer le rayon de coupure avant d'entamer les calculs. Pour l'atome de Zn, on a pris la valeur mentionnée dans la référence [125]. Pour les autres atomes (S, Se et Te), il n'existe pas de techniques standards pour le déterminer, il est pris de telle façon d'avoir un gap proche des mesures expérimentales. Dans notre cas nous nous sommes rapprochés des valeurs de gaps expérimentaux de la structure zinc-blende. Nos valeurs de rayon de coupure sont présentées dans le tableau 4.7.

Atome	$R_{CUT}(a.u)$	Orbital demi-ionisé
Zn	1.665	d
S	3.195	p
Se	3.2002	p
Te	4.00	p

Tableau 4.7 — Rayon de coupure (en unité atomique) et l'orbitale demi-ionisé utilisé dans les calculs LDA- $\frac{1}{2}$

Les figures 4.8, 4.9 et 4.10 présente les structures de bandes pour les polytypes 3C et pH ($p=2,4,6$) des matériaux ZnX (X=S, Se, Te) le long des directions de haute symétrie, en tenant compte de l'interaction spin orbite. Pour tout les polytypes 2H étudiés, l'allure générale des structures de bandes est comparable avec d'autres études théoriques [135].

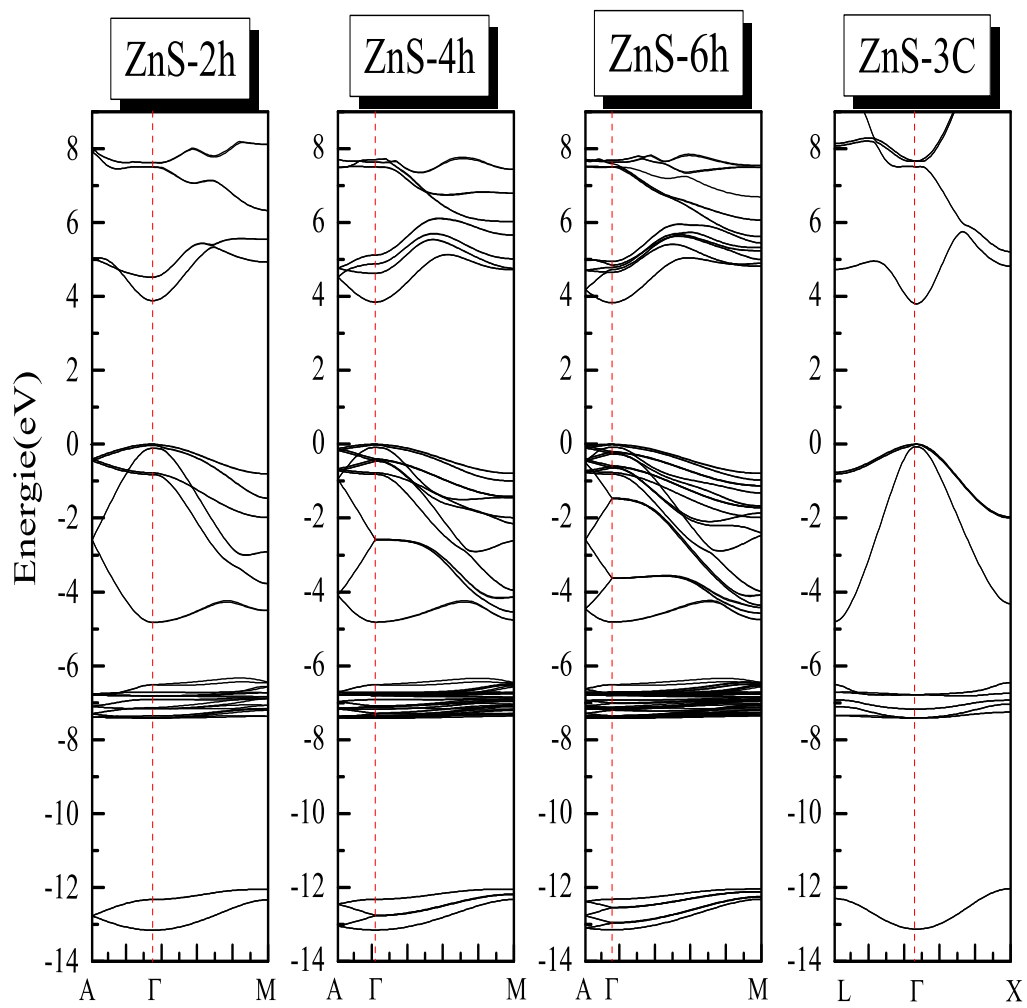


Figure 4.8 — Representation de la structure de bande des polytypes pH ($p=2,4,6$) et 3C, du composé ZnS en tenant compte de l'interaction spin orbite

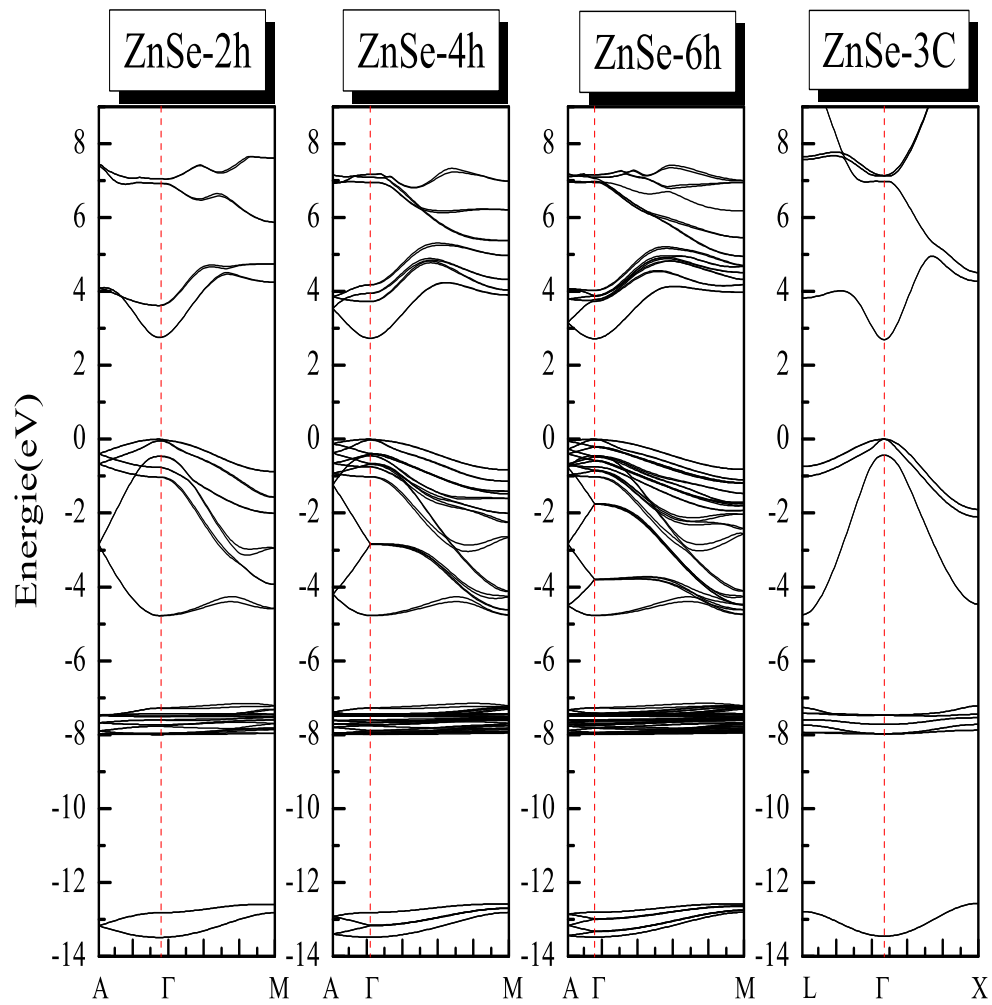


Figure 4.9 — Representation de la structure de bande des polytypes pH ($p=2,4,6$) et 3C, du composé ZnSe en tenant compte de l'interaction spin orbite

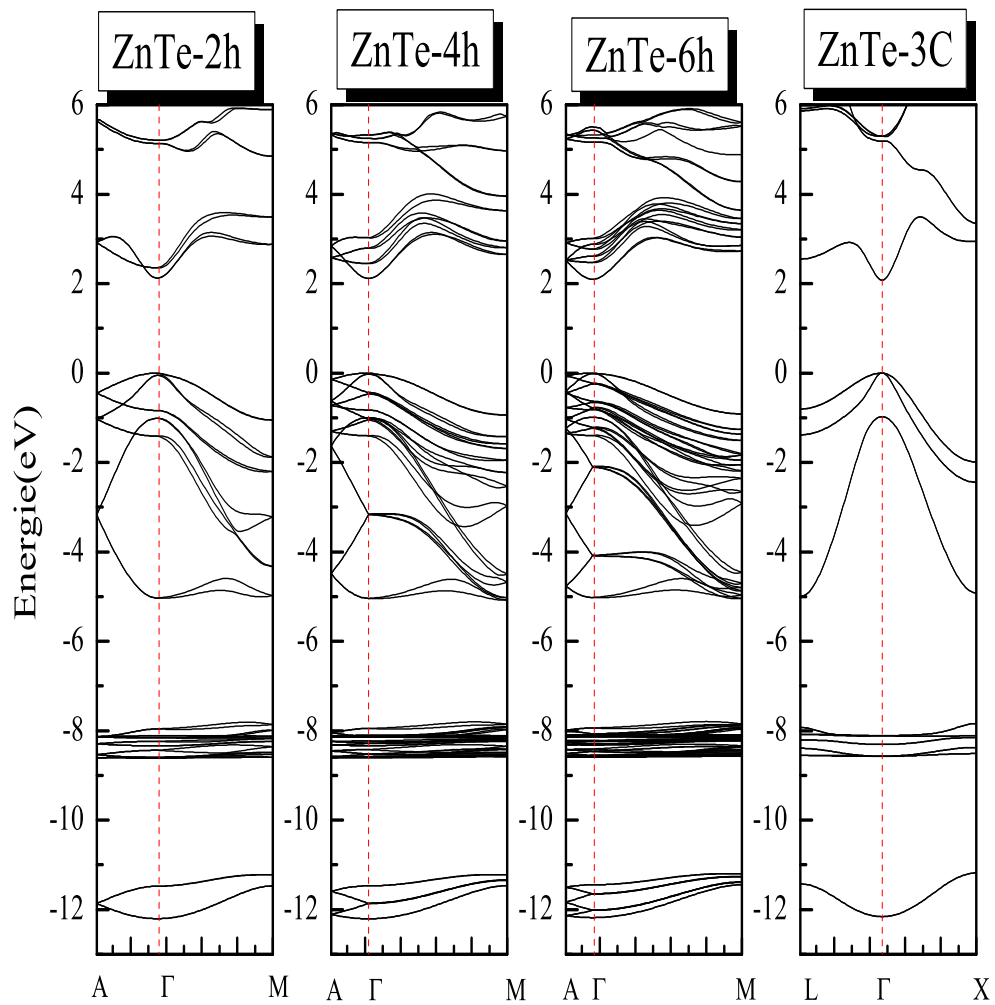


Figure 4.10 — Représentation de la structure de bande des polytypes pH ($p=2,4,6$) et 3C, du composé ZnTe en tenant compte de l'interaction spin orbite

Toutes les structures de bandes montrent un minimum de la bande de conduction au centre de la zone de *Brillouin* (au point Γ). Une des corrections des structures de bandes étudiés des polytypes *pH* hexagonale est le dédoublement de niveau au point Γ par rapport à la structure zinc-blende. Cela est due aux dégénérescences des bandes le long de la direction $[111]/[0001]$. En particulier, ce dédoublement se maintient le long de la direction de haute symétrie $\Gamma - A$, qui est clairement le résultat de la dégénérescence des bandes le long de la ligne $\Gamma - L$ dans la structure zinc-blende aux lignes $\Gamma - A$ dans la structure hexagonale. Cela maintient les positions des extremums aux points X et L dans la structure zinc-blende, confirmant que le niveau L_{6C} est au dessous du niveau X_{6C} pour tous les cas étudiés.

Une des conséquences de l'utilisation de l'approche LDA- $\frac{1}{2}$ est le positionnement des états semicœur *d* plus bas de 1 eV (voir figures 4.8, 4.9 et 4.10), cela pour tous les composés II-VI étudiés (les électrons *d* sont localisés respectivement à -7.41 eV, -7.99 eV et -8.62 eV pour le ZnS, le ZnSe et le ZnTe). La position des niveaux *d* est proche des mesures de photoémission [110], et est en excellent accord avec une étude théorique de type *GW* de *Fleszard et Hanke* [61], qui a obtenu des valeurs similaires de -7.49 eV, -7.82 eV et -8.43 eV pour le ZnS, ZnSe et ZnTe. Pour le ZnS, *Shishkin et Kresse* [134] obtient une valeur de -7.5 eV, aussi en bon accord avec nos résultats. Cependant on observe que les énergies de gaps calculées pour la structure hexagonale sont plus larges que celles pour la structure zinc-blende. Notons que nos résultats de calculs des énergies de gaps pour les polytypes 3C (2H) des composés ZnX, sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, où on a obtenu des valeurs de 3.80 eV (3.882 eV), 2.69 eV (2.753 eV) et 2.08 eV (2.122 eV) comparées aux valeurs mesurées de 3.82 eV (3.860 eV), 2.70 eV (2.874 eV) et 2.26 eV (2.39 eV) pour le ZnS, le ZnSe et le ZnTe respectivement. L'erreur relative des gaps calculés est de 11% pour le ZnTe, ce qui indique la puissance prédictive de la méthode LDA- $\frac{1}{2}$ pour le calcul des structures de bande. Des calculs récents utilisant la méthode HSE+GW par *Yadav et Ramprasad* [136] confirment que les énergies de gaps augmentent du polytype 3C au 2H.

Matériaux	Polytype		$E_g(eV)$	
ZnS	2H	Present	3.882	
		Cal. (G_0W_0) ^a	3.56	
		Cal. (HSE) ^a	3.34	
		Cal. ($HSE + G_0W_0$) ^a		
		Exp.	3.86 ^b , 3.91 ^c	
	4H	Present	3.846	
	6H	Present	3.830	
	3C	Present	3.800	
		Exp.	3.820 ^d	
	ZnSe	2H	Present	2.753
Cal. (G_0W_0) ^a			2.49	
Cal. (HSE) ^a			2.35	
Cal. ($HSE + G_0W_0$) ^a			2.99	
Exp.			2.874 ^a	
Exp.			2.71 ^c	
4H		Present	2.727	
6H		Present	2.718	
3C		Present	2.69	
		Exp.	2.70 ^e	
ZnTe		2H	Present	2.122
			Cal. (G_0W_0) ^a	2.14
	Cal. (HSE) ^a		2.13	
	Cal. ($HSE + G_0W_0$) ^a		2.58	
	Exp.		2.39 ^c	
	4H	Present	2.117	
	6H	Present	2.099	
	3C	Present	2.080	
		Exp.	2.26 ^f	

^aRéférence [136], ^bRéférence [117], ^cRéférence [66], ^dRéférence [74], ^eRéférence [137], ^fRéférence [138].

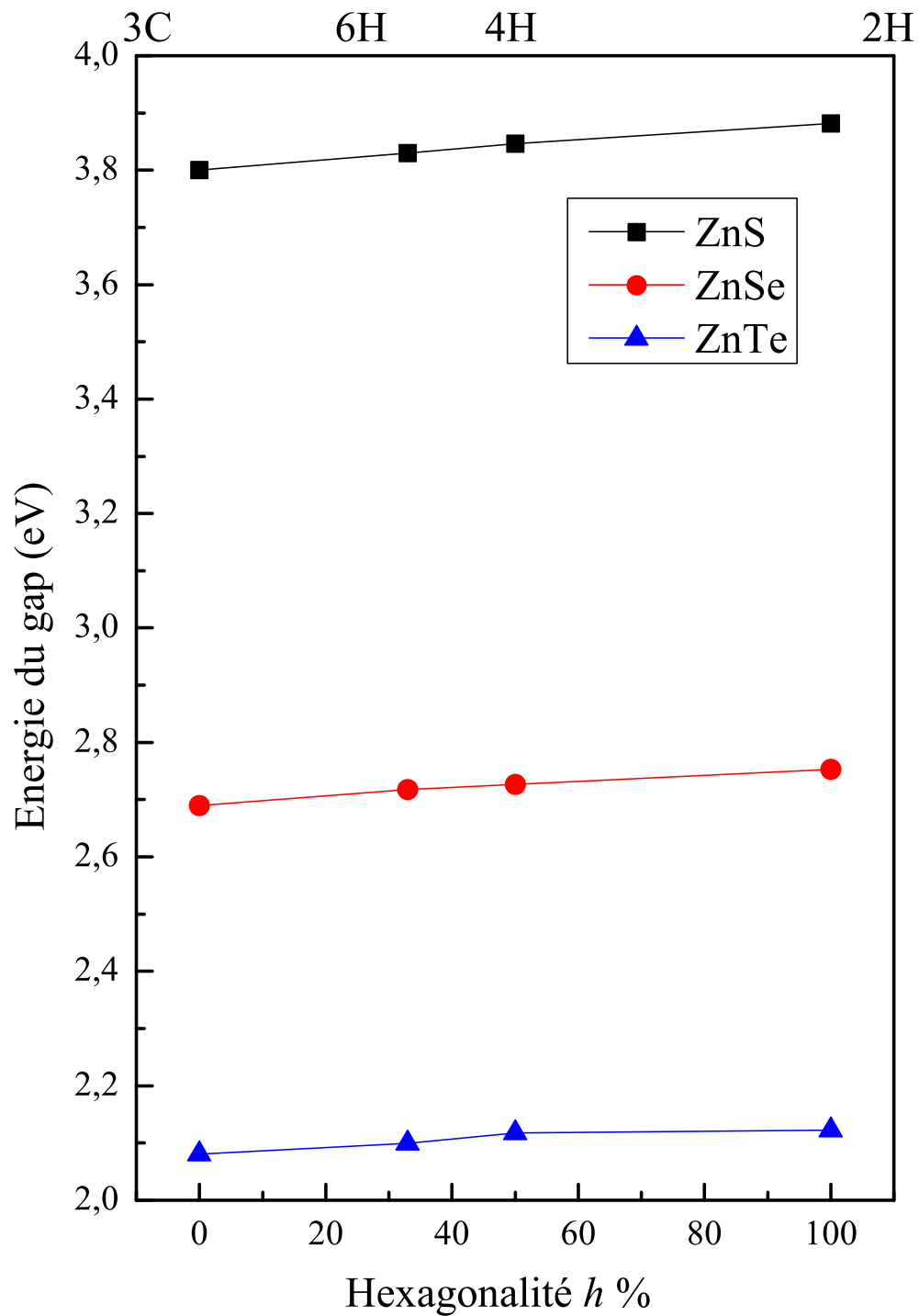


Figure 4.11 — Variation du gap en fonction de l'ordre du polytype 3C et pH ($p=2,4,6$)

Pour les deux structures hexagonale et cubique, on peut voir l'allure de la variation de l'énergie du gap en fonction de la taille de l'anion. Cette réduction est due au fait que l'interaction $p-d$ change énergétiquement les bandes p anionique au voisinage des bandes de conduction s du Zn. Puisque l'énergie de liaison des états d semicœur augmente du ZnS au ZnTe, l'interaction $p-d$ décroît le long de la colonne, et par conséquence le gap se rétrécit. C'est une information importante qui ne concerne pas seulement les matériaux II-VI, mais elle est valable pour tous les cas où l'orbitale d localisé doit être traité explicitement [61, 134]. Nos résultats démontrent que l'approche LDA- $\frac{1}{2}$ traite les propriétés des états électronique excités pour les composés II-VI ainsi que pour d'autres matériaux [125, 126] avec une précision proche de celle de la méthode GW.

Le tableau 4.8 présente les énergies de gap des polytypes 3C et pH ($p=2,4,6$), calculés avec la méthode LDA- $\frac{1}{2}$ pour les matériaux ZnX (X=S, Se, Te) étudiés.

4.8.2 L'interaction spin orbite

La valeur de l'interaction spin orbite au maximum de la bande de valence joue un rôle important dans la structure électronique et les liaisons chimiques des solides [78, 62].

La principale différence entre la structure de bande du même élément dans les deux structures zinc-blende et wurtzite est l'absence du champ cristallin dans la première, cela est due à la symétrie cubique [139].

L'inclusion de l'interaction spin orbite induit un éclatement dans le maximum de la bande de valence par l'interaction spin orbite Δ_{SO} et de l'interaction du champ cristallin Δ_{cf} , donnant naissance à trois états dans le centre de la zone de *Brillouin* : Γ_{9v} , Γ_{+7v} and Γ_{-7v} . En l'absence de l'éclatement spin orbite, ces niveaux deviennent doublement dégénérés pour la bande Γ_{5v} et non dégénérés pour la bande Γ_{1v} [139]. La figure 4.12 montre le splitting des bandes concernées.

En utilisant la théorie de perturbation $k.p$ avec l'approximation quasicubique au point Γ , ou l'anisotropie de l'interaction spin orbite dans les polytypes pH est négligée,

l'expression reliant le champ cristallin (cristal field splitting) Δ_{cf} avec l'interaction spin orbite Δ_{SO} et donnée par [140] :

$$E_v(\Gamma_{9v}) - E_v(\Gamma_{7v\pm}) = \frac{1}{2} \left[(\Delta_{cf} + \Delta_{so} \mp \sqrt{(\Delta_{cf} - \frac{1}{3}\Delta_{so})^2 + \frac{8}{9}\Delta_{so}^2}) \right] \quad (4.1)$$

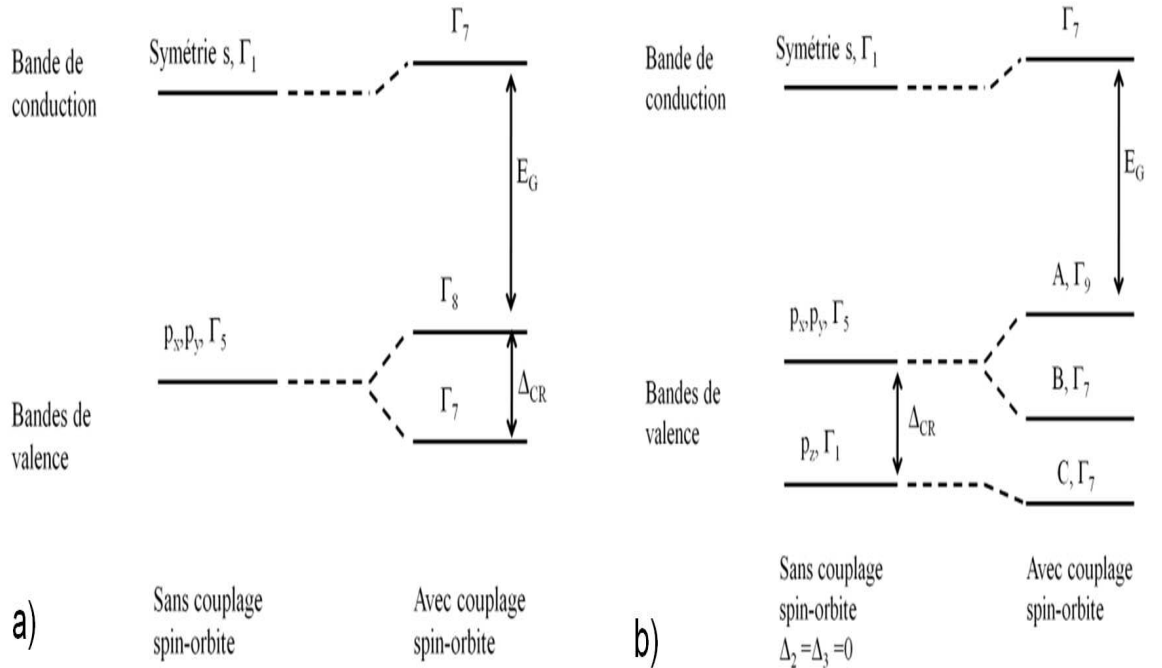


Figure 4.12 — Gaps d'énergies au point Γ avec et sans l'inclusion de l'interaction spin orbite, pour un matériaux dans les deux structure zinc blende et wurtzite.

La résolution de l'équation 4.1, permet de déterminer les deux paramètres Δ_{cf} et Δ_{SO} . Les résultats sont présentés dans le tableau 4.9 et les figures 4.13, 4.14, 4.15.

Pour les polytypes II-VI, l'impact de l'éclatement spin orbite et du champ cristallin sur la dispersion du top de la bande de valence et du bas de la bande de conduction autour de Γ est montré pour les bande les plus importantes aux points de haute symétrie $\Gamma - X$ et $\Gamma - L$ pour la zone de *Brillouin* de la structure zinc blende, et le long de $\Gamma - A$ et de $\Gamma - M$ pour la zone de *Brillouin* de la structure hexagonal.

		Δ_{SO}		Δ_{cf}	
		Present calcul	Experimental	Present calcul	Experimental
ZnS	2H	80.95	92 ^a	59.35	58 ^a
	4H	74.65		33.45	
	6H	74.13		24.16	
	3C	73.6	86 ^b	0.00	
ZnSe	2H	437.2		66.7	
	4H	436.36		37.43	
	6H	436.13		23.37	
	3C	435.6	420 ^b	0.00	
ZnTe	2H	983.59		81.35	
	4H	983.42		42.28	
	6H	981.70		24.72	
	3C	980.10	950 ^c	0.00	

^aRéférence [66], ^bRéférence [83], ^cRéférence [85].

Tableau 4.9 — Calcul du splitting spin orbite Δ_{SO} et du champ cristallin Δ_{cf} (en meV) pour les polytypes II-VI étudiés.

Les figures 4.13, 4.14 et 4.15 illustrent l'éclatement du top de la bande de valence et du bas de la bande de conduction pour les trois composés étudiés ZnX (X=S, Se et Te). Ces figures indiquent que le minimum de la bande de conduction est au point Γ , rendant tout les polytypes des semiconducteurs étudiés à gap direct. Notons que le gap augmente faiblement du poltype 3C au 2H. La variation de l'énergie du gap en fonction de l'hexagonalité est montrée dans la figure 4.11. Un ajustage par une fonction parabolique donne une faible courbure (bowing) de -0.016 eV, -0.026 eV et -0.05 eV pour le ZnS, ZnSe et ZnTe. Nos calculs de l'éclatement spin orbite pour les polytypes 3C et 2H des composés ZnS, sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, notons qu'il n'existe pas des données dans la littérature concernant des valeurs expérimentales pour les polytypes 2H, 4H et 6H des composés ZnSe et ZnTe, et des polytypes 4H et 6H pour le ZnS. Concernant l'éclatement du champ cristallin, peu de mesures expérimentales

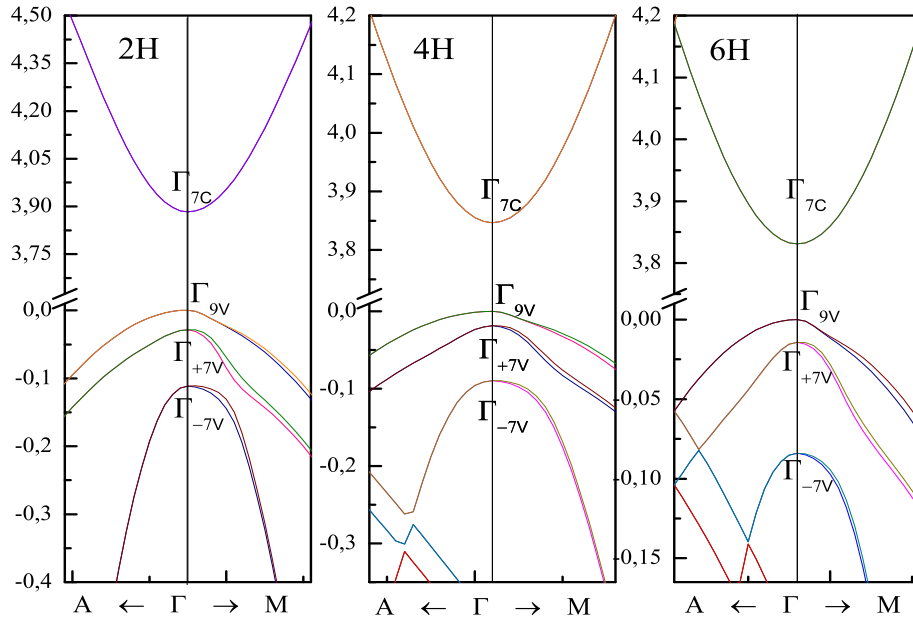


Figure 4.13 — Structure de bande schématisant le top de la bande de valence et le bas de la bande de conduction proche du point de haute symétrie Γ , des polytypes du composé ZnS.

sont disponibles. Notre valeur calculée de 59.35 meV pour le polytype 2H de ZnS est en très bon accord avec la valeur mesurée de 58 meV . Pour les autres polytypes du ZnS, il n'existe pas de valeurs disponibles dans la littérature. De plus on a trouvé que le splitting du champ cristallin augmente fortement et de façon linéaire avec l'héxagonalité (voir figure 4.17). Les valeurs correspondantes de ce paramètre sont présentées dans le tableau 4.9. Nos valeurs sont en accord avec d'autres calculs pour les polytypes 2H des matériaux III-V.

4.8.3 Masse effective

Les masses effectives du haut de la bande de valence (trois bandes) et du bas de la bande de conduction (une bande), sont données dans le tableau 4.10 pour les composés II-VI étudiés dans la phase zinc blende. Le split-off (m_{so}), la masse effective trou lourd (m_{hh}), la masse effective trou léger (m_{lh}), et la masse effective des électrons (m_e) sont

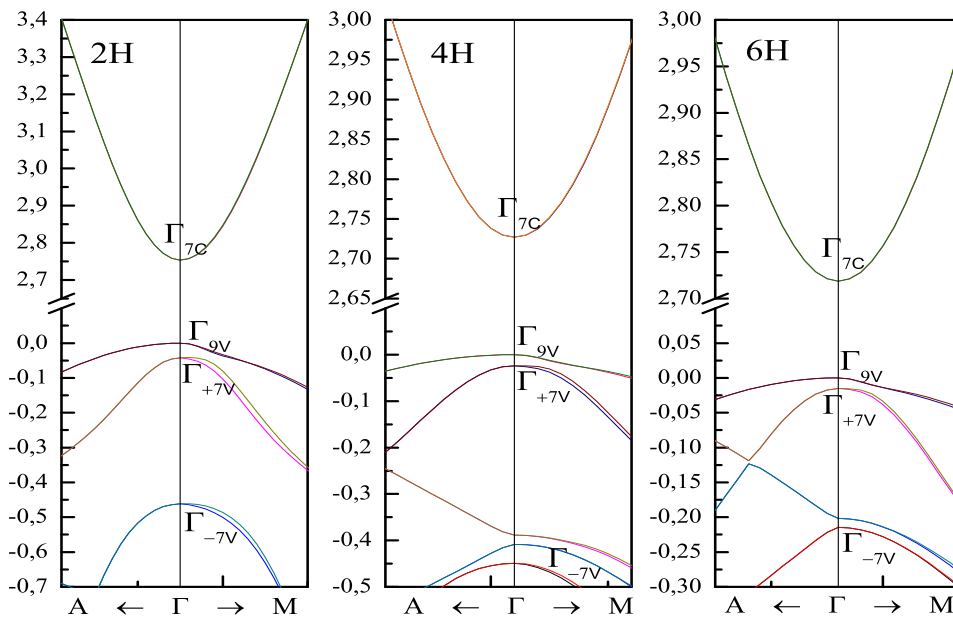


Figure 4.14 — Structure de bande schématisant le top de la bande de valence et le bas de la bande de conduction proche du point de haute symétrie Γ , des polytypes du composé ZnSe.

déterminées numériquement en ajustant les courbes de dispersion autour du point Γ le long des directions $[111]$ ($\Gamma - L$) et $[100]$ ($\Gamma - X$). Pour des raisons de symétrie, la masse split-off et la masse des électrons sont identiques le long de ces directions. Ces valeurs diminuent en allant du ZnS au ZnTe. On note aussi que la variation de la masse effective des trous lourds et légers suivant les différentes orientations reste similaire.

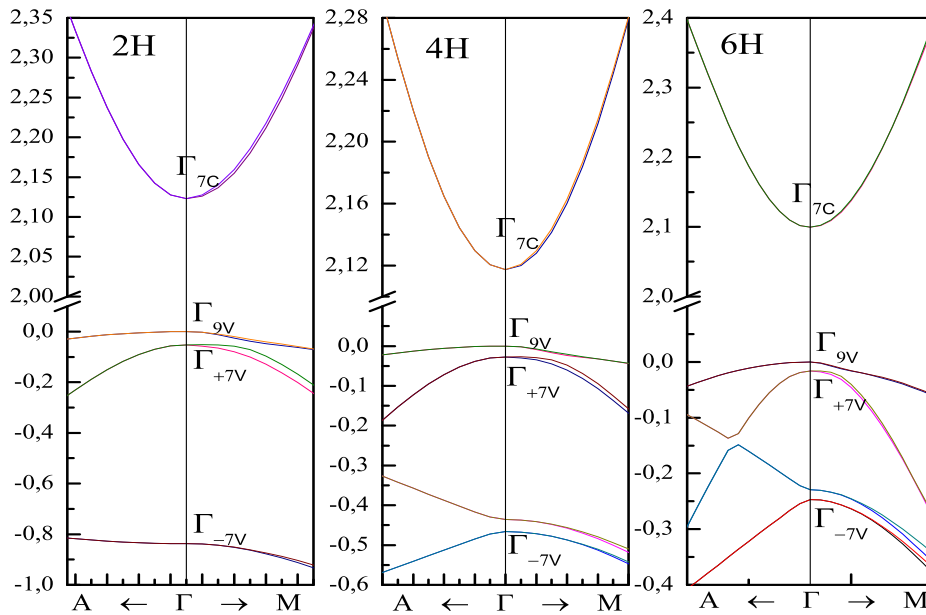


Figure 4.15 — Structure de bande schématisant le top de la bande de valence et le bas de la bande de conduction proche du point de haute symétrie Γ , des polytypes du composé ZnTe.

La masse effective des électrons au point Γ décroît en allant du ZnS, ZnSe, au ZnTe. On note que la masse effective des bandes de conduction est considérablement plus petite de 12% en utilisant l'approximation $LDA - 1/2$. Les déviations sont plus larges pour le ZnS.

Qualitativement, ces valeurs sont très proches des valeurs expérimentales, mais restent loin des résultats obtenues par la méthode $LDA + U$. Il est connu que les deux approximations $LDA + U$ et la LDA sous-estiment la masse effective des électrons (entre 40% et 50%) par rapport aux résultats expérimentaux. En outre, on a étudié la variation du paramètre *Luttinger* des composés II-VI dans la structure zinc blende, les résultats sont présentés dans le tableau 4.11. Les différentes masses effectives (légères et lourdes) sont données dans le tableau 4.10.

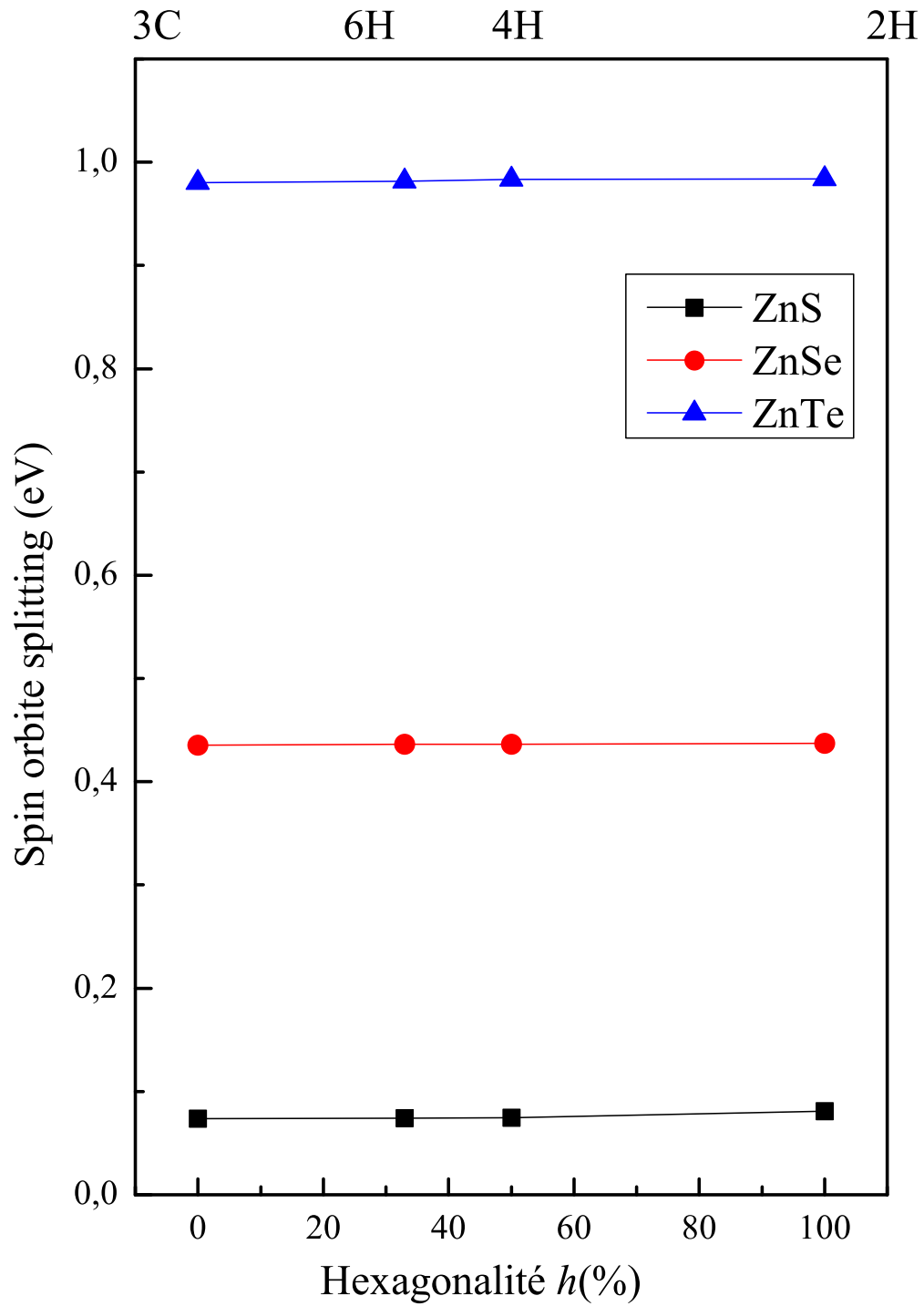


Figure 4.16 — Variation de l'interaction spin orbite en fonction de l'ordre du polytype 3C et pH ($p=2,4,6$).

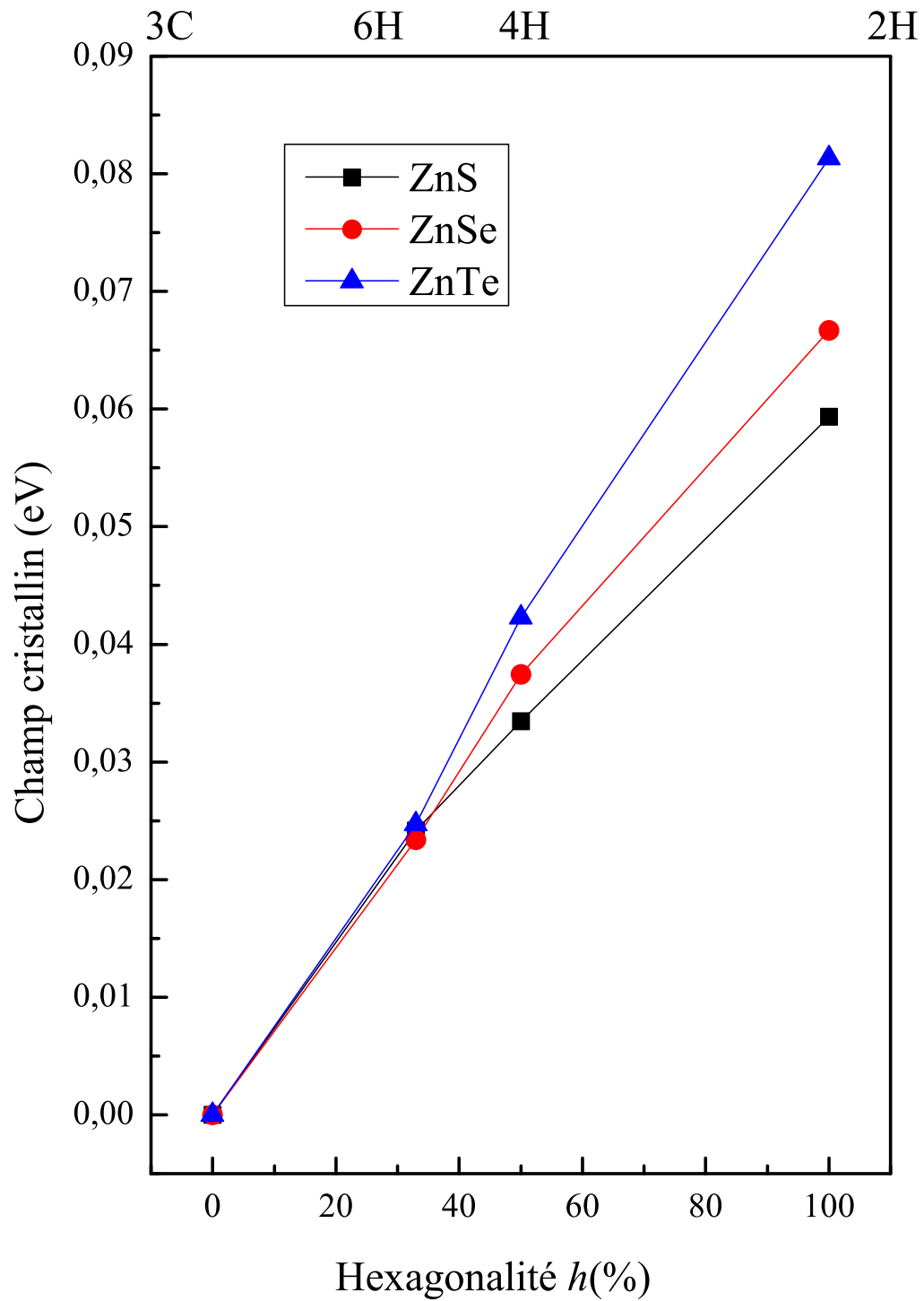


Figure 4.17 — Variation du champ cristallin en fonction de l'ordre du polytype 3C et pH ($p=2,4,6$).

Composé	Méthode	m_e	m_{hh}^{100}	m_{hh}^{111}	m_{lh}^{100}	m_{lh}^{111}	m_{so}^{100}	m_{so}^{111}
ZnS	LDA-1/2	0.302	1.051	1.640	0.230	0.208	0.601	0.590
	LDA+ U^a	0.176	1.023	1.687	0.268	0.218	0.512	0.447
	LDA ^a	0.150	0.775	2.755	0.224	0.188	0.385	0.365
	Exp ^b	0.340		1.760				
ZnSe	LDA-1/2	0.154	0.634	1.967	0.206	0.129	0.308	0.306
	LDA+ U^a	0.100	0.636	1.920	0.129	0.117	0.287	0.309
	LDA ^a	0.077	0.564	1.924	0.104	0.094	0.250	0.254
	Exp ^b	0.170	0.570					
ZnTe	LDA-1/2	0.115	0.490	0.774	0.166	0.110	0.290	0.291
	LDA+ U^a	0.081	0.483	1.318	0.096	0.085	0.288	0.290
	LDA ^a	0.064	0.381	1.119	0.071	0.066	0.254	0.256
	Exp ^b	0.130						

^aRéférence [62], ^bRéférence [66].

Tableau 4.10 — Calcul des masses effectives des électrons et des trous (en unité de masse d'électron libre m_0 proche du point Γ pour les composés II-VI étudiés en phase zinc blende (3C)

Dans le model de Kane [141], ces bandes sont caracterisées par trois paramètres de *Luttinger* γ_1 , γ_2 , and γ_3 [142, 143]. En utilisant l'approximation $LDA - 1/2$, on a déterminé le paramètre *Luttinger* le long des directions $\Gamma - X$ et $\Gamma - L$ en utilisant les relations 4.2.

$$\begin{cases} \gamma_1 = \frac{m_0}{4}(1/m_{hh}^{[111]} + 1/m_{lh}^{[111]} + 1/m_{hh}^{[100]} + 1/m_{lh}^{[100]}) \\ \gamma_2 = \frac{m_0}{4}(1/m_{lh}^{[100]} - 1/m_{hh}^{[100]}) \\ \gamma_3 = \frac{m_0}{4}(1/m_{lh}^{[111]} - 1/m_{hh}^{[111]}) \end{cases} \quad (4.2)$$

Composé	Méthode	γ_1	γ_2	γ_3
ZnS	LDA-1/2	2.347	0.678	1.050
	Exp ^a	2.530	0.681	1.050
ZnSe	LDA-1/2	2.539	0.481	1.810
	Exp ^a	3.350	0.767	1.240
ZnTe	LDA-1/2	4.032	0.996	2.365
	Exp ^a	3.810	0.838	1.340

^aRéférence [144].

Tableau 4.11 — Calcul du paramètre de *Luttinger* des composés II-VI dans la phase zinc blende

Composé	Méthode	m_e^{\parallel}	m_e^{\perp}	m_A^{\parallel}	m_A^{\perp}	m_B^{\parallel}	m_B^{\perp}	m_C^{\parallel}	m_C^{\perp}
ZnS	LDA-1/2	0.259	0.227	1.380	0.310	0.682	0.357	0.238	0.700
	LDA+ U^a	0.138	0.157	1.785	2.194	0.621	0.195	0.339	0.303
	LDA ^a	0.144	0.153	1.746	3.838	0.756	0.180	0.183	0.337
	Exp ^b	0.280		1.400	0.490				
ZnSe	LDA-1/2	0.184	0.159	1.745	0.244	0.238	0.422	0.350	0.475
	LDA+ U^a	0.185	0.149	1.629	0.189	0.137	0.187	-	0.344
	LDA ^a	0.148	0.139	1.404	0.158	0.114	0.124	0.171	0.197
ZnTe	LDA-1/2	0.141	0.128	1.294	0.220	0.158	0.342	0.358	0.214
	LDA+ U^a	0.131	0.184	1.116	0.131	0.128	0.166	-	-
	LDA ^a	0.108	0.128	1.042	0.118	0.070	0.105	0.229	0.237
	Exp ^b	0.130							

^aRéférence [62], ^bRéférence [66].

Tableau 4.12 — Calcul des masses effectives des électrons et des trous (en unité de masse d'électron libre m_0 proche du point Γ pour les composés II-VI étudiés en phase hexagonal (2H)

Composé	Méthode	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7
ZnS	LDA-1/2	-4.202	-1.428	3.477	-1.585	0.212	3.060	0.0
ZnSe	LDA-1/2	-2.857	-2.105	2.284	-1.128	0.864	4.060	0.0
ZnTe	LDA-1/2	-2.793	-4.673	2.021	0.938	0.811	3.722	0.0

Tableau 4.13 — Calcul du paramètre de *Luttinger* pour les composés II-VI étudiés en phase hexagonal (2H)

On remarque une augmentation des paramètres de *Luttinger* en allant du ZnS vers le ZnSe au ZnTe. Pour le ZnS, les résultats sont proches des mesures expérimentales. Cependant, on a obtenu une large déviation entre les valeurs expérimentales et théoriques pour le ZnSe et le ZnTe. Dans le cas de la structure hexagonale 2H, l'anisotropie des bandes est influencée par la symétrie (plus faible) du cristal. La plus haute bande de valence est isotropique dans le plan perpendiculaire à l'axe c en raison de la dégénérescence au point Γ . La courbure de la bande le long des directions $\Gamma - M$ et $\Gamma - K$ est la même, tandis que la dispersion diffère le long de la direction $\Gamma - A$.

Comme on peut le voir à partir des masses effectives des polytypes hexagonaux (2H) dans le tableau 4.12 (les paramètres *Luttinger* correspondant sont donnés dans le tableau 4.13). L'accord global avec les mesures expérimentales, en particulier pour les bandes de valence et les bandes de conduction est meilleur par rapport au cas 3C. Cela tient aussi pour la comparaison avec les masses des électrons obtenues avec la méthode $LDA + U$ pour le ZnSe et le ZnTe.

Nos calculs prédisent une anisotropie de la masse effective des électrons d'une valeur respective de 12%, 14%, et 9% pour le ZnS, le ZnSe, et le ZnTe, On note que la masse effective des électrons est liée au caractère de la bande de conduction Γ_{7c} pour tous les composés. Les masses effectives des trous de la bande de valence sont données dans le tableau 4.12, elles sont plus larges et fortement anisotropique comparées aux masses effectives des électrons. La masse effective des trous lourds est liée à la bande Γ_{9v} qui est due aux orbitales p_{xy} aussi anisotropiques. Une anisotropie similaire a été reporté par *Karazhanov et al.* [145] (voir Tableau 4.12).

Conclusion générale

C'est avec des images, des mots et des idées, et non des nombres, des symboles et des formules, que commence et s'achève toute démarche scientifique

– Citation : Jean-Marc Lévy-Leblond –

DANS ce travail de thèse on s'est focalisé sur deux axes :

L'étude de l'effet relativiste sur les propriétés physiques des matériaux semiconducteurs II-VI

L'étude du polytypisme dans les matériaux semiconducteurs II-VI.

La méthode de calcul utilisée dans la première partie, est la méthode des ondes planes augmentées et linéarisés (FP-LAPW).

Les résultats montrent que le paramètre de maille des composés II-VI de type ZnX (X= S, Se et Te) est faiblement affecté par les effets relativistes. On note que la différence entre le cas relativiste et non relativiste est très faible, elle est inférieure à 3%.

Par contre l'influence de l'effet relativiste est plus dramatique sur les propriétés structurales des composés lourds CdX et HgX. La différence entre les cas relativiste et non relativiste peut atteindre 20% !.

Comme résultat original concernant les effets relativistes sur les propriétés structurales des composés II-VI, nous avons constaté que ces effets réduisent le paramètre de maille et font croître le module de compressibilité des matériaux II-VI, ce changement

est proportionnel au nombre atomique Z .

L'inclusion des effets relativistes réduit considérablement les valeurs des gaps. L'utilisation du potentiel d'*Engel Vosko* (EV) et du potentiel modifié de *Becke Johnson* (mBJ) corrige les gaps obtenus par les deux approximations LDA et GGA, les corrections des gaps sont meilleures pour les matériaux légers et mauvaises pour les composés lourds. La correction d'*Engel Vosko* (EV) combinée avec un calcul non relativiste augmente significativement le gap et réduit donc les défaillances des approximations du potentiel d'échange et corrélation.

Pour les composés à base de Mercure (HgX), la correction d'*Engel Vosko* doit être introduite dans un calcul relativiste. Il est indispensable de prendre en compte les effets relativistes dans les composés lourds à base de Hg.

Pour les propriétés de transport, on peut remarquer une augmentation des valeurs de l'interaction spin orbite Δ_{SO} avec le nombre atomique Z de l'anion (S, Se, Te).

En outre, les masses effectives sont considérablement réduites en tenant compte des effets relativistes. Les masses effectives de la bande de conduction décroissent avec le nombre atomique de l'anion (ex. S \rightarrow Se \rightarrow Te). On note aussi une grande réduction des masses effectives pour les éléments lourds tels que ZnTe et le HgTe.

Dans la deuxième partie, on a traité les propriétés structurales, thermodynamiques et optoélectroniques des phases polytypes cubiques (3C) et hexagonales (2H, 4H et 6H), des composés II-VI : ZnS, ZnSe et ZnTe. L'étude a été effectuée par la méthode du pseudo potentiel (*PWscf*) de type ab-initio.

Concernant les propriétés structurales, un parfait accord entre les résultats théoriques et expérimentaux est obtenu pour le pas de réseau a et le rapport c/a des polytypes de type 2H. Le paramètre de réseau ' a ' décroît faiblement avec l'augmentation de l'hexagonalité h ($h=0$, 3C; $h=33\%$, 6H; $h=50\%$, 4H et $h=100\%$, 2H). On trouve un très faible paramètre de courbure (bowing) pour le paramètre de réseau. Les valeurs obtenues sont de (0.007 Å) pour le ZnS, et de (0.01 Å) pour le ZnSe. Cette très faible variation indique que le pas de réseau de ces composés est insensible à l'hexagonalité h .

Pour ce qui est de l'énergie de cohésion des composés polytypes II-VI, la structure zinc-blende 3C est trouvée sensiblement plus stable que la phase 2H, et ceci en accord avec les résultats expérimentaux. Notons que l'écart énergétique entre les phases cubiques (3C) et wurtzite (6H, 4H et 2H) est si faible, qu'il explique la présence du polytypisme dans ces composés

Pour les propriétés thermodynamiques, on a utilisé le model d'*Issing* (ANNNI). Ce modele permet d'étudier la formation des empilements des polytypes dans les composés II-VI ciblés par notre étude. La détermination des paramètres d'interaction J nous a permis en outre de comprendre de façon fondamentale la préférence de la structure zinc-blende 3C par rapport à la structure wurtzite des composés ZnS, ZnSe et ZnTe par rapport aux autres composés III-V comme le GaAs ou l'AlN. On a aussi trouvé que l'énergie de défaut d'empilement $\gamma(\text{ISF/ESF})$ est plus large pour le ZnTe et plus faible pour le ZnS, ce qui reflète les grandes valeurs des énergies de défaut d'empilement. D'un point de vue thermodynamique, il est plus facile de générer des défauts d'empilement dans le ZnS que dans le ZnSe ou le ZnTe, ce qui pourrait être une explication de l'existence d'une variété de polytype hexagonale pour le ZnS, comme le 8H et le 10H.

Pour ce qui est des propriétés optiques, on a déterminé les structures de bande des composés II-VI dans les différents polytypes (3C, 6H, 4H et 2H) en utilisant la méthode LDA-1/2. Méthode connue pour être très performante pour l'obtention de correctes états excités à la différence de la LDA qui sous-estime les gaps. Les résultats montrent un excellent accord avec les mesures des gaps expérimentaux.

Un autre résultat important, concerne l'accord des énergies des éclatements (splitting) spin orbite et du champ cristallin avec les résultats expérimentaux. On note que l'écart spin orbite est pratiquement insensible au polytypisme.

La comparaison des masses effectives mesurées avec celles calculées montre l'importance de l'interaction spin orbite pour les courbes de dispersion et de l'éclatement des bandes autour du centre Γ de la zone de *Brillouin*. On a trouvé que la masse effective des électrons au point Γ décroît en suivant la séquence suivante : ZnS \rightarrow ZnSe \rightarrow ZnTe. On note aussi que les masses effectives des bandes de conduction sont considérablement plus petites ($\sim 12\%$) et que les déviations sont plus larges pour le ZnS.

Bibliographie

- [1] Holger Jens BÖTTCHER, "Synthesis and Characterization of Group II-VI Semiconductor Nanowires", *Thèse de Doctorat, École Polytechnique Fédérale de LAUSANNE, N 4592* (2010).
- [2] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, 354 :5658, (1991).
- [3] P. Yang, "Wired for success", *Nature*, 419 :553555, (2002).
- [4] Frank Tinjoux, "Mécanismes de formation des boîtes quantiques semiconductrices, application aux nanostructures II-VI et étude de leurs propriétés optiques", *Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I*, (2003).
- [5] P. A. M. Dirac : *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 117 (1928) 610.
- [6] W. Heitler, F. London : *Z. Phys.* 44 (1927) 455
- [7] W. Kolos, L. Wolniewicz : *Acta Phys. Polon.* 20 (1961) 129
- [8] D. Mendeleev, *Zhurnal Russkoe Fiziko-Khimicheskoe Obshchestvo* 1 (1869) 66.
- [9] Miroslav Ilias, VladimL.r Kellö, Miroslav Urban, *Acta Physica Slovaca*, Vol. 60 No. 3, 259 391, June 2010.
- [10] D. Mendelejeff : *Zeitschrift für Chemie* 12 (1869) 405.
- [11] P. Neogrády, V. Kellö, M. Urban, A. J. Sadlej : *Int. J. Quantum Chem.* 63 (1997) 557.
- [12] D. R. Lide (ed.) : *CRC handbook of chemistry and physics*, CD-ROM Version 2005 : CRC Press, Boca Raton (2005).
- [13] Rajeev Ahuja, Andreas Blomqvist, Peter Larsson, Pekka Pyykkö, and Patryk Zaleski-Ejgierd, *Phys. Rev. Lett.* 106, 018301 ; 5 January 2011.

- [14] M.Jullien, "Polytypisme, Ordre d'empilement et interstratification dans la Cookéite et les Phyllosilicates non micacés du métamorphisme Influence de la pression", *Thèse de doctorat de l'université de Rennes* (1995).
- [15] D. J. Smith, N. W. Jepps et T. F. Page, "Observations of silicon carbide by high resolution transmission electron microscopy". *Journal of Microscopy*, 114 :1, (1978).
- [16] L. S. Ramsdell, "Studies on silicon carbide", *American Mineralogist*, 32 :64, (1947).
- [17] D.Dompoint, "Etude de la transition 3C-6H au sein de monocristaux de 3C-SiC : approche par diffusion diffuse des rayons X", *Thèse de Doctorat de l'université de Limoges*, (2012)
- [18] C.Raffy, J.Furthmüller and F.Bechstedt, *Phys.Rev B* 66, 075201 (2002).
- [19] N.W. Jepps et T.F. Page, "Polytypic transformations in silicon carbide", *Progress In Crystal Growth And Characterization*, 7 :259, (1983).
- [20] P. Käckell, B. Wenzien et F. Bechstedt, "Electronic properties of cubic and hexagonal SiC polytypes from ab initio calculations", *Physical Review B*, 50 :10761, (1994).
- [21] F. Bechstedt, P. Käckell, A. Zywietz, K. Karch, B. Adolph, K. Tenelsen, and J. Furthmüller, *Phys. Status Solidi B* 202, 35 (1997).
- [22] C. Cheng, R. J. Needs, and V. Heine, *J. Phys. C* 21, 1049 (1988).
- [23] C.Panse, D.Kriegner and F.Bechstedt, *Physical Review B* 84, 075217 (2011).
- [24] J. Von Boehm and P. Bak, *Phys. Rev. Lett.* 42, 122 (1979).
- [25] Rolf Enderlein, NommJ. M. Horing, "Fundamentals of Semiconductor Physics and Devices", *World Scientific Publishing* (1997) ISBN 981-02-2387-0
- [26] J.H. Chang, J.S. Song, K. Godo, M.Y. Shen, T. Goto, T. Yao, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 566-568.
- [27] M. Klude, G. Alexe, C. Kruse, T. Passow, H. Heinke, D. Hommel, *Phys. Stat. Sol. (b)* 229 (2002) 935-942.
- [28] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys. Rev. Vol.* 84, 457 (1927)

- [29] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* *136*, 867 (1964)
- [30] J. Callaway and N. H. March. Density functional methods : theory and applications, *Solid State Physics*,*38*, 135-221 (1984)
- [31] Hartwin Peelaers, "an ab initio study of the electronic and dynamical properties of Si, Ge and Si/Ge nanowires" , *PhD Thesis, Universiteit Antwerpen*, (2009)
- [32] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* *140*, 1133 (1965)
- [33] N. Hadjisavvas and A. Theophilou, "Rigorous formulation of the kohn and sham theory" , *Phys. Rev. A*, *30*, 2183-2186 (1984)
- [34] D. M. Ceperley and B. J. Adler, *Phys. Rev. Lett.* *45*, 566 (1980)
- [35] R. G. Parr and W. Yang, "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules" , *Oxford Science Publications*, (1989)
- [36] J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* *45*, 13244 (1992)
- [37] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, *Can. J. Phys* *58*, 1200 (1980)
- [38] J. Perdew et A. Zunger, *Phys. Rev. B* *23*, 5048 (1981)
- [39] A.Zaoui, "Etude ab-initio de la structure électronique du composé III-V à base de Bore (BSb) par la méthode FP-LAPW" , *Mémoire de Magister, Université de Sidi bel Abbes*, (2000)
- [40] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Reviews of Modern Physics* *61*, 689 (1989)
- [41] J. Kübler and V. Eyert, "Electronic structure calculations dans : Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics", (*K. H. J. Buschow (VCH Verlagsgesellschaft), Weinheim*, (1992)
- [42] Virginie Trinite, "Etude théorique des Phases du Titane" , *Docteur de l'Ecole Polytechnique*, (2006)
- [43] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* *77*, 3865(1996)
- [44] A. D. Becke, *J. Chem. Phys* *98*, 5648 (1993)
- [45] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* *37*, 785 (1988)
- [46] J.C. Slater, *Phys. Rev.* *51*, 151 (1937)
- [47] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* *12*, 3060 (1975)

- [48] B.Bouhafs, "Etude de Premier-Principes des Propriétés Structurales, Electroniques, et Optiques des Composés à Base de Bore BP, BAs, and BSb", *Thèse de Doctorat de l'Université de Sidi bel Abbes*,(1999)
- [49] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, *Solid State Comm. 114*, 15 (2000)
- [50] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B 64*, 195134 (2001)
- [51] D.D. Koelling, G.O. Arbman, *J. Phys. F 5*, 2041 (1975).
- [52] K. Schwarz, *J. Solid State Chem. 176*, 3.19 (2003).
- [53] M. T. Yin and Marvin L. Cohen, *Phys. Rev. B 26*, 3259 (1982), *Phys. Rev. B 26*, 5668 (1982).
- [54] Nielsen. O. H, and Martin. R. M, *Phys. Rev. Lett. 50 697* (1983).
- [55] C. Herring, *Phys. Rev. 57*, 1169 (1940).
- [56] P. Gianozzi et al. <http://www.quantum-espresso.org>.
- [57] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, "Norm-conserving pseudopotentials", *Phys. Rev. Lett. 43*, 14941497 (1979).
- [58] D.Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism", *Phys. Rev. B 41*, 78927895 (1990).
- [59] H.Parwana, "Propriétés électroniques, magnétiques et de transport de la surface de chrome Cr(001). Modélisation dimages de STM polarisé en spin", *Thèse de Doctorat de l'université de Pierre et Marie Curie*, (2012).
- [60] David J.Singh and Lars Nordström, "Planewaves, Pseudopotentials and the Lapw Method", *Springer Science* (2006)-ISBN 10 : 0-387-29684-0.
- [61] A. Fleszar and W. Hanke, *Phs.Rev. B71*, 045207 (2005).
- [62] S.Zh.Karazhanov, P.Ravindran, A.Kjekshus, H.Fjellvåg, U.Grossner and G.Svensson, *J. Appl. phys*,100, 043709 (2006)
- [63] H. J. Monkhost and J. D. Pack, *Phys.Rev.B 13*, 5188 (1976)
- [64] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30*, 5390 (1944)

- [65] N. Kh. Abrikosov, V. B. Bankina, L. V. Poretskaya, L. E. Shelimova, and E. V. Skudnova, *Semiconducting II-VI, IV-VI, and V-VI Compounds Plenum, New York*, (1969), p :2.
- [66] Landolt Börnstein, Numerical Data and functional Relationships in Science and Technology, edited by O.Madelung (*Springer, Berlin*, 1982) Vol 17b
- [67] Xiaojie Chen, Abner Mintz, Jinsong Hu, and Xinlei Hua, Jenna Zinck, William A. Goddard, *J. Vac. Sci. Technol. B* 13(4), Jul/Aug (1995)
- [68] C.-Y. Yeh, W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 46, 10086 (1992)
- [69] J. L. Martins, N. Troullier, and S. H. Wei, *Phys. Rev. B* 43, 2213 (1991)
- [70] S.H.Wei, A.Zunger, *Phys.Rev.B*37, (1988)8958
- [71] N. E. Christensen and O. B. Christensen, *Phys. Rev. B* 33, 4739 (1986)
- [72] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164
- [73] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M. Cohen and S. G. Louie, *Phys. Rev. B*50, 10780 (1994)
- [74] W.H.Strehlow and E.L.Cook, *J.Phys.Chem.Ref.Data Ser. 2*, 163 (1973)
- [75] U.R.O.Madelung, G.I.V.B.Schulz, Landolt-Börnstein New series, eds, *II-VI and III-V Compounds, Semimagnetic Compounds*, (Springer-Verlag, Berlin, 1999).
- [76] Sadao Adachi, "Properties of Group-IV, III-V and II-VI semiconductors", *Wiler series in materials for electronic and optoelectronic applications*, (2005) ISBN 0-470-09032-4 (HB).
- [77] K.Dybko, W.Szuszkiewicz, E.Dynowska, W.Paszkowicz and B.Witkowska, *Physica B* 256, 629 (1998)
- [78] A. Janotti and S. H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* 81, 3957 (2002).
- [79] S.H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 6279.
- [80] P. Carrier and S. H. Wei, *Phys. Rev. B* 70, 035212 (2004)
- [81] A. N. Chantis, M. V. Schilfgaarde, and T. Kotani, *Phys. Rev. Lett* 96, 086405, (2006)
- [82] D. T. F. Marple and H. Ehrenreich, *Phys. Rev. Lett.* 8, 87 (1962)

- [83] O.Madelung (Ed), Semiconductors : Basic Data, *2nd ed, Springer, Berlin*, 1996
- [84] Y. D. Kim, M. V. Klein, S. F. Ren, Y. C. Chang, H. Luo, N. Samarth and J. K. Furdyna, *Phys. Rev. B* **49**, 7262 (1994)
- [85] B. Montegu, A. Laugier and D. Barbier, *Phys. Rev. B* **19**, 1920 (1979)
- [86] C. Janowitz, N. Orłowski, R. Manzke and Z. Golacki, *J. Alloys. Compd.* **328**, 84 (2001)
- [87] H. Hakan Gürel, Özden Akinçi, Hilmi Ünlü, *Superlattices and Microstructures*, **51** (2012) 725732.
- [88] O.Madelung(Ed), semiconductors : Other than group IV elements and III-V Compounds, Data in Science and Technology, *Springer, Berlin*, 1992
- [89] K. K. Kanazawa and F. C. Brown, *Phys. Rev.* **135**, A1757 (1964)
- [90] H.Ehrenreich, M.L.Cohen, *Phys.Rev.* **115** (1959) 786.
- [91] M.Briki, "Etude des effets relativistes sur les propriétés structurales et électroniques des matériaux III-V par la méthode FP-LAPW", *Mémoire de Magistère de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran*, (2007).
- [92] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, Ali. H. Reshak, H. Baltache, M. Rabah, *Computational Materials Science* **38** (2006) 29-38
- [93] F. Kootstra, P. L. de Boeij, j. G. Sniijders, *Phys. Rev. B. Vol 62*, N 11, (2000)
- [94] M. Z. huang and W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* **47**, 9449 (1993)
- [95] S. J. Czyzak, W. M. Barker, R. C. Crane and J. B. Howe, *J. Opt. Soc. Am.* **47**, 240 (1957)
- [96] A. Manade, A. Mitsuishi and H. Yoshinaga, *Jpn. J. Appl. Phys.* **6**, 593 (1967)
- [97] D. T. F. Marple, *Appl. Phys.* **35**, 539 (1964)
- [98] N. Vagelatos, D. Wehe, and J. S. King, *J. Chem. Phys.* **60**, 3613 (1974)
- [99] T. M. Bieniewski and S. J. Czyzak, *J. Opt. Soc. Am.* **53**, 496 (1963)
- [100] J. M. Rowe, R. M. Nicklow, D. L. Price and K. Zanio, *Phys Rev B* **10**, 671 (1974)
- [101] E. Burstein, H. Brodsky, G. Lucousky, *G. Int. J. Quantum. Chem.* (1967) 1,756

- [102] A.M.Rappe, K.M.Rabe, E.Kaxiras and J.D.Joannopoulos, *Phys.Rev.B* 41, 1227 (1990).
- [103] A.Belabbes, J.Furthmüller and F.Bechstedt, *Phys.Rev.B* 87, 035305 (2013).
- [104] D.Kriegner, S.Assali, A.Belabbes, T.Etzelstorfer, V.Holy, T.Schüllli, F.Bechstedt, E.P.A.M.Bakkers, G.Bauer and J.Stangl, *Phys.Rev.B* 88, 115315 (2013).
- [105] R.E.Algra, M.A.Verheijen, M.T.Borgstrom, L.-F.Feiner, G.Immink, W.J.P.Van Enckevort, E.Vlieg and E.P.A.M.Bakkers, *Nature* 456, 369 (2008).
- [106] P.Caroff, K.Dick, J.Johansson, M.Messing, K.Deppert and L.Samuelson, *Nat.Nano* 4, 50 (2009).
- [107] S.Biering and P.Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.* 136, 034504 (2012).
- [108] B.H.Lee, *Journal of Applied Physics* 41, 2988 (1970).
- [109] N.Lakshmi, N.M.Rao, R.Venugopal, D.Reddy and B.Reddy, *Materials Chemistry and Physics* 82, 764 (2003).
- [110] O.Madelung and L.Börnstein, eds., *Semiconductors, Physics of II-VI and I-VII compounds, Semimagnetic Semiconductors*, Vol. 17, New Series, Group III, Pt. a (Springer-Verlag, Berlin, 1982)
- [111] P. Lawaetz, *Phys. Rev. B* 5, 4039 (1972)
- [112] F.Bechstedt and A.Belabbes, *Journal of Physics : Condensed Matter* 25, 273201 (2013).
- [113] L.C. de Carvalho, A.Schleife and F.Bechstedt, *Phys.Rev.B* 84, 195105 (2011).
- [114] A.F.wright, *Journal of Applied Physics* 82, 5259 (1997).
- [115] E.H.Kisi and M.M.Elcombe, *Acta Crystallographica Section C* 45, 1867 (1989).
- [116] A.Schleif, F.Fuchs, J.Furthmüller and F.Bechstedt, *Phys.Rev.B* 73, 245212 (2006)
- [117] A.-B.Chen and A.Sher, *Data in Science and Technology; Semiconductor Other than group IV Element and III-V Compounds* (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- [118] R.R.Reeber and G.W.Powell, *Journal of Applied Physics* 38, 1531 (1967).
- [119] J. J. A. Shaw and V. Heine, *J. Phys. Condens. Matter* 2, 4351(1990).
- [120] S.Takeuchi and K.Suzuki, *Physica Status Solidi (a)* 171, 99 (1999).

- [121] Y.Jiang, X.-M.Meng, J.Liu, Z.-R.Hong, C.-S.Lee and S.-T.Lee, *Advanced Materials* 15, 1195 (2003).
- [122] H.Zhang, J.Zhang, T.Xu, M.He and J.Li, *RSC Adv.* 3, 3335 (2013)
- [123] Y.Hao, G.Meng, Z.L.Wang, C.Ye and L.Zhang, *Nano Letters* 6, 1650 (2006), PMID :16895351, <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/n1060695n>.
- [124] C.E.E.Volker Heine, C.Cheng and R.J.Needs, *MRS Proceedings* 242, 507 (1992)
- [125] L.G.Ferreira, M.Marques, L.K.Teles, *Cond-mat.mtrl-sci*, 5 Aug 2008
- [126] L.G.Ferreira, M.Marques and L.K.Teles, *ALP Advances* 1, 032119, (2011).
- [127] J.C.Slater and K.H.Johnson, *Phys. Rev. B* 5, 844 (1972).
- [128] J.R.Leite and L.G.Ferreira, *Phys. Rev. A* 3, 1224 (1971)
- [129] J.P.T.Santos, M.Marques, L.G.Ferreira, R.R.Pelá and L.K.Teles, *Applied Physics Letters* 101, 112403 (2012).
- [130] A.Belabbes, J.Furthmüller and F.Bechstedt, *Phys.Rev.B* 84, 205304 (2011).
- [131] M.S.Hybertsen and S.G.Louie, *Phys. Rev. B* 37, 2733 (1988).
- [132] W.Aulbur, L.Jönsson and J.Wilkins, *Solid State Physics : Advances in research and application*, (2000) Chap.Quasiparticle calculations in solids, p.1.
- [133] L.Hedin and S.Lundqvist, *in Advance in Research and Applications, Solid State Physics, Vol 23*, edited by D.T.Frederick Seiz and H.Ehrenreich (Academic Press, 1970) pp1-181.
- [134] M.Shishkin and G.Kresse, *Phys. Rev. B* 75, 235102 (2007).
- [135] S.Zh.Karazhanov, P.Ravindran, A.Kjekshus, H.Fjellvag and B.G.Svensson, *Phys. Rev. B* 75, 155104 (2007)
- [136] S.K.Yadav and R.Ramprasad, *Applied Physics Letters* 100, 241903 (2012).
- [137] U.Rossow, T.Werninghaus, D.Zahn, W.Richter and K.Horn, *Thin Solid Films* 233, 176 (1993).
- [138] A.D.Milns and D.L.Feucht, *Heterojunctions and Metal-Semiconductors Junctions*, (Academic Press, New York and London (1972)).

-
- [139] F. Litimein, B. Bouhafs, Z. Dridi and P. Ruterana, "The electronic structure of wurtzite and zinblende AlN : an ab initio comparative study", *New Journal of Physics* 4, 64.164.12 (2002).
- [140] S. L. Chuang and C. S. Chang, *Phys. Rev. B* 54, 2491 (1996).
- [141] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors : Physics and Material Properties* (Springer, Berlin, 1995).
- [142] A. V. Rodina and B. K. Meyer, *Phys. Rev. B* 64, 245209 (2001).
- [143] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, and M. van Schilfgaarde, *Phys. Rev. B* 56, 7363 (1997).
- [144] S. Shokhovets, O. Ambacher, and G. Gobsch, *Phys. Rev. B* 76, 125203 (2007).
- [145] S. Z. Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvg, U. Grossner, and B. G. Svensson, *J. Appl. Phys.* 100, 043709 (2006).