الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية وزارة التعليم العالي و البحث العلمي جامعة وهران للعلوم و التكنولوجيا محمد بوضياف



THESE En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat en Sciences

Présenté par : BENAISSA Hichem

Intitulé

Polytypisme en relation avec : le magnétisme (CrAs comparé au MnAs), la stabilisation de phase de l'Or et les propriétés électroniques , mécaniques, et thermodynamiques du MgTe : Étude de premier principe.

Faculté : Physique

Département : Génie Physique

Spécialité : Physique

Option : Physique de la matière condensée

Devant le Jury Composé de :

Membres de Jury	Grade	Qualité	Domiciliation
Mme HAMDACHE Fatima	Professeur	Président	Université USTO-MB
Mr FERHAT Mohamed	Professeur	Encadrant	Université USTO-MB
Mr ZAOUI Ali	Professeur		Ecole Polytechnique de Lille
Mr BELAIDI Abdelkader	Professeur	Examinateurs	Ecole Polytechnique d'Oran
Mr DRISS KHODJA Kouider	Professeur		Université d'Oran1 Ahmed BenBella
Mr HIADSI Said	Professeur		Université USTO-MB

Année Universitaire : 2017 / 2018

Table des matières

Ta	able	des matières	i			
Li	ste d	les figures	iii			
Li	ste d	les tableaux	vi			
R	emer	ciements	X			
R	ésum	n é	xi			
In	\mathbf{trod}	uction Générale	1			
1	La	Physique du polytypisme	5			
	1.1	Introduction	6			
	1.2	Nomenclatures des polytypes	6			
	1.3	Polytypisme	13			
2	Par	tie théorique	16			
	2.1	Introduction	17			
	2.2	Résolution de l'équation de Schrödinger	17			
	2.3	Différentes approches basées sur la fonction d'onde	20			
	2.4	Théorie de la fonctionnelle de la densité	23			
	2.5	Choix d'une fonctionnelle d'échange-corrélation	29			
	2.6	Théorie des perturbations de la densité fonctionnelle	32			
	2.7	Calcul de structures électroniques	34			
	2.8	Réduction du nombre d'ondes planes	40			
3	Résultats et Discutions 46					
	3.1	Étude structurale, mécanique, thermodynamique, électronique et dyna-				
		mique du MgTe fonction du polytypisme	47			

Conclu	ısion Générale	104
	tion du polytypisme	87
3.3	Etude comparative entre le MnAs et le CrAs : Etude magnétique fonc-	
3.2	Stabilisation de phase de l'Or	78

Liste des figures

1.1	Polytypes de base de MgTe : (a) structure zinc-blende (b) structure hexagonale compacte	7
1.2	Notation ABC tétraèdre des Polytypes de base de MgTe : (a) structure zinc-blende (b) structure hexagonale compacte	8
1.3	Notation ABC des polytypes en considérant (a) les bicouches et (b) les tétraèdres	8
1.4	Environnement cubique ou hexagonal de la couche B selon la position des premiers voisins.	10
1.5	Notations des principaux polytypes : (a) 2H, (b) 3C, (c) 4H, (d) 6H	12
2.1	Procédure numérique de résolution des équations de Kohn-Sham	39
2.2	Fonction d'onde, densité électronique et vrai potentiel comparés à ceux considérés dans une méthode OP/PP	42
3.1	Empilement dans la direction (001)des polytypes 3C, 2H, 4H, 6H pour le MgTe	50
3.2	Lignes isoénergétiques des énergies totales $E(c,a)$ par paire (cation-anion) des polytypes $2H$ $4H$ et $6H$ du composé $MgTe.$	52
3.3	Variation du paramétre de maille a et du rapport c/a fonction de l'hexagonalité du composé MgTe	53
3.4	L'énergie de cohésion fonction du volume de la phase 3C et des polytypes 2H 4H et 6H du composé MgTe	54
3.5	Variation de l'énergie de cohésion (ΔE_{coh}) fonction de l'ordre de l'hexagonalité h	55
3.6	Diagramme de phase des polytypes 2H, 4H, 6H et 3C, avec le modele ANNNI. Digramme de phase d'équilibre des éléments 4H-SiC, III-V, III-N, Zn-VI et MgTe.	58

3.7	La variation du module de compressibilité B , du module d'Young (E) , du module de cisaillement (G) et du coefficient de Poisson (ν) fonction de l'hexagonalité h	63
3.8	Structure de bande des polytypes 2H, 4H, 6H et 3C du composé MgTe	00
3. 0	en tenant compte de l'interaction spin orbite	65
3.9	Variation du gap fonction de l'hexagonalité du composé MgTe avec l'approximation LDA-1/2	66
3.10	Gaps d'énergies au point Γ avec et sans l'inclusion de l'interaction spin orbite, pour un matériau dans les deux structures zinc blende et wurtzite.	67
3.11	Les maximums des bandes de valence et les minimums des bandes de conduction proches du point Γ pour les polytypes 3C, 6H, 4H et 2H du MgTe	69
3.12	Les variations de l'intéraction spin orbite et du champs cristallin fonction de l'hexagonalité pour le composé MgTe	70
3.13	Les courbes de dispersion de phonon et densité d'état de phonon (PDOS) du MgTe pour les polytypes 2H, 4H, 6H et 3C	72
3.14	Courbe de dispersion de phonon et densité d'état de phonon (PDOS) du MgTe dans la structure 3C	73
3.15	Les Modes des Vibrations fondamentaux d'une cellule 3C	73
3.16	Courbe de dispersion de phonon et densité d'état de phonon (PDOS) du MgTe dans la structure 2H	75
3.17	Les modes des vibrations fondamentaux d'une cellule 2H	75
3.18	Lignes isoénergétiques des énergies totales E(c,a) par paire cation-anion des polytypes 2H, 4H et 6H de L'Or.	79
3.19	Les paramètres de maille a et c/a fonction de l'héxagonalité h	81
	L'énergie de cohésion fonction du volume.	83
3.21	L'énergie de cohésion $\Delta Ecoh(meV)$ fonction de l'hexagonalité h	83
3.22	Les courbes de dispersion des phonons des polytypes 2H, 4H et 6H de l'Or	86
3.23	Lignes isoénergétiques des énergies totales E(c,a) par paire cation-anion des polytypes 2H, 4H et 6H du composé MnAs	90
3.24	Lignes isoénergétiques des énergies totales E(c,a) par paire cation-anion des polytypes 2H, 4H et 6H du composé CrAs	91
3.25	Paramètres de maille a et le rapport c/a fonction de l'héxagonalité h	92
3.26	Moment magnétique totale, locale et interstitielle fonction de l'hexago-	
	nalité h	95

	3.27	Les structures de bande de la phase 3C et des polytypes 2H, 4H et 6H	
		du composé MnAs	99
	3.28	Les structures de bande de la phase 3C et des polytypes 2H, 4H et 6H	
		du composé CrAs	100
•	3.29	Le gap demi-métallique de la phase 2H du composé CrAs	101
9	3.30	Densité d'états totale de la phase 3C et des polytypes 2H, 4H et 6H du	
		composé MnAs	102
	3.31	Densité d'états totale de la phase 3C et des polytypes 2H, 4H et 6H du	
		composé CrAs.	103

Liste des tableaux

1.1	Différentes nomenclatures des polytypes principaux étudiées dans cette thèse	11
3.1	Paramètres d'équilibre structuraux du MgTe $(a, c/a)$, modules de rigidité (B), Énergie de cohésion ΔE (par rapport au polytype 3C (fixé à zéro)) des polytypes 3C, 6H, 4H et 2H du MgTe. Le paramètre de réseau cubique (3C) a été recalculé $a=a_0/\sqrt{2}$ et $c=a_0/\sqrt{3}$	51
3.2	Paramètre d'interaction J_i (en m eV par paire cation-anion) obtenue grace au modele d' I sing (ANNNI)	57
3.3	Constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa) pour les phases 3C, 6H, 4H, 2H du composé MgTe	60
3.4	Le module de compressibilité B , le module d'Young (E) , le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson (ν) des polytypes 3C, 6H, 4H et 2H du MgTe.	61
3.5	Propriétés mécaniques v_L , v_T , v_m et θ_D des polytypes 3C, 6H, 4H et 2H du composé MgTe	62
3.6	Interaction Spin Orbit Δ_{SO} , interaction du champ cristallin Δ_{cf} , énergie de gap et énergie du gap corrigé par l'approche $LDA-1/2$ des polytypes 3C, 6H, 4H et 2H du composé MgTe	68
3.7	Fréquences des phonons calculées aux points de hautes symétrie (Γ , X et L) de la structure 3C du composé MgTe, comparées à d'autres calculs théoriques	74
3.8	Fréquences des phonons calculées au point de haute symétrie (Γ) de la structure 2H du composé MgTe, comparées à d'autres calculs théoriques	74
3.9	Charge effective de Born Z^* et constante diélectrique à haute fréquence des polytypes 3C, 6H, 4H et 2H du composé MgTe.	77

3.10	Paramètres d'équilibre structuraux obtenus par l'approche LDA $(a, c/a)$,	
	modules de rigidité (B), énergie de cohésion ΔE (par rapport au poly-	
	type 3C (fixé à zéro)) des polytypes 3C, 6H, 4H et 2H de l'Or. Les	
	valeurs entre parenthèses sont données pour l'approche de la GGA. Le	
	paramètre de réseau cubique (3C) a été recalculé $a=a_0/\sqrt{2}$ et $c=a_0/\sqrt{3}$	82
3.11	Paramètre d'interaction J_i (en $m{ m eV}$ par paire cation-anion) du modele	
	d' <i>Ising</i> ANNNI de L'Or	84
3.12	Constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa) pour les polytypes de l'Or 3C,	
	6H, 4H et 2H	85
3.13	Paramètres d'équilibre structuraux de l'approche LDA du CrAs et du	
	MnAs $(a, c/a)$, modules de rigidité (B), Énergie de cohésion ΔE (par	
	rapport au polytype 3C (fixé à zéro)) des polytypes 3C, 6H, 4H et 2H	
	de l'Or. Le paramètre de réseau cubique (3C) a été recalculé $a=a_0/\sqrt{2}$	
	et $c = a_0/\sqrt{3}$	89
3.14	Les valeurs des moments magnétiques totaux, partiels et interstitiels des	
	polytypes 3C, 6H, 4H et 2H du MnAs	97
3.15	Les valeurs des moments magnétiques totaux, partiels et interstitiels des	
	polytypes 3C, 6H, 4H et 2H du CrAs	97

À ma chére mère.

 $\grave{\mathbf{A}}$ ma femme et mon fils Saad $\grave{\mathbf{A}} \text{ mes frères et sœur}$

 $\grave{\mathbf{A}}$ toute ma famille et belle-famille $\grave{\mathbf{A}} \text{ tous mes amis}$

Le travail présenté dans ce mémoire a 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.

Mes remerciements les plus sincères vont au Pr Alla Hocine qui a contribué de près et loin à la finalisation de cette thèse, je le remercie pour ses encouragements et ses conseils.

Mes remerciements vont aussi à Madame Azzi qui m'a beaucoup aidée dans la correction de ce mémoire, je la remercie pour ses encouragements et ses conseils.

Je remercie toute la FAMILLE du laboratoire LPMF, pour ses encouragements et ses conseils, je remercie tous les membres pour leur amitié sincère, leur soutien moral dans les moments difficiles, Farouk, Hamza, Abdou, Sidahmed, Moulay, Mohamed, Azzi, Belmiloud, Benyahia, Hamou, Boublenza, Messaoudi, Choualhi, Heddar, SiAbderahmane.

Sans oublier mes amis, Ibrahim, Tayeb, Driss, Zoheir, Walid, Larbi, Mayzia, Sidahmed, Reda, Momene, Kamel, Badro, Adjal

J'exprime ma gratitude et éternelle reconnaissance à ma chère mère, je remercie mes frères, ma sœur, mon épouse et toute ma famille pour leur encouragement constant et le soutien morale qu'ils m'ont assurés depuis le début de ce mémoire. Sans cela, ce travail n'aurait jamais été accompli. Je remercie également ma belle-famille pour leurs encouragements.

Remerciements

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

Je remercie sincèrement mon encadreur Monsieur **M.Ferhat**, Professeur à l'université des Sciences et de la technologie d'Oran, qui ma proposé un sujet de thèse passionnant et original. Je lui témoigne ma profonde gratitude et ma reconnaissance pour m'avoir permis de concrétiser l'un de mes plus chers souhaits celui de présenter une thèse de doctorat.

Je tiens également à remercier Madame **F.Hamdache**, Professeur à l'Université USTO-MB de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail de recherche et de présider le jury..

Je remercie Monsieur **A.Bélaidi**, Professeur à l'école polytechnique d'Oran d'avoir accepté d'éxaminer ce mémoire.

Je remercie, Monsieur le Professeur **K.Driss Khodja** de l'Université d'Oran 1 Ahmed Ben Bella, d'avoir bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail.

Je remercie également Monsieur **A.Zaoui**, Professeur à l'ecole polytechnique de Lille, d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury.

Je remercie également Monsieur **S.Hiadsi**, Professeur à l'Université USTO-MB, d'avoir accepté de juger ce travail et de faire partie de ce jury.

Résumé

Ce travail montre l'importance du polytypisme en relation avec la structure électronique des matériaux. Dans le premier chapitre, nous exposons la physique du polytypisme, ses applications et les différents résultats obtenus grâce à son utilisation. Dans le deuxième chapitre, nous avons étudié l'équation de Schrödinger et les différentes approximations utilisées pour la résoudre, la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses approximations LDA et GGA. Nous avons également étudié la méthode du pseudopotentiel, et nous avons donné, des informations concernant le code Quantum Espresso dans lequel cette méthode est implémentée. Dans le troisième chapitre nous allons utiliser le polytypisme pour l'étude de trois différents axes :

- Polytypisme en relation avec le magnétisme (CrAs comparé au MnAs).

 Dans le premier volet, nous présentons le polytypisme en relation avec le magnétisme dans une étude comparative entre le CrAs et le MnAs (propriétés structurales, électroniques et magnétiques)
- La stabilisation de phase de l'or.

Dans le deuxième volet nous exposons l'étude de la stabilité structurale de quatre polytypes hexagonale et cubique de l'or (propriétés structurales et stabilités mécaniques, thermodynamiques et dynamiques)

— Propriétés structurales mécaniques et thermodynamiques du MgTe.

Dans le dernier volet nous présentons une étude des différentes propriétés des polytypes hexagonales de MgTe (propriétés structurales, électroniques, mécaniques et thermodynamique)

Mots clefs: Polytypisme, investigation, pseudopotentiel, MgTe, Au, MnAs, CrAs

Introduction Générale



es nanosciences et nanotechnologies font de plus de vingt ans l'objet de nombreux travaux de recherche, suscitant des espoirs importants, et permettant même d'envisager de nouvelles fonctions jusqu'ici inimaginables et ce en raison des propriétés particulières de la matière à l'échelle nanométrique.

La structure cristalline et l'ingénierie d'interface acquièrent une importance croissante en nanoscience en raison de leur énorme potentiel à concevoir de nouvelles propriétés et fonctionnalités.

Dans le cas des nanofils (NWs), l'émergence de nouveaux polytypes stables des semiconducteurs promet d'avoir un impact important dans la conception des matériaux.

Dans les conditions normales, les semi-conducteurs Si, Ge et GaAs cristallisent dans la phase zinc-blende (ZB) alors que, le GaN, le ZnO et le CdSe adoptent une structure wurtzite (WZ). Certains de ces systèmes peuvent avoir d'autres phases qui sont stables uniquement dans des conditions extrêmes de température et de pression.

Ceci est particulièrement vrai pour les matériaux du groupe IV pour lesquels l'existence de phases autres que le diamant cubique ne peut pas être atteinte dans des conditions standards. Néanmoins, dans les nanofils du groupe IV, la stabilité des nouveaux polytypes, théoriquement prédite et observée expérimentalement sous la forme d'imperfections cristallines, est maintenant prouvée expérimentalement.

Nous pouvons citer les travaux de Vincent et al. [1] qui ont pu synthétiser le matériau germanium dans une phase diamant-hexagonale et ceux de Qiu et al [2] qui ont produit du nanoruban hexagonal de silicium. Plus récemment, Hauge et al. [3] ont obtenu des nanoshells hexagonaux stables de silicium.

Ce scénario expérimental et bien d'autres suggèrent que l'exploitation du polytypisme pour l'investigation des matériaux pourrait être un moyen efficace d'améliorer les performances de ces derniers.

Suivant cette même philosophie, nous avons entrepris d'explorer l'influence du polytypisme sur les propriétés magnétiques et électroniques de diverse classes de matériaux : • Le MgTe est un semiconducteur ayant une large bande interdite lui conférant un intérêt technologique important. Les premiers travaux théoriques et expérimentaux [4; 5], ont montré que le MgTe cristallise dans la phase wurtzite (WZ), des travaux plus récents (calcul de premier principe [6–11]) proposent la phase NiAs comme phase la plus stable. De plus, d'autres travaux expérimentaux [12; 13] démontrent la faisabilité de la synthétisation du MgTe en phase zinc-blende (ZB), sachant que les phases WZ et ZB présentent de nombreuses similarités en termes d'arrangement atomique, une très faible différence d'énergie totale entre la phase WZ et ZB a été retrouvée par plusieurs travaux théoriques [6; 10; 11]. Ainsi, toutes ces structures entrent en compétition pour la stabilité structurale du MgTe, ce qui révèle une problématique de taille, puisque l'état fondamentale du MgTe reste toujours un mystère.

Tous ces arguments font du MgTe un candidat très intéressant pour une étude du polytypisme, vu qu'il cristallise dans les deux structures zinc-blende et wurtzite, et que les énergies correspondantes à ces deux structures sont très proches, ceci nous laisse prévoir un polytypisme très prononcé pour le MgTe. La première partie de cette thèse s'attaque donc à l'étude du polytypisme dans le MgTe.

• L'Or, ce matériau noble connu par ses nombreux intérêts technologiques, adopte la phase cubique comme phase la plus stable.

Récemment, l'Or a suscité un grand intérêt, parmi les travaux experimentaux les plus remarquables, nou pouvonts citer, le travail de Huang et al [14] qui ont pu synthétiser des feuilles d'Or avec une structure hexagonale 2H, par une croissance épitaxiale sous conditions ambiantes. Nous pouvons citer également un travail très récent [15], qui a permis la réalisation de nanorubans d'Or dans une phase hexagonale 4H en utilisant la méthode de synthèse colloïdale. On trouve aussi des travaux théoriques, tel que ceux de Wang et al [16] sur la stabilité statique et mécanique de la structure 2H de l'Or. Ils ont trouvé que l'énergie de défaut d'empilement était extrêmement faible; ce qui permet une transition de phase cubique à la phase hexagonale. Cependant, nous pouvons constater l'absence de travaux théoriques sur les calculs thermodynamiques, mécaniques et dynamiques des phases 2H et 4H.

Tous ces arguments nous laissent croire que l'Or est lui aussi un très bon candidat pour une étude polytypique.

Pour toutes ces raisons nous avons décidé d'explorer l'étude de la stabilité thermodynamique , mécanique et dynamique des divers polytypes de l'Or, et pour répondre à la question de savoir si d'autres polytypes hexagonaux supérieurs tels que la phase 6H sont stables.

• Le MnAs et le CrAs sont des composés ferromagnétiques qui cristallisent en une structure hexagonale (NiAs) pour le composé MnAs et en une structure (MnP) pour le composé CrAs, toutefois, ils ont été synthétisés dans la structure ZB. En effet, Akinaga et al. [17] ont synthétisé des couches minces de CrAs dans une structures ZB sur des substrats du GaAs par epitaxy à jets moléculaire à basse température(LT-MBE). Un caractère ferromagnétique a été observé à une température supérieure à 400K. Comme continuité de ce travail, la LT-MBE a été utilisée pour fabriquer des couches minces de CrAs pure de structure ZB, ces couches ont dévoilé un comportement ferromagnétique à température ambiante [18]. Récemment, la croissance des couches minces du MnAs de structure ZB sur substrats GaAs par MBE a été menée avec succés [19].

Ainsi, la réalisation des composés MnAs et CrAs dans une structure ZB gardant éventuellement leurs propriétés ferromagnétiques à températures ambiantes, nous a incité à étudier les propriétés magnétiques du CrAs et du MnAs en relation avec le polytypisme.

Cette thèse comprend trois chapitres organisés de la manière suivante :

- Le premier chapitre est une introduction à la physique du polytypisme, son origine, les nomenclatures des polytypes et les bases de sa théorie.
- Le deuxième chapitre est une présentation du cadre théorique dans lequel sera effectué notre travail. Il s'agit de mettre en évidence la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et d'exposer les formalismes qui forment la base du calcul ab-initio : le théorème de Hohenberg-Kohn et les équations de Kohn-Sham. Nous exposerons également les différentes approximations physiques (approximation de Born-Oppenheimer, expression approchée de la fonctionnelle d'échange-corrélation) et numériques qui sont nécessaires pour pouvoir étudier l'état fondamental d'un solide périodique, la théorie perturbative de la densité fonctionnelle (DFPT) pour l'tude des propriétés dynamiques sera rappelée.
- Le troisième chapitre est une présentation des résultats obtenus à partir des trois études que nous avons entreprises :
 - 1. L'étude structurale, mécanique, dynamique et électronique du MgTe en fonction du polytypisme. Dans cette dernière partie, nous allons étudier différentes propriétés des polytypes hexagonaux du MgTe (propriétés structurales, électroniques, mécaniques et dynamiques).
 - 2. La stabilisation de phase de l'Or, dans cette partie nous allons étudier la stabilité de quatre polytypes hexagonaux et cubiques de l'Or, nous allons voir ses propriétés structurales, les stabilités mécanique et dynamique.

3. Une étude comparative entre les composés MnAs et CrAs concernant le magnétisme en relation avec le polytypisme.

Enfin, nous achèverons notre travail par une conclusion générale.

Chapitre 1

La Physique du polytypisme

"Je n'ai pas échoué. J'ai simplement trouvé 10.000 solutions qui ne fonctionnent pas".

— Thomas Edison

Sommaire

1.1	Intr	oduction	6
1.2	Non	nenclatures des polytypes	6
	1.2.1	Notation ABC	6
	1.2.2	Notation de Ramsdell	9
	1.2.3	Notation de Häag et de Zhdanov	9
	1.2.4	Notation de Jagodzinski	10
	1.2.5	Récapitulatif des notations	11
1.3	Poly	typisme	13
	1.3.1	Théorie cinétique	13
	1.3.2	Théorie thermodynamique	13

1.1 Introduction

En 1912, Baumhauer a découvert une nouvelle propriété cristallographique le polytypisme qui caractérise les structures en couches ou empilement compact.

Le polytypisme peut étre 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 [20].

Cette séquence d'empilement est composée d'une ou de plusieurs structures de base simples, elle peut contenir des défauts d'empilement, donc la quantité et la distribution permettent de définir l'état de désordre. L'utilisation de techniques avancées comme le microscope électronique est nécessaire pour l'observation des séquences d'empilement, les techniques de base comme les rayons X ne donnent que des informations statistiques [20].

On peut dire aussi que le polytypisme est la faculté pour une substance d'adopter plus d'une structure cristalline à composition chimique fixe, en fonction des conditions thermodynamiques du milieu de cristallisation.

1.2 Nomenclatures des polytypes

Au fil des ans et des avancées techniques, les polytypes ont nécessité des nomenclatures spécifiques pour gérer la très grande variété de polytypes

1.2.1 Notation ABC

Les bicouches ABC: Cette notation ABC est donnée à un empilement compact d'une succession des couches A, B et C dans l'ordre dans lequel elles apparaissent au sein de la structure.

Afin de préserver la compacité de la structure; deux couches successives ne peuvent pas occuper les mêmes sites (A, B ou C), c.a.d une fois que la première couche est en place occupant le site A par exemple, il n'y aura plus que deux possibilités pour la couche successive B ou C.

La structure zinc-blende de séquence $\cdots ABCABC \cdots$ et la structure wurtzite de séquence $\cdots ABAB \cdots$ sont les deux séquences d'empilements périodiques les plus simples, la figure 1.1 est une représentation de ces deux polytypes.

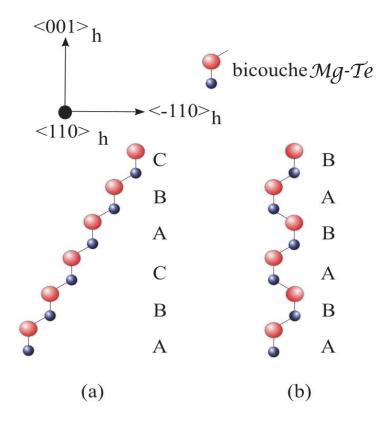


Figure 1.1: Polytypes de base de MgTe : (a) structure zinc-blende (b) structure hexagonale compacte.

Les tétraèdres ABC : Smith, Jepps et Page [21] ont proposé une variante de la notation ABC. Le tétraèdre a été pris comme unité de base au lieu des bicouches, étant donné sa nature asymétrique, le tétraèdre n'est pas suffisant pour la représentation des sites (A, B et C).

Le passage d'un site au suivant peut se faire par simple translation comme mentionné sur la figure 1.2 (a) ou par translation et rotation de 180° du tétraèdre par rapport à la direction de l'empilement ($[001]_h$) comme il est illustré sur la figure 1.2 (b) .

Smith et al [21] ont choisi de rajouter au lettres $\cdots ABC \cdots$ un prime dans le cas d'un passage d'une couche à la suivante, impliquant une rotation du tétraèdre afin de les distinguer du passage impliquant une translation simple, voir la figure 1.3.

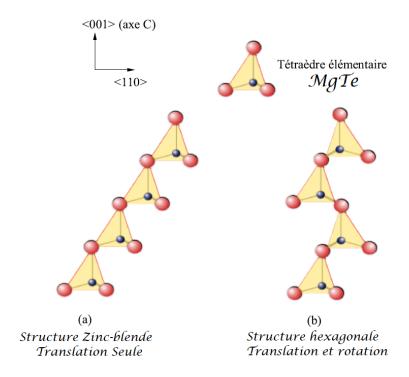


Figure 1.2: Notation ABC tétraèdre des Polytypes de base de MgTe : (a) structure zincblende (b) structure hexagonale compacte.

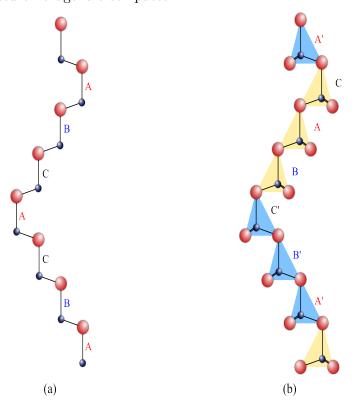


Figure 1.3: Notation ABC des polytypes en considérant (a) les bicouches et (b) les tétraèdres.

Cette notation (ABC) permet de donner une représentation plus ou moins complète de la structure du polytype vue que chaque position atomique du cristal peut être indexée d'une lettre A, B ou C.

Cependant au niveau de la symétrie cristalline (cubique, hexagonale, rhomboédrique) du polytype cette notation présente un manque d'information, ce manque d'information devient plus conséquent pour les polytypes de grande période, et il devient nécessaire de trouver une écriture plus compacte pour décrire les structures des différents polytypes.

Cette notation reste tout de même très importante car les autres notations découlent de la notation ABC.

1.2.2 Notation de Ramsdell

En 1947, Ramsdell [22] introduit une notation qui fait apparaitre la symétrie cristalline dans la désignation des polytypes. Le polytype est représenté par un nombre qui correspond au nombre des couches qui se répètent le long de la direction d'empilement, suivi d'une lettre qui se réfère au réseau de Bravais de la structure (H pour hexagonal, C pour cubique et R pour rhomboédrique).

Ainsi, le polytype dont la séquence d'empilement est $\cdots ABCACB \cdots$ a une période de 6 couches et cristallise dans un réseau hexagonal, la notation de Ramsdell sera donc 6H.

1.2.3 Notation de Häag et de Zhdanov

Une notation speciale permettant de décrire les positions relatives des couches entre elles a été proposé par $H\ddot{a}ag$ [23], cette notation décrit l'empilement des couches par un enchaînement de signes "+" et "-".

Le signe positif "+" est attribué au passage d'une couche vers la suivante correspondant au déplacement suivant A-B, B-C, C-A.

Le signe négatif " — " quand à lui est attribué à la permutation de site vers le suivant de type A-C, C-B, B-A.

La notation de Zhdanov [24; 25] vient ensuite et condense la notation de Häag, cette notation regroupe à l'aide d'un chiffre le nombre de couches dont le signe ne change pas.

Ainsi, par exemple, le polytype 4H de séquence $\cdots ABCBA\cdots$ aura pour notation de Haag: ++-- et sera réduit à (22) par Zhdanov.

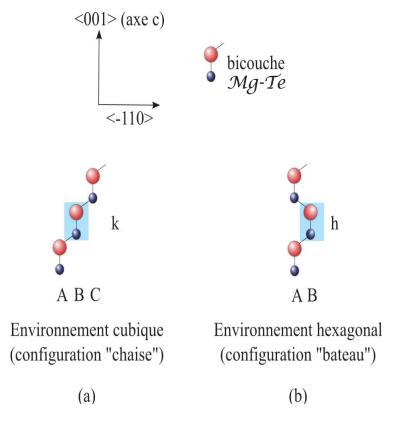


Figure 1.4: Environnement cubique ou hexagonal de la couche B selon la position des premiers voisins.

1.2.4 Notation de Jagodzinski

La notation de Jagodzinski a été introduite par Pauling, Jagodzinski et Wyckoff [26–29], qui ont introduit une dénomination des polytypes qui tient compte de l'environnement local des couches c.a.d les couches voisines immédiates. Ainsi une couche B dans une séquence $\cdots ABC \cdots$ a un environnement cubique noté k, cette enchaînement est de type chaise. Alors que la même couche B dans une séquence $\cdots ABAB \cdots$ a un environnement hexagonale noté k, cette enchaînement est de type bateau [30], voir la figure 1.4

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 : $\frac{N_h}{(N_h + N_k)}$ où N_h et N_k sont respectivement le nombre de "h" et de "k" dans la séquence du polytype.

1.2.5 Récapitulatif des notations

Les différentes notations des polytypes étudiés dans cette thèse sont résumées dans le tableau 1.1 et la figure 1.5

Notation	Notation	Notation	Notation	Notation	Hexagonalité
Ramsdell	ABC	Jagodzinski	Haag	Zhdanov	en %
3C	ABC	k	+	∞	0
6 <i>H</i>	ABCACB	$(hkk)_2$	+++	33	33
$\overline{4H}$	ABCB	$(hk)_2$	++	22	50
2H	AB	h	+-	11	100

Tableau 1.1: Différentes nomenclatures des polytypes principaux étudiées dans cette thèse

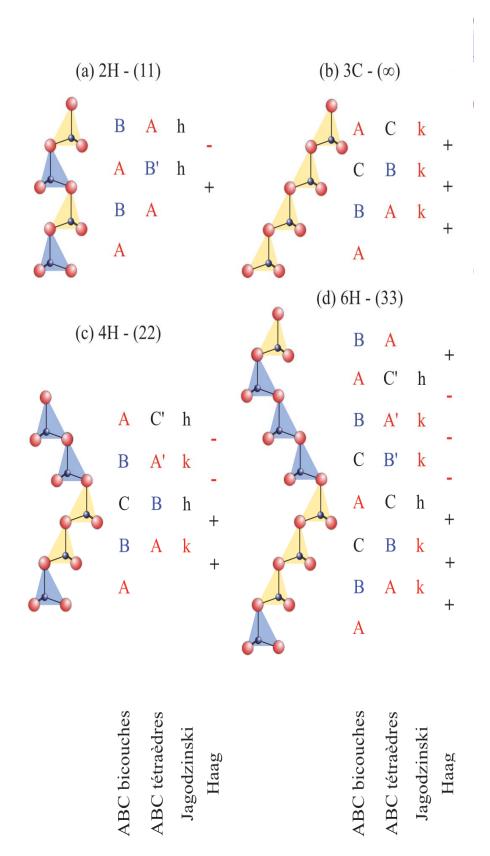


Figure 1.5: Notations des principaux polytypes : (a) 2H, (b) 3C, (c) 4H, (d) 6H.

1.3 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) [31]. 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.

1.3.1 Théorie cinétique

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 [32].

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

1.3.2 Théorie thermodynamique

1.3.2.a 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 défaut 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 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 défauts d'empilement dans les structures est facilitée, car elle nécessite très peu d'énergie.

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 défauts 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 plus la probabilité de défauts augmente et leur répartition devient de plus en plus aléatoire (moins de corrélation).

1.3.2.b Modèle ANNNI

Le modèle d'interaction ANNNI (Axial next-nearest-neighbour *Isinq* 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 [32] et a été adapté pour la première fois au polytypisme par Smith et al. en 1984 [33]. 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 [34]. Cette variation monodimensionnelle d'empilement suggère que la description des polytypes est possible en utilisant le modèle ANNNI dans lequel un spin est attribué à chaque bicouche selon la nature du vecteur de passage d'une bicouche à une autre. Les couches dont la succession s'effectue selon la permutation $A \to B$, $B \to C$, $C \to A$ auront un spin positif. Le vecteur de translation permettant de passer d'une couche à la suivante est alors $\left[\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0\right]$. A l'inverse, celles pour lesquelles les couches se succèdent selon la permutation inverse $(A \to C, \, B \to A, \, C \to B)$ seront désignées par un spin négatif, et le passage d'une couche à la suivante implique le vecteur $-\left[\frac{1}{3},\frac{2}{3},0\right]$. 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 3. Remarquons, l'analogie de cette structure en bandes avec la notation de Zhdanov présentée dans la partie sur la nomenclature des différents polytypes [35].

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 :

$$NE = NE_0 - \sum_{i,n} J_n \sigma_i \sigma_{i+n} \tag{1.1}$$

dans lequel, E_0 est l'énergie du cristal sans interaction entre les couches, les J_n sont les énergies d'interaction entre les $n^{i\`{e}mes}$ voisins et les valeurs des σ_i sont les valeurs des pseudo-spins [36].

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 $\sigma_i \sigma_{i+n}$ sont les mêmes.

On se contente de considérer l'interaction entre trois bicouches voisines (J=1,2,3), on trouve à partir de l'équation 1.1 :

$$\Delta E(2H) = 2J_1 + 2J_3$$

$$\Delta E(4H) = J_1 + 2J_2 + J_3$$

$$\Delta E(6H) = \frac{2}{3}J_1 + \frac{4}{3}J_2 + 2J_3$$
(1.2)

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 supression d'une bicouche d'une séquence d'empilement infinie [37]. On parle de défaut d'empilement extrinsèque (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 [30].

L'énergie de formation E_f de défaut d'empilement par deux cellules élémentaires perpendiculaires à la direction d'empilement, et donnée par [38] :

$$\Delta E_f(ISF) = 4J_1 + 4J_2 + 4J_3$$

$$\Delta E_f(ESF) = 4J_1 + 8J_2 + 8J_3$$

$$\Delta E_f(TSF) = 2J_1 + 4J_2 + 6J_3$$
(1.3)

Chapitre 2

Partie théorique

"Si seulement vous connaissiez la magnificence de 3, 6 et 9, alors vous auriez la clé de l'univers."

— Nikola Tesla

Sommaire

2.1	Intro	oduction	17
2.2	Réso	olution de l'équation de Schrödinger	17
	2.2.1	Découplage électron-nucléon	19
2.3	Diffe	érentes approches basées sur la fonction d'onde	20
	2.3.1	Approche de Hartree et de Hartree-Fock et ses limites	20
	2.3.2	Outils de résolution en matière condensée	23
2.4	Thé	orie de la fonctionnelle de la densité	23
	2.4.1	Approche de Hohenberg-Kohn	24
	2.4.2	Approche de Kohn-Sham	26
	2.4.3	Points faibles de la DFT	28
2.5	Cho	ix d'une fonctionnelle d'échange-corrélation	29
	2.5.1	Approximation de la densité locale LDA	29
	2.5.2	Approximations du type GGA	31
	2.5.3	La connexion adiabatique et les fonctionnelles hybrides	31
2.6	Thé	orie des perturbations de la densité fonctionnelle	32
	2.6.1	Introduction	32
	2.6.2	Théorie de la réponse linéaire	33
2.7	Calc	al de structures électroniques	34
	2.7.1	Systèmes périodiques et base d'ondes planes	34
	2.7.2	Expression des équations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes	35
	2.7.3	Résolution numérique des équations de Kohn-Sham	36
2.8	Réd	uction du nombre d'ondes planes	40
	2.8.1	Approximation du cœur gelé	40
	2.8.2	Approximation des pseudopotentiels	40
	2.8.3	Expression de l'énergie totale dans l'approche pseudo-potentielle	45

2.1 Introduction

La résolution de l'équation de Schrodinger pour un système à plusieurs corps (ou particules) où siègent de fortes interactions entre électrons, n'est possible que si l'on effectue certaines approximations.

Il existe deux grandes écoles qui décrivent les méthodes de premier principe :

- L'école des chimistes qui se base sur les méthodes Hartree-Fock (HF),
- L'école des physiciens qui se base sur les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT, ou Density Functional Theory).

Ces deux écoles ont pour but la résolution de l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètres ajustés à l'expérience, ceci à partir de la détermination de l'énergie (E) et la fonction d'onde (Ψ) d'un système quantique décrit par l'équation $H\Psi=E\Psi$, où H est l'opérateur Hamiltonien, représentant l'énergie totale du système. Dans le présent chapitre, les effets relativistes seront négligés et par conséquent l'équation de Dirac ne sera pas présentée.

Dans les calculs de premiers principes, la quantité primordiale est l'énergie de l'état électronique fondamental pour un arrangement de géométrie donnée. Si nous pouvons obtenir une énergie totale de façon précise, alors nous pourrons déduire toutes les autres propriétés.

La difficulté dans un calcul de premiers principes réside dans la forte interaction interélectronique. Le déplacement d'un électron est corrélé à celui des autres électrons du système et pour cette raison, la vrai fonction d'onde de l'état fondamental ne pourra pas être exprimée comme un produit de fonctions d'onde d'électrons individuels.

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter des différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. Ces approximations communes aux deux méthodes HF et DFT sont les suivantes. L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste en la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation "orbitalaire", qui en Hartree-Fock se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spinorbitales monoélectroniques, alors qu'en DFT c'est la densité électronique du système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule.

2.2 Résolution de l'équation de Schrödinger

La résolution de l'équation de Schrödinger va nous permettre de déterminer l'ensemble des propriétés d'un système constitué de nucléons et d'électrons

pour la fonction d'onde du système Ψ :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \tag{2.1}$$

Où H est l'Hamiltonien du système, qui, pour cette étude, se limite aux termes suivants :

$$H = T_{nu} + T_{el} + V_{el-el} + V_{el-nu} + V_{ext}$$
 (2.2)

avec en notant \mathbf{R}_j la position du j^{eme} nucléon et \mathbf{r}_k celle du k^{eme} électron :

$$\begin{split} & - T_{nu} = -\sum_{j} \frac{1}{2M_{j}} \nabla^{2}_{R_{j}} & : \text{terme cinétique nucléaire} \\ & - T_{el} = -\sum_{k} \frac{1}{2m_{e}} \nabla^{2}_{r_{k}} & : \text{terme cinétique électronique} \\ & - V_{nu-nu} = \frac{1}{4\pi\epsilon_{0}} \sum_{jj'} \frac{Z_{j}Z_{j'}e^{2}}{|\mathbf{R}_{j} - \mathbf{R}_{j'}|} & : \text{interaction coulombienne entre nucléons} \\ & - V_{el-el} = \frac{1}{4\pi\epsilon_{0}} \sum_{kk'} \frac{e^{2}}{|\mathbf{r}_{k} - \mathbf{r}_{k'}|} & : \text{interaction coulombienne entre électrons} \\ & = \frac{1}{2\pi\epsilon_{0}} \sum_{kk'} \frac{e^{2}}{|\mathbf{r}_{k} - \mathbf{r}_{k'}|} & : \text{interaction coulombienne entre électrons} \end{split}$$

 $-V_{el-nu} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j,k} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_j|}$: interaction coulombienne entre électrons-nucléons

 $-V_{ext}$: potentiel extérieur éventuel

La recherche des états stationnaires conduit alors à l'équation aux valeurs propres :

$$H\psi = (T_{nu} + T_{el} + V_{el-el} + V_{el-nu} + V_{nu-nu})\psi = E\psi$$
(2.3)

La fonction d'onde dépend des degrés de liberté des nucléons : $\{\mathbf{R}\} = \{\mathbf{R}_1,, \mathbf{R}_N\}$, et ceux des électrons $\{\mathbf{r}\} = \{\mathbf{r}_1,, \mathbf{r}_N\}$. A partir de cette fonction d'onde, on peut déterminer toutes les propriétés du système, en particulier son énergie :

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \tag{2.4}$$

Dans le cas d'une résolution numérique, pour une fonction à 3N+3n degrés de liberté, le temps de calcul de $\langle\Psi|H|\Psi\rangle$ sur une grille donnée augmente avec la finesse (N_{grille}) selon une loi de puissance $\tau_{calc} \propto N_{grille}^{3N+3n}$. Pour un système n'ayant que 10 électrons et une grille de 10 points, cela nécessite 10^{30} opérations. Or, pour calculer l'énergie d'une molécule d'eau, il faudrait monopoliser l'ensemble des ressources de calcul d'une nation pendant environ 10^{12} s soit 10^4 ans.... Dès lors, il faut envisager différentes approximations pour contourner ce problème et réduire le nombre de degré de liberté.

Pour cela, plusieurs approches peuvent être utilisées, soit en faisant une approximation du type champ moyen sur l'Hamiltonien, permettant de considérer le problème

d'un électron dans le champ moyen des (N-1) autres électrons, soit en restreignant la forme fonctionnelle de la fonction d'onde à N corps, comme dans l'approche de Hartree-Fock présentée dans la section suivante.

2.2.1 Découplage électron-nucléon

La première étape pour contourner le problème est de découpler les effets électroniques de ceux nucléaires. Dans un premier temps, on ne considère que les termes de l'Hamiltonien contenant des variables électroniques. La fonction d'onde électronique est solution de l'équation aux valeurs propres :

$$(T_{el} + V_{el-el} + V_{el-nu})\psi_{el}(\{r\}, \{R\}) = E_{el}(\{R\})\psi_{el}(\{r\}, \{R\})$$
(2.5)

Pour une position $\{\mathbf{R}\} = \{\mathbf{R}_1,, \mathbf{R}_N\}$ des nucléons à l'instant t, on développe la fonction d'onde, en notant α les états électroniques et β les états nucléaires sous la forme :

$$\psi(\{r\}, \{R\}) = \sum_{\alpha} \psi_{nu,\alpha}(\{R\}) \psi_{el,\alpha}(\{r\}, \{R\})$$
(2.6)

En multipliant à gauche l'équation (2.3) par $\psi_{el,\alpha}^*$ et en intégrant sur les degrés de liberté électroniques, on obtient l'équation de Schrödinger pour les états nucléaires

$$[T_{nu} + V_{nu-nu} + E_{el}]\psi_{nu,\alpha} + (\Delta H_1 + \Delta H_2)\psi_{nu,\alpha} = E_{tot}\psi_{nu,\alpha}$$
(2.7)

avec

$$\Delta H_1 = -\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \int \psi_{el,\alpha}^* (\nabla_{R_j}^2 \Psi_{el,\alpha}) d\tau$$

$$\Delta H_2 = -\sum_j \frac{\hbar^2}{M_j} (\int \psi_{el,\alpha}^* \nabla_{R_j} \psi_{el,\alpha} d\tau) \nabla_{R_j}$$
(2.8)

Le terme $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ couple les états électroniques aux états vibrationnels.

L'approximation de Born-Oppenheimer [39] consiste à le négliger dans l'équation (2.7). On peut, en effet, montrer qu'il se comporte en $\frac{m}{M_j} \ll 1$ par rapport aux autres termes de l'Hamiltonien : les électrons sont en effet beaucoup plus légers que les nucléons. Cette approximation est utilisée pour déterminer les structures électronique et vibrationnelle des matériaux solides.

Ainsi, électrons et nucléons sont découplés et l'énergie totale du système est décomposée en une partie purement nucléaire et une partie électronique. On l'écrit sous la forme :

$$E_{tot} = E(\{R\}) = E_{nu}(\{R\}) + E_{el}(\{R\})$$
(2.9)

On peut noter que:

- Le terme V_{nu-nu} ne dépend que de la position des nucléons et n'agit pas sur les niveaux électroniques : pour une position fixe des nucléons, il est donc constant. La contribution de ce terme à l'énergie totale est discutée dans la section 2.8.1
- Le terme V_{el-nu} est vu par les électrons comme un potentiel fixe que l'on peut considérer comme extérieur. La façon de le traiter est discutée dans la section 2.8.2

2.3 Différentes approches basées sur la fonction d'onde

2.3.1 Approche de Hartree et de Hartree-Fock et ses limites

2.3.1.a Approximation des électrons sans interaction

Si on ne tient pas compte du terme d'interaction électron-électron, l'Hamiltonien se réécrit comme une somme de termes mono électroniques. L'approche développée par Hartree [40; 41], consiste à modéliser l'interaction de Coulomb par un potentiel effectif $V_{Hartree}$ agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons comme suit :

$$V_{Hartree} = \sum_{j} \int d\mathbf{r}' \psi_{j}(\mathbf{r}) \psi_{j}^{*}(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}$$
(2.10)

et à écrire la fonction d'onde comme le produit de fonctions d'ondes mono électroniques :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \prod_{i=1}^{N_{el}} \psi_i(\mathbf{r}) \tag{2.11}$$

Dans ce cas, chacune de ces fonctions d'onde mono-électroniques est alors solution de :

$$H_{eff}\psi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{ext} \right]\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$
 (2.12)

Étant donné que le potentiel de Hartree dépend de l'orbitale ψ_i , la résolution de l'équation (2.12) doit se faire de manière auto-cohérente. L'état fondamental est obtenu en remplissant les n premiers niveaux électroniques. Cette approche sert encore

aujourd'hui de base pour résoudre le problème des électrons en interaction, en particulier via l'approche de Kohn-Sham présenté dans la section 2.4. Cependant, elle présente différents problèmes : l'Hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions.

2.3.1.b Approche de Hartree-Fock

Contrairement à l'approche précédente, dans cette approche, appliquée pour la première fois aux atomes en 1930, on ne fait aucune approximation sur l'Hamiltonien. En revanche, on suppose que la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi_{el}(\{\mathbf{r}\}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_n(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_n) & \cdots & \psi_n(\mathbf{r}_n) \end{bmatrix}$$
(2.13)

Ce qui est la façon la plus simple de respecter le principe d'exclusion de Pauli. La fonction d'onde étant normalisée, on peut montrer que l'énergie s'écrit :

$$E_{HF} = \langle \Psi_{el}(\{\mathbf{r}\}) | H | \Psi_{el}(\{\mathbf{r}\}) \rangle = \sum_{i} H_{i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij})$$
 (2.14)

Avec:

$$H_{i} = \int d\mathbf{r} \psi_{i}^{*}(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^{2} + V_{el-nu}(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) \right] \psi_{i}(\mathbf{r})$$

$$J_{ij} = \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_{i}(\mathbf{r}) \psi_{i}^{*}(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \psi_{j}^{*}(\mathbf{r}') \psi_{j}(\mathbf{r}')$$

$$K_{ij} = \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_{i}^{*}(\mathbf{r}) \psi_{j}(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \psi_{i}(\mathbf{r}') \psi_{j}^{*}(\mathbf{r}') \delta(\sigma_{i} - \sigma_{j})$$

$$(2.15)$$

avec le terme J_{ij} est l'intégrale de Coulomb, déjà présent dans l'approche de Hartree, tandis que K_{ij} est l'intégrale d'échange ou terme de Fock, qui découle de la nécessité d'antisymetriser la fonction d'onde (le terme des spin $\delta(\sigma_i - \sigma_j)$ est à prendre en compte ici).

Pour déterminer les fonctions $\psi_i(\mathbf{r})$, on utilise le principe de minimisation de Rayleigh-Ritz pour l'énergie E_{HF} , avec comme contrainte la normalisation des fonctions d'onde :

$$\delta(E_{HF}(\mathbf{r}) - \sum_{i,j} \lambda_{i,j} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij})) = 0$$
(2.16)

Par une transformation unitaire, on peut diagonaliser la matrice des multiplicateurs de Lagrange $\lambda_{i,j}$, ce qui conduit aux équations mono-électroniques de Fock :

$$[T_{el} + V_{el-nu} + V_{Hartree} + V_{Fock}(\{\psi(\mathbf{r})\})]\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$
(2.17)

Avec:

$$V_{Hartree} = \sum_{j} \int d\mathbf{r}' \psi_{j}(\mathbf{r}) \psi_{j}^{*}(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}$$

$$V_{Fock} = -\left[\sum_{j} \int d\mathbf{r}' \psi_{i}(\mathbf{r}') \psi_{j}^{*}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right] \frac{\psi_{j}(\mathbf{r})}{\psi_{j}(\mathbf{r})} \delta(\sigma_{i} - \sigma_{j})$$
(2.18)

où l'on identifie le paramètre de Lagrange ε_i à une énergie à un électron. Cet ensemble d'équations est auto-cohérent (via le terme de Hartree et le terme non local de Fock).

2.3.1.c Limites

L'identification entre multiplicateur de Lagrange et niveau d'énergie appliquée aux énergies d'excitation électronique est une approximation souvent imparfaite (la bande interdite des isolants est trop large dans l'approximation de Hartree-Fock), bien que certains théorèmes comme le théorème de Koopman permettent de la conforter. Le terme d'échange présenté en (2.15) contient deux effets : le principe de Pauli ainsi que le terme i=j d'auto-interaction compensant celui de Hartree. Ce terme a pour effet de diminuer l'énergie et peut être vu par l'électron comme l'interaction avec un trou l'entourant. On parle de trou d'échange. Seuls deux électrons de même spin se voient par le terme de Fock. Le trou d'échange ne concerne donc que les électrons de même spin mais rien n'empêche deux électrons de spins opposés d'être aussi proches que possible.

Cette approche comporte des approximations souvent inacceptables comme l'absence de corrélations entre électrons de spins opposés : la probabilité de présence d'un électron en \mathbf{r} dépend de celle des autres électrons en \mathbf{r}' . Du fait de la structure particulière de la fonction d'onde dans l'approximation de Hartree-Fock, ces corrélations ne sont pas bien décrites. Par construction, l'énergie obtenue E_{HF} est toujours surestimée. Pour y remédier, il faut ajouter des degrés de liberté supplémentaires à la fonction d'onde.

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, on dispose donc jusqu'ici d'une méthode d'approximation de la fonction d'onde, cherchant à prendre en compte du mieux possible les effets physiques pour se ramener à un problème mono-électronique que l'on sait à priori mieux résoudre. Cependant, on a pu constater que l'on est vite limité via cette approche.

2.3.2 Outils de résolution en matière condensée

En matière condensée, les approches directes sur la fonction d'onde ne sont guère utilisées actuellement. En revanche, deux voies de recherche ont permis des avancées significatives.

La première est une approche empirique qui consiste à approximer l'Hamiltonien par des paramétres ajustables, puis à les optimiser en fonction des observables pertinentes. En physique, c'est la méthode des liaisons fortes qui a connu un fort développement depuis le travail fondateur de Slater et Koster [42]. Dans une version à base étendue [43], elle représente l'état de l'art de calcul des propriétés électroniques et optiques des matériaux semiconducteurs. En effet, jusqu'à 10 eV au dessus du niveau de Fermi, les résultats obtenus donnent la meilleure correspondance avec l'expérience en termes de niveaux d'énergie, de dispersion des bandes, des moments dipolaires, du splitting de spin et des potentiels de déformation. Cependant, cette méthode ne permet pas de décrire les fonctions d'onde mono-électroniques puisque la forme spatiale des fonctions de base n'est pas connue [44]. Ces fonctions d'onde représentent un ingrédient essentiel dans le calcul des interactions d'échange qui joue un rôle important dans la détermination des propriétés optiques des nanostructures à base de semiconducteurs.

La deuxième voie de recherche, consiste à réduire le nombre de degrés de liberté du problème sans toucher à l'Hamiltonien de départ. C'est la philosophie des techniques dites ab initio basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui utilisent comme variable la densité électronique de la fonction d'onde.

2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Utiliser la densité de charge électronique comme variable de la fonction d'onde est l'idée qui a été suggérée par Thomas et Fermi en 1927 [45]. Ils ont proposé de modéliser le terme cinétique de l'équation de Schrödinger par une fonctionnelle particulière explicite de la densité. Cette approche pose quelques problèmes majeurs (elle ne permet pas d'expliquer la liaison covalente par exemple) : plusieurs extensions ont donc été proposées, mais elles ont toutes l'inconvénient de rajouter des termes au fur et à mesure des approximations successives considérées (souci déjà présent dans l'approche de Hartree-Fock). Néanmoins, utiliser la densité conduit à des résolutions plus simples que dans le cas de la fonction d'onde. L'approche de Hohenberg et Kohn a permis de fixer un cadre de travail rigoureux permettant de s'affranchir de toute approximation.

2.4.1 Approche de Hohenberg-Kohn

2.4.1.a La densité comme variable naturelle

La densité électronique, définie pour un système à N électrons par :

$$n(\mathbf{r}) = 2N \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_{n-1} \psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{n-1}, \mathbf{r}_n) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{n-1}, \mathbf{r}_n)$$
(2.19)

ne dépend que des trois paramètres de position r=(x,y,z). L'intérêt de l'approche de Hohenberg-Kohn est de prouver que la densité électronique est une variable pertinente dont la connaissance suffit à déterminer les propriétés du système dans son état fondamental, ce dont on peut initialement douter vu la complexité de la fonction d'onde à N -corps. Cette approche est basée sur les théorèmes suivants :

2.4.1.b Premier théorème

Théorème 1 la densité électronique $n(\mathbf{r})$ associée au niveau fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\mathbf{r})$ détermine ce potentiel de façon unique (à une constante prés).

Ce théorème repose uniquement sur le principe de minimisation de l'énergie du niveau fondamental. On se propose de le démontrer dans le cas limite où l'état fondamental n'est pas dégénéré (mais la démonstration s'étend au cas dégénéré [46]), en raisonnant par l'absurde : soit $n(\mathbf{r})$ la densité électronique du système dans son état fondamental soumis à un potentiel extérieur $V_1(\mathbf{r})$. On lui associe la fonction d'onde ψ_i et l'énergie E_1 :

$$E_1 = \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle = \int V_1(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \langle \psi_1 | T_{el} + V_{el-el} | \psi_1 \rangle$$
 (2.20)

Supposons l'existence d'un second potentiel $V_2(\mathbf{r}) \neq V_1(\mathbf{r}) + C^{te}$, associé à un état fondamental ψ_1 donnant la même densité $n(\mathbf{r})$. L'énergie associée E_1 s'écrit :

$$E_2 = \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle = \int V_2(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \langle \psi_2 | T_{el} + V_{el-el} | \psi_2 \rangle$$
 (2.21)

L'état ψ_1 étant supposé non dégénéré, le principe de minimisation de l'énergie de Rayleigh-Ritz conduit à :

$$E_1 < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle = E_2 + \int (V_1(\mathbf{r}) - V_2(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \qquad de \quad m \hat{e} me$$

$$E_2 < E_1 + \int (V_2(\mathbf{r}) - V_1(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$
(2.22)

En sommant les équations (2.22), on obtient la contradiction $E_1 + E_2 \langle E_2 + E_1 \rangle$. L'hypothèse d'existence d'un second potentiel $V_2(\mathbf{r}) \neq V_1(\mathbf{r}) + C_{te}$ conduisant à la même densité électronique est donc absurde et la densité électronique associée au niveau fondamental détermine donc de façon unique le potentiel d'interaction. On peut donc définir une fonctionnelle universelle de la densité électronique $F_{HK}[n]$ dite fonctionnelle de Hohenberg-Kohn, telle que l'énergie électronique s'écrit :

$$E[n] = F_{HK}[n] + \langle \psi | V_{ext}(\mathbf{r}) | \psi \rangle \tag{2.23}$$

oú
$$F_{HK}[n] = T_{el} + V_{el-el}$$

2.4.1.c Deuxième théorème

Le théorème précédent n'expose que la possibilité d'étudier le système via la densité. Il permet uniquement la connaissance de la densité associée au système étudié. Le principe variationnel de Hohenberg-Kohn répond en partie à ce problème.

Théorème 2 Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle E[n], et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$.

Ce théorème n'est là encore qu'une application du principe de minimisation de l'énergie. Il se démontre en utilisant le même type d'argument que dans l'approche de Hohenberg-Kohn. Ainsi, pour une densité électronique test $\tilde{\mathbf{n}}$ et en notant n_0 la densité du niveau fondamental, le principe variationnel revient à écrire :

$$E[\tilde{\mathbf{n}}] \ge E[n_0] \tag{2.24}$$

Bien entendu, la densité test \tilde{n} , dans cette formulation, doit nécessairement provenir d'une fonction d'onde antisymétrique correspondant à l'état fondamental d'un Hamiltonien avec un certain potentiel \tilde{v} . On dit que \tilde{n} doit être v-représentable.

2.4.1.d Recherche sous contrainte

Le problème du choix de la densité test peut être levé en adoptant le schéma de recherche contrainte de Levy et Lieb [46; 47]. L'état fondamental peut en principe être déterminer par minimisation de l'énergie directement sur la fonction d'onde. On considère donc d'abord l'ensemble des fonctions $\{\psi\}$ ayant la même densité $n(\mathbf{r})$. Puis l'énergie est minimisée en tenant compte de cette contrainte. Cette approche a pour intérêt d'étendre le domaine de définition des fonctionnelles F_{HK} des densité v-représentables aux densité dites N-représentables qui ne sont pas forcément solution d'un Hamiltonien.

En partant de la densité, on peut déduire $V_{ext}(\mathbf{r})$ et décrire toutes les propriétés du niveau fondamental du système, en particulier son énergie et donc toutes les grandeurs dérivées associées. Toutefois, la notion de niveau d'énergie à un électron, sur laquelle

est basée l'idée de structures de bandes, est perdue. De plus, la fonctionnelle $F_{HK}[n]$ n'est pas connue de façon explicite.

2.4.2 Approche de Kohn-Sham

Dans le cas d'un système sans interaction, la fonctionnelle E[n] se réduit à l'énergie cinétique. Cependant, on ne sait pas l'exprimer comme fonctionnelle de la densité (même si c'est théoriquement possible, d'après le théorème 1). Par contre, comme on l'a vu dans la section 2.3.1, on sait très bien l'écrire en l'absence d'interaction sur une base d'états électroniques à un corps $\{\phi_i\}$):

$$T_0[\{\phi_i\}] = -\sum_i \langle \phi_i | \frac{\nabla_i^2}{2} | \phi_i \rangle \tag{2.25}$$

Ceci est l'idée de base de l'approche de Kohn-Sham [48; 49] : on suppose qu'il existe un système, dit système auxiliaire, d'électrons non interagissants soumis à un potentiel extérieur V_{aux} tel qui a la même densité électronique que le système réel. Par application du théorème de Hohenberg-Kohn, ce potentiel auxiliaire est défini de façon unique. La densité électronique peut alors s'identifier de façon exacte à la somme sur les états occupés :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i}^{N_{occ}} |\phi_i|^2 \tag{2.26}$$

La pertinence de cette approche réside dans le fait de modifier l'écriture de la fonctionnelle de la densité "equation (2.23)" en remplaçant le terme cinétique du système en interaction $T_{el}[n]$ par celui du système auxiliaire sans interaction $T_0[n]$.

En modifiant le terme cinétique dans l'énergie on peut alors reprendre exactement la même méthode de résolution que dans l'approche de Hartree-Fock (section 2.3.1) : le niveau d'énergie fondamental est obtenu par minimisation sous la contrainte d'orthonormalisation des états propres de Kohn-Sham :

$$\delta(E_{KS}(\mathbf{r}) - \sum_{i,j} \lambda_{i,j} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{i,j})) = 0$$
(2.27)

Ainsi on obtient les équations dites de Kohn-Sham qui sont plus rigoureuses que les équations mono-électroniques de Fock, puisqu'ici la fonctionnelle de l'énergie est exacte (à l'hypothèse de l'existence du système auxiliaire près) :

$$H_{KS}\phi_i = (T_0 + V_{KS}(\mathbf{r}))\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \tag{2.28}$$

Οú

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$$

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r})$$
(2.29)

Le terme:

$$J[n] = \sum_{i,j} J_{i,j} = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r'})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r'}|} d\mathbf{r} d\mathbf{r'}$$
(2.30)

est le terme classique de Hartree introduit en (2.15). Le terme :

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$$
 (2.31)

est appelé potentiel d'échange et corrélation. A ce stade, on sait juste qu'il peut en théorie s'exprimer comme une fonctionnelle de la densité.

Le dernier terme $v(\mathbf{r})$ est le potentiel extérieur qui se limite ici à l'interaction Coulombienne électron-nucléon $v_{el-nu}(\mathbf{r})$.

Les équations (2.26) et (2.28) constituent les équations de Kohn-Sham. Cet ensemble est auto-cohérent, la densité étant fonction des états propres, eux-mêmes solution d'une équation dépendant de la densité.

Grâce à ce qui précède, on peut maintenant expliciter les différentes contributions à l'énergie électronique :

$$E_{el}[n] = F_{KS}[n] = T_0[n] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r'})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r'}|} d\mathbf{r} d\mathbf{r'} + E_{xc}[n] + \int v_{el-nu}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$
(2.32)

soit, pour l'énergie totale du système, en utilisant l'équation (2.9).

$$E[n] = T_0[n] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[n] + \int v_{el-nu}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{nu}(\{R\}) \quad (2.33)$$

En supposant que le terme d'échange-corrélation soit parfaitement déterminé, on peut proposer une méthode de résolution itérative des équations de kohn-Sham : partant d'orbitales test, on calcule la densité électronique et le potentiel associé. Puis, on résout les équations de Kohn-sham, ce qui permet de calculer une nouvelle densité que l'on compare à la première. On réitère ce processus de façon auto-cohérente jusqu'à atteindre un critère de convergence donné (par exemple l'énergie totale).

2.4.3 Points faibles de la DFT

2.4.3.a Au niveau de l'approche de Hohenberg-Kohn

Il ne faut pas perdre de vue que la théorie de la fonctionnelle de la densité est une théorie de l'état fondamental à température nulle. Ceci permet de décrire de manière satisfaisante l'ensemble des propriétés liées à l'énergie totale du système, ainsi qu'à toutes ses dérivées, comme par exemple les forces ou les contraintes. Dans cette optique, un certain nombre d'extensions utiles ont été développées. On peut citer la formulation de Mermin [50] adaptée à l'étude de l'équilibre thermique et qui permet entre autres de déterminer la chaleur spécifique, ou la TDDFT (Time Dependant Density Functionnal Theory) qui s'applique aux phénomènes dépendants du temps [51]. Cependant, il faut garder à l'esprit que, du fait du processus de minimisation utilisé, les états excités ne peuvent en principe pas être décrits par la DFT.

2.4.3.b Au niveau des états de Kohn-Sham

En exploitant la reformulation de Kohn-Sham de la DFT, on réintroduit la notion utile d'orbitales et de niveau électronique : les niveaux électroniques du système auxiliaire sont les multiplicateurs de Lagrange associés à l'équation (2.27), ce qui est attendu pour un système sans interaction. En revanche, cette propriété ne dit rien sur les niveaux d'énergie du système réel : les niveaux de Kohn-Sham ne sont pas les énergies nécessaires pour ajouter ou retirer un électron au système en interaction.

De même, la véritable fonction d'onde n'est pas le déterminant de Slater formé à partir des orbitales de Kohn-Sham (mettre la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater conduit nécessairement à l'approche de Hartree-Fock).

Il en résulte une des plus grosses faiblesses de la DFT, à savoir la valeur prédite par le calcul de la largeur de bande interdite (gap). Par exemple, les premières simulations effectuées sur le germanium lui prédisaient un comportement métallique [52]. On peut comprendre ce problème en remarquant que la DFT est, par construction, une théorie de l'état fondamental quand la notion même de gap nécessite une excitation du système. La largeur de la bande interdite est donnée par :

$$E_{gap} = I(N) - AE(N) = E(N+1) - E(N-1) - 2E(N)$$
(2.34)

où I(N) est l'énergie d'ionisation, AE(N) est l'affinité électronique et E(N) l'énergie du système à N électrons. On peut réécrire l'équation (2.34) en fonction des états de Kohn-Sham :

$$E_{gap} = \varepsilon_{N+1}(N+1) - \varepsilon_N(N) \tag{2.35}$$

or, le gap calculé en DFT s'écrit :

$$E_{qap}^{DFT} = \varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N) \tag{2.36}$$

De ce fait, il y a une discontinuité (positive) entre le gap réel et le gap DFT [53; 54], ceci même si la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} est exacte : la DFT sous estime toujours la valeur du gap. Des méthodes prenant en compte les excitations électroniques on été développées pour pallier à ce problème.

En revanche, l'expérience prouve que la dispersion associée aux états de Kohn-Sham, aussi bien pour les états occupés que pour les états vides, est bonne : les structures de bandes présentées dans ce chapitre étant toutes été obtenues par résolution des équations de Kohn-Sham, il faut garder à l'esprit en les analysant que la valeur du gap n'est qu'indicative.

Cependant, tous les états de Kohn-Sham ne sont pas vides de sens : on peut montrer que, pour une fonctionnelle d'échange-corrélation exacte, l'énergie la plus haute occupée a une signification physique : elle s'identifie à l'opposé du potentiel d'ionisation du système [55].

2.5 Choix d'une fonctionnelle d'échange-corrélation

Le défaut majeur de ce schéma réside dans le fait qu'on ne connait pas la fonctionnelle d'échange-corrélation. Il est donc nécessaire d'en faire une approximation. La variété de ces fonctionnelles est telle qu'un traitement exhaustif dépasse le cadre de ce chapitre. Aussi, on se limite à la présentation des fonctionnelles utilisées dans cette thèse.

2.5.1 Approximation de la densité locale LDA

L'idée forte de l'approche de Kohn-Sham est de séparer explicitement le terme cinétique et le terme à longue portée de Hartree du terme d'échange-corrélation. Il en résulte que ce dernier peut être approximé par une fonctionnelle locale ou quasi locale. On peut dés lors écrire la fonctionnelle d'échange-corrélation sous la forme :

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}([n(\mathbf{r})]) d\mathbf{r}$$
(2.37)

Depuis leur article original, Kohn et Sham ont remarqué que les solides peuvent souvent être considérés comme proches de la limite du gaz d'électrons pour lequel les effets d'échange et de corrélation sont locaux. L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA) consiste à choisir pour l'énergie d'échange-corrélation celle d'un gaz homogène d'électrons de densité $n(\mathbf{r})$:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}([n]) = \varepsilon_{xc}^{LDA}(n(\mathbf{r})) = \varepsilon_{xc}^{gaz}(n(\mathbf{r}))$$
 (2.38)

le potentiel d'échange-corrélation s'écrit alors :

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}^{LDA}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \frac{d\varepsilon_{xc}^{LDA}}{dn}$$
(2.39)

La fonctionnelle d'échange-corrélation peut être divisée en une contribution d'échange et une contribution de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}(n(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(n(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(n(\mathbf{r}))$$
 (2.40)

La contribution d'échange est déterminée analytiquement pour le gaz homogène :

$$\varepsilon_x^{hom}(n(\mathbf{r})) = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (n(\mathbf{r}))^{\frac{1}{3}} \tag{2.41}$$

Enfin, Ceperley et Alder [56], et plus récemment Ortiz et Ballone [57], ont déterminé numériquement la contribution des corrélations par des simulations de type Monte-Carlo quantique. La recherche de fonctions analytiques se rapprochant le plus possible de ces résultats conduit à l'élaboration de diverses fonctionnelles au succès plus ou moins grand.

2.5.1.a Limites de cette approximation

À priori, la LDA est bien adaptée à l'étude des systèmes homogènes ou peu inhomogènes, on peut fixer un critère de validité de cette approximation : chaque électron occupe vis-à-vis des autres un volume de la taille du trou d'échange-corrélation (de l'ordre de la sphère de Fermi de volume k_F^{-3}). La LDA est donc acceptable si la variation de la densité est suffisamment lisse pour que le trou d'échange-corrélation ne soit pas déformé, c'est-à-dire si

$$\left|\frac{\nabla n}{n}\right| \le k_F \tag{2.42}$$

Dans les cas pratiques, la LDA s'applique également bien au-delà de ce critère. En effet, on peut montrer [58] que le trou d'échange-corrélation calculé en LDA satisfait la règle de somme exacte (le trou contient exactement la charge d'un électron) :

$$\int h_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')d\mathbf{r}' = -1 \tag{2.43}$$

De plus, seule la moyenne sphérique de $h_{xc}^{LDA}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ intervient dans l'expression de l'énergie d'échange corrélation, ce qui a pour effet de lisser les erreurs.

De façon plus générale, la LDA permet de décrire les liaisons covalentes, mais ne peut pas en principe traiter les systèmes dans lesquels les corrélations non locales sont importantes, ce qui est typiquement le cas pour les interactions de Van der Waals. Outre le problème de la bande interdite, la LDA sous-estime en général légèrement les distances de liaison et surestime les énergies de cohésion [59]. Aussi différentes améliorations ont été proposées. Une première extension consiste à prendre en compte le spin dans la fonctionnelle d'échange-corrélation. L'ajout de ce degré de liberté peut permettre en effet une plus grande flexibilité qui peut améliorer les approximations pour les systèmes polarisés. Une autre démarche consiste à aller au-delà de l'approximation locale.

2.5.2 Approximations du type GGA

Les approximations de type GGA (Gradient Generalized Approximation) consistent à écrire :

$$E_{xc}^{GGA}([n]) = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) d\mathbf{r}$$
 (2.44)

tout en cherchant à garder les propriétés exactes déjà vérifiées par la LDA (en particulier les règles de somme). On introduit le facteur d'amélioration f vérifiant :

$$E_{xc}^{GGA}([n]) = \int n(\mathbf{r}) f(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) d\mathbf{r}$$
(2.45)

Dans ce cas encore, un grand nombre d'expressions ont été proposées pour ce facteur f conduisant à autant de fonctionnelles. De façon générale, la GGA améliore par rapport à la LDA un certain nombre de propriétés comme l'énergie totale ou l'énergie de cohésion, mais ne conduit pas à une description précise de toutes les propriétés d'un semiconducteur à savoir ses propriétés électroniques. L'une des fonctionnelles utilisées dans ce manuscrit est celle proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE)[60].

2.5.3 La connexion adiabatique et les fonctionnelles hybrides

Depuis les années 90, une nouvelle approche est apparue, fournissant des énergies, des structures et des propriétés moléculaires en meilleur accord avec l'expérience que les approximations de la LDA et de la GGA. Cette approche combine les traitements Hartree-Fock et ceux de la DFT sur les effets d'échange (et de corrélation) aux travers des fonctionnelles hybrides. La connexion adiabatique est un changement qui convertit un système de référence "sans interaction" en un système avec interaction. On peut montrer que l'énergie d'échange-corrélation peut être déterminée comme :

$$E_{xc} = \int_0^1 \langle \psi(\lambda) | v_{xc}(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle d\lambda \tag{2.46}$$

où λ décrit l'ampleur de l'interaction électronique, la force de couplage électronique qui varie entre deux cas limites. Lorsque $\lambda=0$, l'équation correspond à la valeur de l'énergie d'échange HF du système sans aucune interaction entre les électrons, mais calculée avec les orbitales de Kohn-Sham (c'est ce qu'on nomme souvent l'échange "exacte"). Il n' y a pas, par conséquent, d'énergie de corrélation. Pour $\lambda=1$, nous avons un système réel en interaction complète. La totalité de l'échange-corrélation est décrite par une fonctionnelle DFT. L'intégration revient à introduire une partie de l'échange exacte dans la fonctionnelle de l'énergie afin de remédier au défaut de la correction GGA du modèle du gaz uniforme d'électrons.

L'intégration entre les deux systèmes limites se passe à densité constante et à configuration électronique fixe, ce qui est à l'origine du terme "connexion adiabatique". L'équation (2.46) est le fondement des fonctionnelles dites hybrides de type ACMi (Adiabatic Connexion Model) avec i le nombres de paramètres empiriques introduits. Les hybrides ACM1 utilisent un seul paramètre pour corriger la GGA.

$$E_{xc}^{ACM1} = (1 - \lambda_i)E_{xc}^{DFT} - \lambda_i E_x^{HF} + E_c^{DFT}$$
 (2.47)

Le paramètre λ_i est souvent semi-empirique : il est ajusté par les auteurs des différentes hybrides pour que ces dernières s'accordent au mieux avec l'expérience. On citera comme exemple B1PW91, B1LYP, PBE0, En dernier lieu, le pourcentage d'échange exacte (HF) est de 25 et ce paramètre de mélange entre les parties DFT et HF est fixé uniquement par des considérations théoriques : on parle d'ACM0.

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{3}{4}E_x^{PBE} + \frac{1}{4}E_x^{HF} + E_c^{PBE}$$
 (2.48)

2.6 Théorie des perturbations de la densité fonctionnelle

2.6.1 Introduction

L'étude de la variation de l'énergie totale d'un matériau autour de sa position d'équilibre permet d'avoir accès à un très grand nombre de ses propriétés physiques, non seulement structurales, électroniques, mais aussi vibrationnelles. Or, les propriétés vibrationnelles d'un solide ont un grand impact sur ses caractéristiques physiques, comme par exemple l'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température ou les effets de dilatation thermique.

La connaissance du spectre des phonons a un rôle important dans la détermination des différentes propriétés des matériaux comme les transitions de phases, la stabilité thermodynamique, les propriétés thermiques.

La méthode utilisée permet un calcul sur un point q quelconque : elle est basée sur l'extension perturbative de la DFT (Density Functional Perturbative Theory) [61], [62], qui permet de calculer les réponses du système à des perturbations (phonons, constantes élastiques...), et consiste à expliciter la matrice dynamique à partir de la densité électronique. Elle est implémentée dans le code Pwscf.

Nous savons que les atomes s'organisent dans les cristaux pour former des structures cristallines bien définies. Si on se place à 0K, les atomes sont fixes dans leurs positions d'équilibre. Si on augmente la température, les atomes vont vibrer autour de leurs positions d'équilibre. L'énergie d'une vibration est quantifiée et le quantum d'énergie est appelé phonon (par analogie avec les photons).

Dans un solide réel, il y a deux types de phonons : des phonons "acoustiques" et "optiques". Les phonons acoustiques, associés à des vibrations en phase correspondent typiquement aux ondes sonores dans le réseau. Les phonons acoustiques de type longitudinaux et transverses sont souvent écrits de manières abrégée LA et TA respectivement.

Les phonons optiques associés à des vibrations des atomes en opposition de phase sont présents dans les solides qui comportent plusieurs atomes par maille. Ils sont appelés "optiques" parce que dans les cristaux ioniques (comme par exemple le chlorure de sodium) ils sont très facilement excités par des ondes lumineuses (dans le domaine de l'infrarouge). Ceci est dû au fait qu'ils correspondent à des modes de vibration pour lesquels les ions positifs et négatifs situés sur des sites adjacents du réseau se rapprochent et s'éloignent les uns des autres en créant un moment dipolaire électrique oscillant avec le temps.

Les phonons optiques qui interagissent de cette manière avec la lumière sont dits actifs dans l'infrarouge. Les phonons optiques qui sont actifs en spectrométrie Raman peuvent aussi interagir avec la lumière au travers de la diffusion Raman. Les phonons optiques de type longitudinaux et transverses sont souvent écrits de manières abrégée LO et TO respectivement.

2.6.2 Théorie de la réponse linéaire

Les électrons sont soumis au potentiel :

$$V(r) = V_r + \sum_i \lambda_i V_i'(r)$$
(2.49)

$$E(\lambda) = \min(F[n] + \int V_{\lambda}(r)n(r)dr)$$
 (2.50)

$$\int n(r)dr = N \tag{2.51}$$

$$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda_i} = \int n_{\lambda}(r) V_i'(r) dr \tag{2.52}$$

$$\frac{\partial^2 E(\lambda)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} = \int \frac{\delta n_{\lambda}(r)}{\delta \lambda_j} V_i'(r) dr$$
 (2.53)

En pratique, on procède comme pour le calcul de l'état fondamental : on calcule les modes de vibration sur une grille de Monkhorst-Pack suffisamment fine pour assurer la convergence, puis, en utilisant des techniques d'interpolation, on détermine les modes en un point quelconque. On peut alors tracer le spectre des phonons ainsi que les structures de bande vibrationnelle le long des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin. Il faut souligner que cette méthode ne nécessite aucun paramètre ajustable.

Calcul direct par la DFPT : La méthode présentée permet de calculer la variation du potentiel auto cohérent sous l'action d'un mode directement calculé des éléments de matrice du couplage électron-phonon. Elle est implémentée dans le code Pwscf.

La principale difficulté est d'ordre numérique : ce calcul nécessite de stocker les fonctions d'ondes ainsi que la variation de potentiel, ce qui s'avère coûteux pour les systèmes ayant un grand nombre d'atomes par cellule unité. De plus, un excellent maillage de la zone de Brillouin est nécessaire pour assurer la convergence numérique.

2.7 Calcul de structures électroniques

La méthode principale pour résoudre les équations de la DFT est basée sur la propriété de symétrie par translation propre aux systèmes périodiques. Sa conséquence naturelle est l'utilisation des ondes planes comme base d'expansion pour la fonction d'onde. Après avoir résolu le problème de l'interaction électron-nucléon grâce à l'approche pseudo-potentiel, on va expliciter l'expression de l'énergie totale dans cette base.

2.7.1 Systèmes périodiques et base d'ondes planes

Étant donné que l'espace de Hilbert décrivant les fonctions d'onde du système est de dimension infinie, une résolution complète est exclue. Par contre, une grande partie des propriétés physiques du système peut être décrite par un nombre restreint de vecteurs de base. Plusieurs méthodes ont été développées pour trouver une base adéquate de départ, permettant d'effectuer les calculs sur un espace tronqué tout en gardant les

propriétés physiques du système. Pour le cas des périodiques la base la plus naturelle est la base des ondes planes.

Considérons un système cristallin périodique basé sur la répétition d'une cellule unité de volume Ω et caractérisons cette répétition par un réseau de Bravais de vecteur \mathbf{R} [63]. Chacune des fonctions d'onde électroniques $\phi_i(\mathbf{r})$ peut se développer sur la base des ondes planes $|k\rangle$:

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{i,\mathbf{k}} \phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \qquad avec:$$

$$\phi_{i,\mathbf{k}} = u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | (\mathbf{k}) \rangle$$
(2.54)

où k est le nombre d'onde restreint à la première zone de Brillouin et i est l'indice de bande. Cette base est orthonormée ce qui se traduit par :

$$\langle \mathbf{k}' | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \exp^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} \exp^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}$$
 (2.55)

La composante périodique $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ peut s'écrire comme la somme des composantes de Fourier :

$$u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{G} \tilde{\mathbf{u}}_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \exp^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}$$
 (2.56)

où G est un vecteur du réseau réciproque. On peut ainsi écrire la fonction d'onde sous la forme d'une fonction de Bloch :

$$\phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{G} \tilde{\mathbf{u}}_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \exp^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}}$$
(2.57)

L'utilité du théorème de Bloch est qu'il permet d'utiliser les propriétés d'invariance par translation dans un cristal : on construit une cellule unité qu'on répète périodiquement à l'infini.

2.7.2 Expression des équations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes

Afin d'obtenir l'expression de l'équation de Kohn-Sham dans l'espace de Fourier [64; 65], il suffit de substituer l'équation (2.57) dans l'équation (2.28) et puis intégrer sur tout l'espace. On trouve ainsi :

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{1}{2} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \delta_{\mathbf{G}'\mathbf{G}} = V_{KS} (\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] \tilde{\mathbf{u}}_{i,\mathbf{k}} (\mathbf{G}) = \varepsilon_{i,\mathbf{k}} \tilde{\mathbf{u}}_{i,\mathbf{k}} (\mathbf{G}')$$
(2.58)

avec

$$V_{KS}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = V_{ext}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{Hartree}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$$
(2.59)

La conséquence immédiate du passage dans l'espace réciproque est que le terme cinétique $\frac{1}{2}(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2$ est alors diagonale. A ce niveau de l'étude, l'Hamiltonien est encore de dimension infinie. Cependant, les coefficients $\tilde{\mathbf{u}}_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ associés à une onde plane de forte énergie cinétique sont négligeables devant ceux associés à une onde plane de faible énergie cinétique. On peut alors tronquer l'Hamiltonien au-delà d'une énergie cinétique de coupure E_c en se limitant aux nombres d'ondes vérifiant :

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \le E_c \tag{2.60}$$

2.7.3 Résolution numérique des équations de Kohn-Sham

2.7.3.a Échantillonnage de la zone de Brillouin

Toutes les propriétés de l'état fondamental du système, que ce soient les états de Kohn-Sham ou les propriétés intégrées comme l'énergie totale par exemple, sont conditionnés en DFT par le calcul de la densité électronique $n(\mathbf{r})$. Exprimée dans la base continue des ondes planes à température nulle, la densité $n(\mathbf{r})$ s'écrit :

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{i} \int_{ZB} d\mathbf{k} n_{\mathbf{k},i}(\mathbf{r}) \qquad avec:$$

$$n_{\mathbf{k},i}(\mathbf{r}) = |\phi_{\mathbf{k},i}(\mathbf{r})|^{2}$$
(2.61)

Pour effectuer un calcul numérique, on peut remplacer l'intégrale sur la zone de Brillouin par une somme discrète de N_k points tels que :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{ZB} d\mathbf{k} \longrightarrow \frac{1}{N_k} \sum_{k} \tag{2.62}$$

En prenant en compte les symétries du système considéré, on peut réduire le nombre de termes à calculer dans la somme précédente et par conséquent on gagne en temps de calcul. En effet, ceci permet de diminuer le nombre de points \mathbf{k} en se limitant à la première Zone de Brillouin Irréductible (ZBI).

Ainsi, en introduisant les points ω_k de chaque point **k**, on obtient :

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_k} \sum_{k}^{ZB} n_{\mathbf{k},i}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{irred}} \sum_{\mathbf{k}}^{ZBI} \omega_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k},i}(\mathbf{r})$$
(2.63)

Un autre moyen particulièrement efficace pour réduire le coût numérique du calcul de la densité consiste à utiliser une grille de points de l'espace réciproque judicieusement choisie. La méthode utilisée est celle de Monkhorst-Pack [66].

Cette méthode a l'avantage de conduire à l'utilisation d'une grille uniforme de points \mathbf{k} , déterminée par une formule valable quel que soit le cristal.

$$\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^{3} \frac{2n_i - 2 + \delta_i}{2N_i} \mathbf{G}_i$$
 (2.64)

où $\delta_i = (0,1), \ n_i = 1,2,...,N_i$ et où G_i est un vecteur primitif du réseau réciproque.

Dans certains cas, on choisit de translater la grille ($\delta_i = 1$) de façon à éviter le point de haute symétrie Γ au centre de zone. C'est pourquoi, il faut préciser la notation utilisée :

- $n_1 n_2 n_3(000)$: grille de ni points dans la direction G_i non translatée;
- $n_1n_2n_3(111)$: grille de même nombre de points que précédemment mais translatée dans les trois directions de l'espace.

2.7.3.b Expression de la densité électronique

On peut écrire la densité électronique dans l'espace réel en explicitant le terme $n_{\mathbf{k},i}(\mathbf{r})$ en fonction des états de Bloch présentés dans l'équation (2.57) 1.54 :

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{irred}\Omega} \sum_{\mathbf{k}}^{ZBI} \omega_{\mathbf{k}} \left[\sum_{m,m'} \tilde{\mathbf{u}}_{i,m}^{*}(\mathbf{k}) \tilde{\mathbf{u}}_{i,m'}(\mathbf{k}) \exp^{i(\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_{m}).\mathbf{r}} \right]$$
(2.65)

De même, dans l'espace réciproque:

$$n(\mathbf{G}) = \frac{1}{N_{irred}\Omega} \sum_{\mathbf{k}}^{ZBI} \omega_{\mathbf{k}} \left[\sum_{m} \tilde{\mathbf{u}}_{i,m}^{*}(\mathbf{k}) \tilde{\mathbf{u}}_{i,m}^{*}(\mathbf{k}) \right]$$

$$avec \qquad \mathbf{G}_{m}^{*} = \mathbf{G}_{m} - \mathbf{G}$$
(2.66)

Le calcul de la densité nécessite donc une convolution dans l'espace de Fourier, et un nombre d'opérations de l'ordre de $N_{\mathbf{G}}^2$ où $N_{\mathbf{G}}$ est le nombre de vecteurs de l'espace réciproque utilisé.

Pour de gros systèmes, un calcul direct devient très vite trop lourd numériquement. Afin de diminuer ce coût, on utilise la technique de la transformée de Fourier rapide (FFT) qui permet d'atteindre un nombre d'opération en $N_{\mathbf{G}} \log N_{\mathbf{G}}$.

La plus grande composante de Fourier présente dans l'expression précédente de la densité étant : $max(|\mathbf{G}_m - \mathbf{G}|) = 2max(|\mathbf{G}|)$, c'est pourquoi il faut utiliser une énergie de coupure pour le calcul de la densité E_{cd} vérifiant $E_{cd} = 4E_c$.

2.7.3.c Démarche de résolution numérique

La procédure de résolution numérique consiste à résoudre les équations de Kohn-Sham pour une grille de points k et une énergie de coupure E_c donnée en fixant un critère de convergence. Le calcul converge si la différence d'énergie totale entre deux itérations successives est inférieure à une valeur seuil, ce qui est représenté sur la figure 2.1

Pour calculer la densité électronique, il faut remplir les niveaux électroniques jusqu'au niveau de Fermi. Cette étape peut s'avérer délicate, en particulier dans les métaux lorsqu'on s'approche d'une discontinuité dans la structure de bandes. Il faut alors un échantillonnage très fin de la zone de Brillouin.

Résolution de l'équation de kohn-Sham

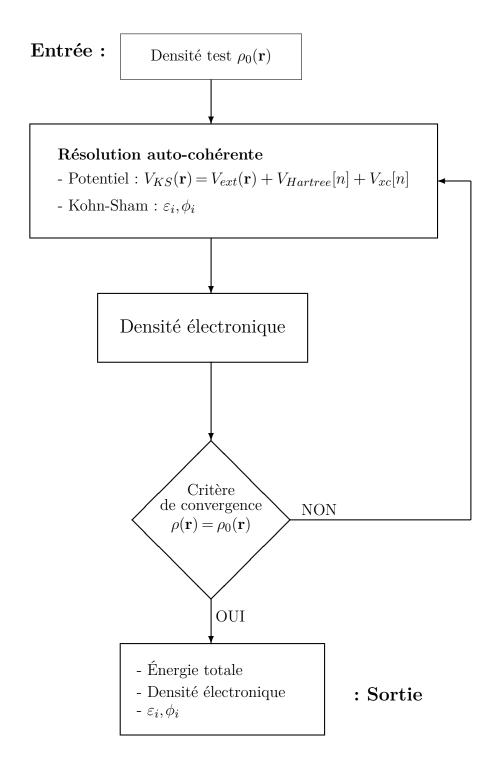


Figure 2.1: Procédure numérique de résolution des équations de Kohn-Sham.

2.8 Réduction du nombre d'ondes planes

Le théorème de Bloch comme on l'a énoncé précédemment montre qu'on peut développer la fonction d'onde sur une base d'ondes planes, mais un tel développement s'avère peu efficace pour décrire les électrons de cœur. En effet, pour décrire correctement les orbitales fortement localisées dans la région du cœur il faut un très grand nombre d'ondes planes. Par exemple, pour décrire une orbitale d'extension δ , il faut calculer les composantes de Fourier jusqu'à la valeur $q \simeq \frac{2\pi}{\delta}$, ce qui correspond dans un solide à environ $\frac{4}{3\pi q^3\Omega}$ d'ondes planes, où Ω est le volume de la première zone de Brillouin. Une estimation pour l'orbitale 1s du carbone dans le diamant conduit à environ 250 000 ondes planes.

En plus, il faut être capable de suivre les oscillations rapides des états de valence dans la région du cœur, oscillations permettant d'assurer l'orthogonalité avec les états de cœur requise par le principe d'exclusion de Pauli.

Ainsi, une résolution basée directement sur tous les états de la fonction d'onde n'est pas envisageable numériquement.

2.8.1 Approximation du cœur gelé

Une grande partie des propriétés physiques et chimiques des solides dépend beaucoup plus des électrons de valence que des électrons de cœur, fortement liés au noyau. Par exemple, la liaison covalente est essentiellement formée par des électrons de valence; dés lors, on peut supposer que les électrons de cœur ne sont que peu affectés par l'environnement et sont donc équivalents à ceux dans l'atome isolé : **c'est l'approximation du cœur gelé**. En terme de densité, cela revient à supposer que : $n(\mathbf{r}) = n_{coeur}^{atomique}(\mathbf{r}) + n_{solide}^{valencee}(\mathbf{r})$.

À noter que cette séparation entre électrons de cœur et électrons de valence n'est pas toujours très claire : tout dépend de l'atome, de son environnement et du degré d'approximation considéré.

2.8.2 Approximation des pseudopotentiels

Cette approximation permet de développer les fonctions d'onde de valence sur un nombre réduit d'ondes planes. Elle consiste à remplacer le potentiel ionique V_{el-nu} par un pseudopotentiel V_{ps} qui agit sur un ensemble de pseudo-fonctions d'ondes ψ_{ps} en lieu et place des vraies fonctions d'ondes, et ayant les mêmes états propres dans l'équation de Schrödinger atomique. Cette idée s'est développée depuis la fin des années 1950 et les travaux de Phillips, Kleinman et Antoncik [67; 68].

Ce potentiel est construit de façon à reproduire les propriétés de diffusion pour

les vraies fonctions d'onde de valence, tout en faisant en sorte que la pseudo-fonction d'onde n'ait pas de nœud dans la région de cœur définie par un rayon de coupure r_c qui est optimisé pour chaque orbitale. Au-delà de la région de cœur, le pseudopotentiel se réduit au potentiel ionique de façon à ce que la pseudo-fonction d'onde soit égale à la vraie fonction d'onde, ce qui se traduit par la condition :

$$V_{ps}(\mathbf{r}) = V_{el-nu}(\mathbf{r})$$
$$\psi_{ps}(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})$$

pour $|\mathbf{r}| > r_c$

Considérons le pseudopotentiel modèle remplaçant celui du noyau et des électrons de cœur, qui, au delà de la région de cœur se réduit au potentiel de Coulomb : $\frac{-Z_{ion}}{r}$. Le pseudopotentiel est écrit de façon générale comme un développement sur les harmoniques sphériques $|Y_{l,m}\rangle$, soit :

$$V_{ps}(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} \langle Y_{l,m} | V_l(\mathbf{r}) | Y_{l,m} \rangle$$
 (2.67)

Ce terme est local pour la variable ${\bf r}$ mais pas pour les variables angulaires θ et φ , il est alors dit pseudo-local. Or, le potentiel de Coulomb original est local car il ne dépend pas du nombre quantique l. Il en résulte que le pseudopotentiel est également local au delà de la région de cœur et vérifie $V_l({\bf r}) \to \frac{-Z_{lon}}{r}$ lorsque $r \to \infty$. On peut alors décomposer V_{ps} sous la forme :

$$V_{ps}(\mathbf{r}) = V_{loc}(\mathbf{r}) + \delta V_{nl}(\mathbf{r}) \quad avec \quad \delta V_{nl}(\mathbf{r}) = 0 \quad pour \quad r > r_c$$
 (2.68)

où V_{loc} est une contribution locale et δV_{nl} est non locale.

Pour déterminer alors toute l'information, qui est déjà contenue dans la partie radiale $V_l(r)$, on peut soit utiliser une approche empirique en ajustant le potentiel à des données atomiques, soit construire le pseudo-potentiel de façon à reproduire les propriétés de valence calculées pour l'atome isolé.

2.8.2.a Exemples de pseudopotentiels

Pseudopotentiels à norme conservée

Le concept de pseudopotentiels a été étudié dans les années 1970. Les chercheurs travaillaient à reproduire, dans une gamme d'énergie la plus large possible, le potentiel réel dans différents environnements. Il s'agit du concept de la transférabilité : un pseudopotentiel est construit à partir d'états atomiques pour être utilisé dans un solide. Comme l'énergie du système est une fonction de la densité, il est alors nécessaire pour la décrire précisément que la pseudo-fonction d'onde au-delà du cœur génère la même densité que la vraie fonction d'onde.

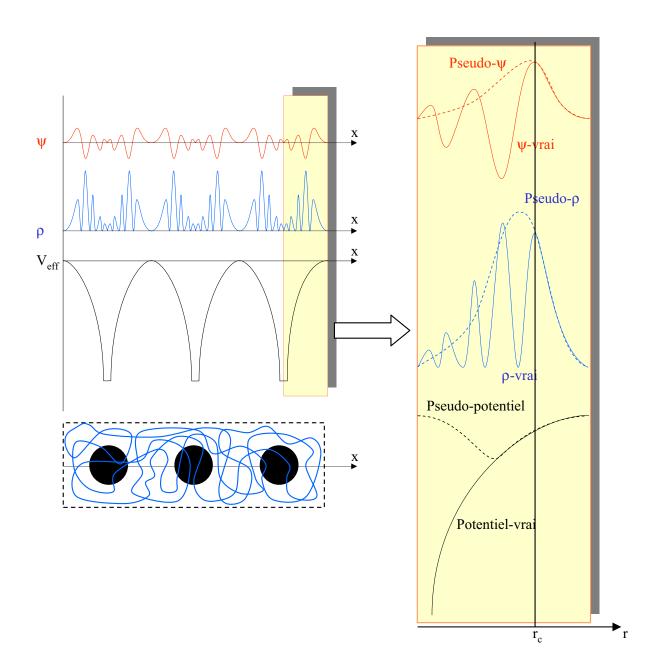


Figure 2.2: Fonction d'onde, densité électronique et vrai potentiel comparés à ceux considérés dans une méthode $\mathrm{OP/PP}$

Cette idée conduit à définir un ensemble de critères nécessaires à la construction d'un pseudopotentiel correct [69]

- Pour une même configuration atomique, les énergies de valence de la pseudofonction d'onde et de la fonction d'onde tout-électron sont égales.
- La pseudo-fonction d'onde s'identifie à la fonction d'onde tout-électron au-delà d'un rayon de cœur r_c .
- La charge intégrée dans la zone de cœur est conservée :

$$\int_0^{r_c} r^2 |\varphi_{n,l}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int_0^{r_c} r^2 |\varphi_{n,l}^{ps}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$$
(2.69)

Grâce au théorème de Gauss, cette propriété garantit que le potentiel électrostatique au-delà de r_c est le même pour les deux distributions de charge. C'est la condition de conservation de la norme.

— La dérivée logarithmique des fonctions d'onde définie par : $D(\varepsilon,r) = \frac{\partial \ln \varphi_{n,l}(r)}{\partial \varphi_{n,l}(r)}$ vérifie en r_c :

$$D(\varepsilon, r_c) = D^{ps}(\varepsilon, r_c) \tag{2.70}$$

En appliquant cette procédure, on aboutit à des potentiels ayant une bonne transférabilité, essentiellement grâce aux deux dernières conditions. Vu qu'on cherche toujours à minimiser au plus le temps de calcul, on utilise des potentiels les moins durs possibles c'est à dire nécessitant le moins d'ondes planes pour assurer une convergence.

Pseudopotentiels Ultrasoft

On vient de voir que les pseudopotentiels à norme conservée sont bien transférables, mais ceci est souvent au prix d'une grande énergie de coupure E_c et donc d'un temps de calcul assez élevé. En effet, une énergie de coupure très élevée est nécessaire pour décrire les orbitales liantes ayant une partie importante de leur poids dans la région de cœur : dans le cadre des pseudopotentiels à norme conservée, on ne peut pas donc diminuer l'énergie de coupure sans perdre cette information. On parle alors de pseudopotentiel dur.

Pour les systèmes composés de différents éléments, il suffit qu'un seul soit dur pour qu'on soit obligé d'utiliser une énergie de coupure élevée : le pseudopotentiel le plus dur fixe l'énergie de coupure.

Pour pallier à ce défaut, Vanderbilt [70] a proposé une méthode de construction différente qui s'affranchit de la condition de la conservation de la norme tout en maintenant les autres conditions énoncées précédemment, ce qui permet de générer des fonctions d'onde beaucoup plus douces.

Ainsi, afin de construire la densité électronique, on doit augmenter la pseudo- densité par une fonction adéquate localisée dans la région de cœur. Ceci se traduit par :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i} |\phi_{i}(\mathbf{r})|^{2} + \sum_{i} \langle \phi_{i} | \beta_{l} \rangle Q_{l,m}(\mathbf{r}) \langle \beta_{m} | \phi_{i} \rangle$$
 (2.71)

où les fonctions β_l sont des projecteurs localisés dans la région du cœur et $Q_{l,m}(\mathbf{r})$ sont les pseudo-charges, sur les quelles on applique un processus de pseudisation.

L'existence des termes additionnels dans l'expression de la densité électronique rend l'utilisation de ces pseudopotentiels un peu spécifique; il faut prendre des précautions particulières. Plus précisément, il faut utiliser un critère de convergence sur la densité pour évaluer correctement les charges augmentées, c'est à dire prendre : $E_{cd} > 4E_{c}$. Cette approche est actuellement largement utilisée dans les calculs ab initio, plus particulièrement pour les métaux de transition. Le grand avantage des pseudopotentiels ultrasoft est leur convergence extrêmement rapide en fonction de l'énergie de coupure. Les temps de calcul et la mémoire nécessaire pour effectuer un calcul sont extrêmement réduits.

Malgré cet avantage, ces pseudopotentiels présentent un inconvénient qui vient surtout des difficultés qu'il y a à les générer, et pour certaines gammes de matériaux, les pseudopotentiels ainsi générés n'assurent pas une meilleure transférabilité, ce qui est le cas des matériaux à fort moment magnétique.

Pour contourner ces inconvénients, Bloch a développé la méthode PAW avec une approche pseudopotentielle formulée par Kress et Joubert. Elle repose sur les mêmes idées que les pseudopotentiels ultrasoft mais considère une grille radiale autour de chaque atome pour reconstruire la densité.

Formalisme PAW

L'idée de la méthode PAW [71] est née du souci de restreindre le grand nombre de fonctions de base pour décrire une fonction d'onde typique dans un solide. L'approche PAW consiste à utiliser deux sortes de fonctions de base : l'une utilise des fonctions d'onde atomiques partielles à l'intérieur des cœurs et l'autre un ensemble de fonctions d'onde planes dans la région interstitielle. Il y a donc une séparation de l'espace en deux zones. La raison de cette séparation est le comportement du potentiel effectif vu par les électrons de valence : dans la région interstitielle, la densité électronique totale est faible. Par conséquent, quelques ondes planes suffiront à décrire les états de valence de manière satisfaisante.

Par contre, à l'intérieur du cœur, il y a beaucoup d'électrons dans un faible volume. Les fonctions d'ondes oscillent rapidement entrainant de fortes variations d'amplitude de la densité de charge électronique totale. Á cause de ces variations, la décomposition de Fourier du potentiel créé par cette distribution de charge possède des composantes

de grands vecteurs d'onde, ce qui défavorise le traitement en ondes planes. On est donc amené à décrire de façon différente les fonctions d'onde des électrons de valence dans ces deux régions d'espace :

- Dans la région interstitielle, on utilise des ondes planes.
- Á l'intérieur des cœurs, une décomposition en ondes partielles, solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé qui sont nettement mieux adaptées au potentiel qui y règne.

2.8.3 Expression de l'énergie totale dans l'approche pseudopotentielle

Dans le cadre de l'approche pseudopotentielle, l'expression de l'énergie totale présentée à l'équation (2.33) est légèrement modifiée pour prendre en compte le terme non local introduit dans l'équation (2.68). En tenant compte de l'interaction nucléon-nucléon, l'énergie de Kohn-Sham s'écrit alors :

$$E[\{\mathbf{R}\}, n(\mathbf{r})] = E[\{\mathbf{R}\}, \{\phi_i\}] = \sum_{i} \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle + \sum_{i,j} \langle \phi_i | \delta V_{nl} | \phi_i \rangle + \sum_{j} \int V_{loc,l}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$
$$+ \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} + E_{xc}[n] + E_{nu-nu}(\{\mathbf{R}\}) + E_{cor}$$
(2.72)

 E_{cor} est une correction, étant donné que le pseudopotentiel n'est pas parfaitement coulombien [72]. En effet, pour un système à j ions de charge Z_j , elle se met sous la forme :

$$E_{cor} = \left(\sum_{i} \alpha_{j}\right) \frac{N_{el}}{\Omega} \quad avec \quad \alpha_{j} = \int \left[V_{loc,j}(r) + \frac{Z_{j}}{r}\right] 4\pi r^{2} dr \tag{2.73}$$

Ainsi, les différents termes de l'équation (2.72) peuvent être évalués soit dans l'espace réel soit dans l'espace réciproque. Il est à noter que la contribution à l'énergie totale de l'interaction nucléon-nucléon est très difficile à déterminer numériquement, l'interaction de Coulomb étant de longue portée que ce soit dans l'espace réel ou l'espace réciproque. Une technique de résolution permettant une convergence rapide a été proposée par Ewald pour traiter ce problème. Elle consiste à séparer le terme d'interaction nucléon-nucléon en deux termes dont le calcul converge rapidement, l'un dans l'espace réel, l'autre dans l'espace réciproque [73].

Chapitre 3

Résultats et Discutions

"Si vous voulez trouver les secrets de l'univers, pensez en termes d'énergie, fréquence, et vibration."

— Nikola Tesla

Sommaire

3.1	Étu	de structurale, mécanique, thermodynamique, électronique et dyna-	
	miq	ue du MgTe fonction du polytypisme	47
	3.1.1	Présentation et intérêt du composé MgTe	47
	3.1.2	Méthode de calcul	48
	3.1.3	Propriétés structurales	50
	3.1.4	Stabilité énergétique	54
	3.1.5	Propriétés thermodynamique (Modèle d'Ising)	56
	3.1.6	Propriétés Mécaniques	59
	3.1.7	Propriétés électroniques	64
	3.1.8	Propriétés dynamiques	71
	3.1.9	Les propriétés diélectriques	76
3.2	Stal	pilisation de phase de l'Or	7 8
	3.2.1	Présentation et intérêt de l'Or	78
	3.2.2	Méthode de calcul	78
	3.2.3	Propriétés structurales	80
	3.2.4	Stabilité énergétique	82
	3.2.5	Propriétés thermodynamique (Modèle d'Ising)	84
	3.2.6	Propriétés Mécaniques	85
	3.2.7	Propriétés dynamiques	85
3.3	Etu	de comparative entre le MnAs et le CrAs : Etude magnétique fonction	
	du j	polytypisme	87
	3.3.1	Présentation et intérêt des composés	87
	3.3.2	Méthode de calcul	88
	3.3.3	Propriétés structurales	89
	3.3.4	Propriétés électroniques	94

3.1 Étude structurale, mécanique, thermodynamique, électronique et dynamique du MgTe fonction du polytypisme

3.1.1 Présentation et intérêt du composé MgTe

Le chalcogénure alcalin-terreux MgTe est un matériau semi-conducteur intéressant pour diverses applications et pour la conception de dispositifs optoélectroniques et luminescents, ce qui lui confère un important impact technologique et cela est dû principalement à sa large bande interdite.

Le MgTe est un matériau qui se caractérise par une haute hygroscopicité (*Capacité* à absorber l'humidité), ce qui fait de son étude expérimentale un défi réel.

Les premier travaux [4; 5], ont montré que MgTe adopte la phase wurtzite hexagonale (WZ, groupe spatial P63mc) comme la phase la plus stable. Ce résultat a été reproduit expérimentalement [74; 75], et théoriquement [76; 77]. Cependant, de récents calculs théoriques de premiers principes ont montré que la structure la plus stable du MgTe est la structure de type NiAs [6–11]. Outre cette problématique, la phase réelle de l'état fondamental du MgTe reste toujours un mystère, et c'est l'un des objectif du présent travail.

Tous les calculs théoriques reproduisent une très faible différence d'énergie entre les phases zinc-blende (ZB) et la phase wurtzite WZ ($\Delta_{WZ-ZB} \sim -1 meV/atome$ [6], $\Delta_{WZ-ZB} \sim -1 meV/atome$ [10], et $\Delta_{WZ-ZB} \sim -1.5 meV/atome$ [11]). Une différence d'énergie qui est presque à la limite de précision théorique. La très faible différence ΔE suggère fortement que les phases zinc-blende et wurtzite peuvent être en principe synthétisé expérimentalement.

En effet, des travaux expérimentaux ont démontré la faisabilité de synthetiser du MgTe en phase cubique [12; 13]. Les structures cristallines WZ et ZB partagent de nombreuses similitudes en termes d'arrangements atomiques. Dans les deux cas, chaque atome a quatre liaisons des plus proches voisins, et c'est seulement le troisième atome du plus proche voisin qui distingue les structures cristallines ZB et WZ. De nombreux matériaux cristallins à liaison tétraédrique se sont révélés stables dans les deux structures.

Les séquences d'empilements, (c-a-d des polytypes), dans lesquelles des unités structurales sont disposées de différentes manières provoquent un changement de la structure cristalinne et des différentes propriétes. Ce changement cristallin a été observé dans certains matériaux cubiques (3C) III-V et II-VI, tels que le GaP, le GaAs, l'InAs, l'InSb, le CdSe et le CdTe [78–82]. Il a été montré que l'apparition de la phase WZ est limitée au polytypisme nanofils et elle n'a jamais été observée dans les matériaux massifs.

Récemment, les états fondamentaux et les propriétés électroniques des polytypes cubiques (3C) et hexagonaux (2H, 4H et 6H) des composés III-V [83] et II-VI [84] ont été calculés. Un autre travail a devoilé la stabilité inattendue des polytypes WZ 2H de certains matériaux III-V par des calculs dynamiques [85]. Outre, des calculs théoriques récents ont clairement démontré la relation étroite entre le polytypisme et le magnétisme [86–88]. Plus récemment, Zaoui et al. [89], ont exploré de nouvelles phases polytypiques du composé CdO. Cependant, on sait peu de choses sur la structure électronique des polytypes wurtzite de MgTe. Il y a au moins deux questions pertinentes à poser :

- Premièrement les polytypes wurtzite de MgTe sont-ils stables?
- Deuxièmement, une question clé concerne la variation des propriétés structurales, électronique, thermodynamique, mécanique et dynamique en relation avec le polytypisme.

3.1.2 Méthode de calcul

Nous avons utilisé la méthode Pseudopotentielle implémentée dans le code Quantum Espresso [90] avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) [60]

Les effets relativistes, y compris le couplage spin-orbite, ont été entièrement inclus dans les calculs actuels en utilisant le système d'ondes augmentées par projecteur (PAW) [59].

Une énergie de coupure de 60 Ry a été prise pour les ondes planes et une énergie de coupure de 720 Ry a été incluse pour la densité de charge.

La zone de Brillouin a été échantillonnée avec un nombre élevé de points en utilisant une grille de Monkhorst Pack [66] : $10 \times 10 \times 10$ (fcc), $10 \times 10 \times 6$ (2H), $10 \times 10 \times 3$ (4H) et $10 \times 10 \times 2$ (6H0). Les calculs de phonons ont été effectués en utilisant la théorie de perturbation fonctionnelle de densité (DFPT) [62]. Des grilles de $4 \times 4 \times 4$ (3C), $4 \times 4 \times 3$ (2H), $4 \times 4 \times 3$ (4H et 6H) ont été utilisées.

La détermination de la géométrie d'équilibre, est réalisée grâce à la minimisation de l'énergie totale et à la relaxation des atomes en même temps. Les propriétés d'équilibre structurales dans la structure zinc-blende, sont obtenues par minimisation de l'énergie totale en fonction du volume. Les énergies totales calculées pour différents volumes sont fitées par l'équation d'état de *Murnaghan*'s [91], pour déterminer le paramètre de maille d'équilibre ainsi que le module de compressibilité.

La détermination des paramètres structuraux pour les polytypes hexagonaux est plus complexe, les paramètres à déterminer sont les paramètres structuraux a, c et le paramètre interne u, le calcul des paramètres structuraux se fait en trois étapes,

- Le calcul de l'énergie totale E = E(a, c) sur une grille régulière (a, c), de plus la relaxation des atomes est prise en compte [35].
- L'optimisation du paramètre interne u pour la valeur optimale (a,c) de l'étape précédente.
- L'optimisation de l'énergie E(a,c) pour la valeur du paramètre interne u optimisé.
- L'appliquation de l'équation de Murnaghan [91] pour déterminer l'énergie d'équilibre E = E(V) (ou $V = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2\frac{c}{p}$ est le volume d'équilibre par paire et p représente le nombre de bicouches dans une maille élémentaire), le module de compressibilité B_0 et sa pression dérivée B_0' .

Les polytypes hexagonaux 2H, 4H et 6H, sont représentés respectivement par des mailles élémentaires de quatre, huit et douze atomes, et déterminés par le paramètre de maille a, le rapport c/a ainsi que par le paramètre interne u.

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 dû à la présence d'une polarisation spontanée dans les polytypes hexagonaux [92]-[93]-[94; 95].

La séquence d'empilement dans les polytypes 2H, 3C, 4H et 6H respectivement est représentée sur la figure 3.1. 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 tétraèdriques $(190.5\check{r})$. Dans la structure wurt-zite (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...)

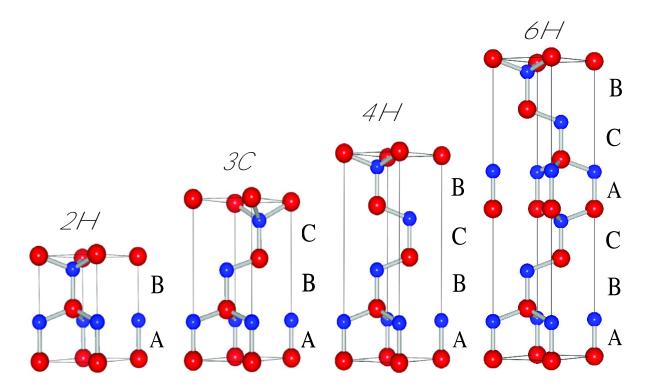


Figure 3.1: Empilement dans la direction (001)des polytypes 3C, 2H, 4H, 6H pour le MgTe.

3.1.3 Propriétés structurales

L'énergie totale E = E(a, c) calculée sur une grille régulière (a, c) est représentée sur les figures 3.2.

Les résultats de l'optimisation structurales pour les quatres polytypes du MgTe sont donnés dans les tableaux 3.1 listés avec d'autres résultats expérimentaux. Nos résultats concernant le paramètre de maille a sont proches de valeurs expérimentales. Ces résultats sont sur-estimés de 1.1% pour le MgTe-2H, et de 1.4% pour le MgTe-3C [7; 96]. Concernant le rapport c/a de la structure wurtzite 2H, il est trouvé en bon accord avec les données expérimentales, avec un écart trés faible de moins de 1% [7; 96] (voir tableaux 3.1).

La figure 3.3 montre la variation du paramètre de réseau a et du rapport c/a par rapport au pourcentage d'hexagonalité h du polytype, qui donne la fraction des couches hexagonales empilées dans une cellule unitaire.

Pour la structure 3C h=0 et pour la structure 2H h=1, tous les autres polytypes ont une hexagonalité comprise entre 0 et 1 (h=0.33 (6H) et h=0.5 (4H)). Les résultats montrent des tendances claires avec l'hexagonalité. La constante de réseau latérale a augmente, alors que le rapport c/a diminue avec l'augmentation de l'hexagonalité h. Cependant, des tendances opposées ont été trouvées pour les matériaux III-V [83] (par exemple, le paramètre a diminue tandis que le rapport (c/a) augmente par rapport à h, et cela sauf pour les composées III-N nitrures qui présentent une tendance opposée [83],

ce qui est le cas de MgTe. Ceci concorde avec les tendances observées pour les composés III-V qui adoptent la phase ZB, en revanche, pour les nitrures III-V, la structure WZ est la plus stable.

Le comportement observé pour le paramètre de maille a et le rapport c/a fonction de l'hexagonalité h pour le MgTe correspond à une augmentation de la déformation des liaisons du tétraèdre, qui s'étend le long de l'axe c.

Tableau 3.1: Paramètres d'équilibre structuraux du MgTe (a, c/a), modules de rigidité (B), Énergie de cohésion ΔE (par rapport au polytype 3C (fixé à zéro)) des polytypes 3C, 6H, 4H et 2H du MgTe. Le paramètre de réseau cubique (3C) a été recalculé $a = a_0/\sqrt{2}$ et $c = a_0/\sqrt{3}$

Polytype	\boldsymbol{a}	c/a	\boldsymbol{B}	B,	$\Delta E coh$
	(A_0)		(GPa)		(meV)
3C	4.6006	1.6330	39.0	4.01	0
$Expt^a$	4.54				
$Expt^b$	4.50				
6H	4.6022	1.6320	38.7	4.05	-0.64
$4\mathrm{H}$	4.6038	1.6308	38.9	3.94	-0.95
2H	4.6064	1.6280	38.8	4.05	-1.73
$Expt^c$	4.548	1.625			
$Expt^d$	4.54	1.6268			
2 7 121 [2-7]					0.7.101

^a Référence [97]

 $^{^{}c}$ Référence [7]

 $[^]b$ Référence $[{\color{red}96}]$

 $[^]d$ Référence [7].

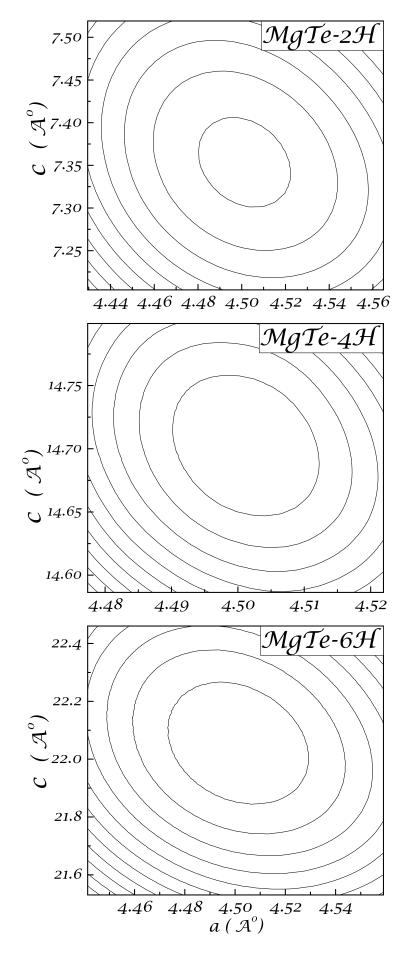


Figure 3.2: Lignes isoénergétiques des énergies totales E(c,a) par paire (cation-anion) des polytypes 2H 4H et 6H du composé MgTe.

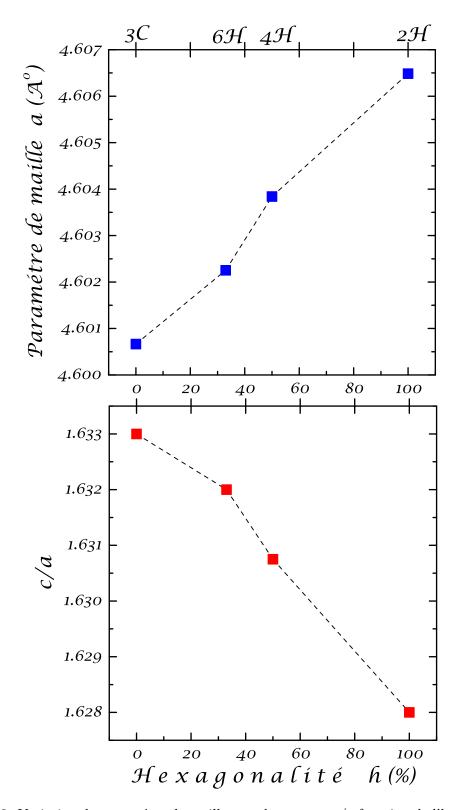


Figure 3.3: Variation du paramétre de maille a et du rapport c/a fonction de l'hexagonalité du composé MgTe.

3.1.4 Stabilité énergétique

La variation de l'énergie de cohésion fonction du volume pour les polytypes 3C, 6H, 4H et 2H de MgTe est représentée sur la figure 3.4. La phase wurtzite 2H est la plus stable parmis tous les polytypes MgTe considérés ici, suivie des phases 4H, 6H et 3C (c-a-d, l'énergie de cohésion calculée suit l'ordre suivant (E(2H) < E(4H) < E6H) < E(3C)).

Nos calculs indiquent la présence de nombreux polytypes (4H, 6H et 3C) de MgTe qui sont énergétiquement très proches de sa phase 2H. La différence d'énergie entre les phases 3C et 2H ($\sim 1.7 meV$), entre les phases 6H et 2H ($\sim 1.1 meV$), et entre les phases 4H et 2H ($\sim 0.8 meV$) est dans la limite de précision des calculs.

Les valeurs des énergies de cohésion calculées pour les polytypes sont si proches que leur stabilité peut être significativement affectée par les conditions de température et de croissance cristalline, montrant ainsi la stabilité thermodynamique inattendue des polytypes hexagonaux 4H et 6H de MgTe, mais confirmant également le polytypisme observé dans MgTe (seuls les polytypes cubiques 3C et WZ (2H) de MgTe ont été synthétisés).

L'énergie de cohésion par paire de polytypes par rapport à la phase 3C fonction de l'hexagonalité suit une tendance linéaire, cette variation montre une dépendance relativement forte par rapport à l'hexagonalité h (voir Figure 3.5).

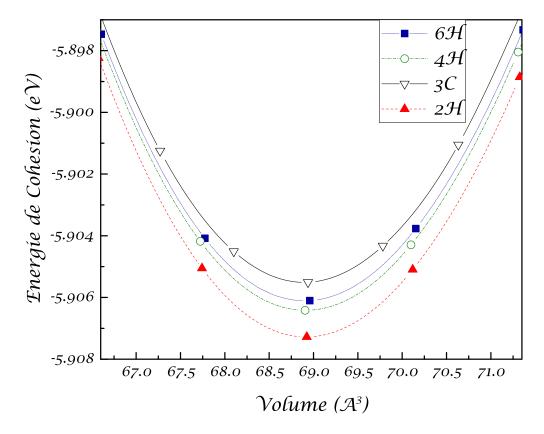


Figure 3.4: L'énergie de cohésion fonction du volume de la phase 3C et des polytypes 2H 4H et 6H du composé MgTe.

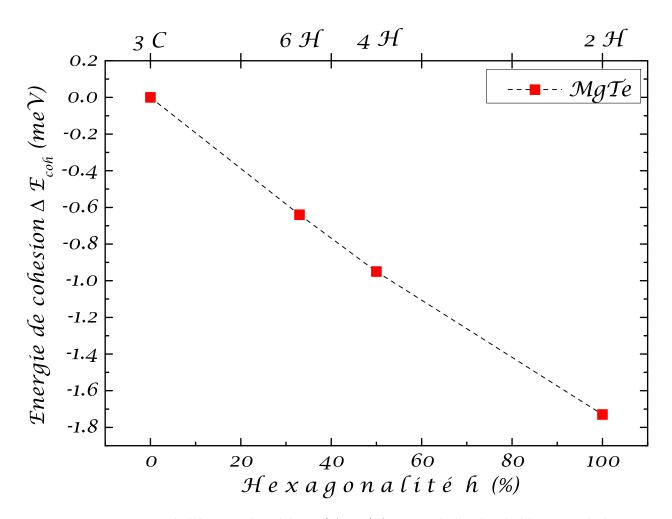


Figure 3.5: Variation de l'énergie de cohésion (ΔE_{coh}) fonction de l'ordre de l'hexagonalité h.

3.1.5 Propriétés thermodynamique (Modèle d'Ising)

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 ANNNI (ANNNI : Axial Next Nearest Neighbour Ising) [38]. Le principe de ce modèle a été décrit dans le chapitre I.

Ce modèle a été appliqué avec succés sur le polytypisme des matériaux tels que le carbure de silicium (SiC) et le sulfure de zinc (ZnS) [34–36; 98].

L'énergie totale du système peut être décrite par les paramètres J_i qui sont les énergies d'interaction de deux bicouches. Il est courant d'inclure des paramètres jusqu'à J_3 , et cela suffit pour décrire des polytypes jusqu'à la phase 6H.

Les valeurs résultantes J_1 , J_2 , J_3 sont listées dans le tableau 3.2. Dans le modèle ANNNI, la différence d'énergie entre les polytypes 2H et 3C est donnée par l'équation (3.1).

$$\Delta E_{2H-3C} = 2J_1 + 2J_3 \approx 2J_1 \qquad (\frac{J_3}{J_1} \approx 5.10^{-3})$$
 (3.1)

Le choix de la phase la plus stable (la phase cubique ZB ou la phase Hexagonale WZ) est clairement corrélé avec le signe de J_1 plutôt qu'avec J_2 et J_3 (J_2 et J_3 sont carrément inférieurs à J_1 de deux ordres de grandeur (tableau 3.2)).

Comme il a été démontré précédemment dans plusieurs études [83; 84], la tendance observée concernant le signe de J_1 est la suivante. Pour $J_1 > 0$ la structure cristalline adopte la phase ZB (on prend comme exemple , GaSb ($J_1 \sim 12.8meV$) [83], GaAs ($J_1 \sim 12meV$) [83], ZnTe ($J_1 \sim 6.6meV$) [84], tandis que pour un $J_1 < 0$, c'est la structure hexagonale qui est la plus stable [83] (exemple, AlN ($J_1 \sim -18.6meV$), GaN ($J_1 \sim -7meV$), InN ($J_1 \sim -9meV$). Il a été également observé qu'une faible valeur de J_1 favorise le polytypisme, par exemple c'est le cas pour SiC ($J_1 \sim 1.2meV$) [83], et c'est ici, le cas du MgTe.

La valeur négative de J_1 pour MgTe implique que le polytype wurtzite est la structure dominante parmi les polytypes étudiés, tandis que la valeur faible de J_1 montre pourquoi le MgTe exhibe un polytypisme prononcé, puisque la phase cubique (3C) et la phase WZ (2H) sont observées expérimentalement.

Tableau 3.2: Paramètre d'interaction J_i (en meV par paire cation-anion) obtenue grace au modele d'Ising (ANNNI)

J_1	J_2	J_3	J_1/J_2	J_3/J_2	E_{ISF}	E_{SF}	E_{TSF}
-0.86	-0.042	-0.004	20.9	0.34	-3.63	-3.81	-1.91

De plus les rapports J_1/J_2 et J_3/J_2 jouent un rôle très important dans la confirmation de la stabilité de phase.

Le diagramme de phase du modele ANNNI pour le MgTe ainsi que pour les matériaux III-V, III-N [83], et les matériaux Zn-VI [84], est tracé sur la figure 3.6.

Conformément aux rapports d'interaction J_1/J_2 et J_2/J_3 , les matériaux III-V et Zn-VI apparaissent dans la région de stabilité du domaine 3C, ceci est confirmé par le fait que ces matériaux ont tous la phase ZB comme phase la plus stable. Tandis que pour les matériaux III-N, ils apparaissent dans la région de stabilité du domaine 2H, ce qui est cohérent car ces matériaux ont la structure wurtzite comme structure fondamentale. Le MgTe apparait dans la région de stabilité du domaine 2H, confirmant que la structure wurtzite est la structure la plus stable.

Le modèle ANNNI permet aussi d'étudier les défauts 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) (obtenus de l'équation 1.3). Leurs valeurs sont présentées dans le tableau 3.2

Les études effectuées sur les polytypes III-V [83] et Zn-IV [84], concernant les énergies des défauts d'empilement, ont révélé des énergies positives, ce qui explique le fait que les polytypes hexagonaux de ces matériaux ne sont pas synthétisés à température ambiante. La situation inverse est constatée pour les composés III-N, les énergies des défauts d'empilement sont négatives ce qui leur permet d'adopter une structure polytypique hexagonale

La valeur négative des énergies des défauts d'empilement du MgTe permet à ce dernier d'adopter la structure 2H et sa faible valeur peut indiquer la possibilité de la coexistence des deux phases 2H et 3C dans un même nanomatériau.

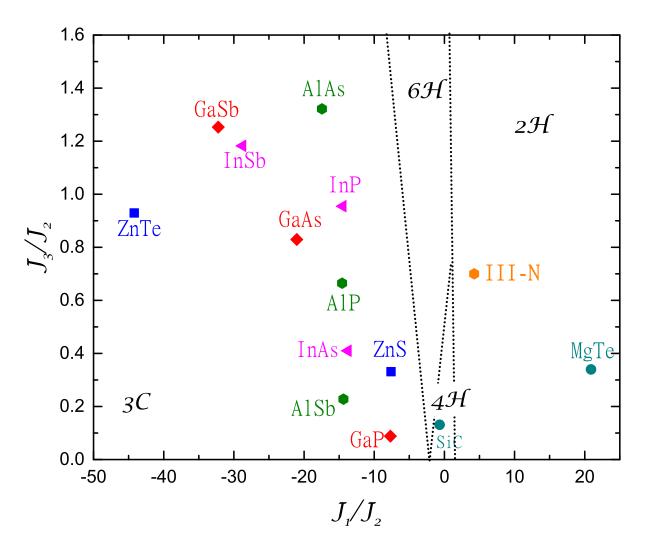


Figure 3.6: Diagramme de phase des polytypes 2H, 4H, 6H et 3C, avec le modele ANNNI. Digramme de phase d'équilibre des éléments 4H-SiC, III-V, III-N, Zn-VI et MgTe.

3.1.6 Propriétés Mécaniques

Les constantes élastiques (C_{ij}) sont des paramètres essentiels qui décrivent la réponse d'un matériau à une contrainte macroscopique appliquée et donnent des informations cruciales sur la nature des forces qui opèrent dans le solide. En outre, ces constantes peuvent fournir des informations sur la stabilité mécanique d'un matériau dans une phase donnée, sur sa rigidité et sur son anisotropie.

Dans le but de confirmer la stabilité mécanique du MgTe pour ces divers polytypes, nous avons examiné l'influence de différentes phases polytypiques sur les propriétés mécaniques du MgTe. Nous avons donc calculé les constantes (C_{ij}) , résumées sur le tableau 3.3

Les constantes élastiques donnent des informations cruciales sur la stabilité mécanique du MgTe dans les structures zinc blende et wurtzite. Born et Huang [99] ont donné des critères de stabilité auxquels doivent satisfaire les constantes élastiques à pression nulle. Pour le système cubique, ces critères sont donnés par l'ensemble des relations suivantes :

$$C_{11} - |C_{12}| > 0$$

 $C_{11} + 2C_{12} > 0$ (3.2)
 $C_{44} > 0$

Pour la phase hexagonale, les critères de stabilité mécanique correspondant sont :

$$C_{11} - |C_{12}| > 0$$

 $(C_{11} + 2C_{12}) * C_{33} - 2C_{13}^2 > 0$ (3.3)
 $C_{44} > 0$

Selon les critères ci-dessus, les valeurs des C_{ij} montrent que la phase wurtzite (2H) et la phase cubique (3C) qui sont des phases stables à température ambiante, sont toutes mécaniquement stables.

De plus, on trouve que les polytypes de WZ; 4H et 6H sont également mécaniquement stables en raison de la satisfaction des critères mécaniques.

Tableau 3.3: Constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa) pour les phases 3C, 6H, 4H, 2H du composé MgTe

C_{ij} (GPa)	3C	6H	4H	2H
C_{11}	44.34	51.98	51.73	51.31
C_{12}	29.02	26.86	26.91	27.83
C_{13}		23.09	23.20	23.10
C_{33}		51.96	56.96	55.92
C_{44}	17.41	10.78	10.74	10.58
C_{66}		12.56	12.41	11.74

La détermination des constantes élastiques permet de calculer les différentes propriétés mécaniques du MgTe telles que le module de compressibilité B (calculé à partir des C_{ij}), le module d'Young (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson (ν) , ces différents paramètres sont regroupés dans le tableau 3.4.

Pour un cristal cubique, le module de compression est donné sous la forme suivante :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \tag{3.4}$$

Le module de cisaillement qui est une grandeur physique propre à chaque matériau et qui intervient dans la caractérisation des déformations causées par des efforts de cisaillement, est donné fonction des constantes élastiques, par :

$$G = \frac{(3C_{44} + C_{11}) - C_{12}}{5} \tag{3.5}$$

Le module de Young (E) et le coefficient de Poisson (ν) sont donnés par les relations :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \qquad \nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \tag{3.6}$$

Le module de compressibilité B est plutôt insensible au polytypisme. Tous les polytypes de MgTe montrent une faible valeur du module de compressibilité et du module de cisaillement, révélant ainsi la faible résistance relative à la compression et à la déformation de cisaillement.

Tableau 3.4: Le module de compressibilité B , le module d'Young (E) , le module de cisaille-
ment (G) et le coefficient de Poisson (ν) des polytypes 3C, 6H, 4H et 2H du MgTe.

	$egin{aligned} Module \ de \ compressibilit cute \end{aligned}$	Module d'Young	$Module \ de \ { m cisaillement}$	$egin{aligned} & ext{Coefficient} \ & de \ & ext{\it Poisson} \end{aligned}$
3C	34.12	35.81	13.51	0.325
6H	34.12	33.86	12.68	0.334
4H	34.08	33.57	12.56	0.336
2H	34.06	32.72	12.21	0.34

Les réponses ductiles et fragiles des matériaux représentent deux caractéristiques mécaniques importantes des solides lorsqu'ils sont exposés à une déformation externe. Un matériau peut être ductile si son rapport B/G est supérieur à 1.75, sinon il peut se fragiliser.

Pour tous les polytypes, les valeurs B/G sont supérieures à 1.75 (2.52 (3C), 2.69 (6H), 2.71 (4H) et 2.79 (2H), suggérant la forte ductilité relative des phases polytypes 3C, 2H, 4H et 6H de MgTe.

La figure 3.7 montre la variation du module de compressibilité B, le module d'Young (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson (ν) par rapport au pourcentage d'hexagonallité h du polytype MgTe, on remarque une variation relative faible des ces paramètres, ce qui traduit leur relative insensibilité par rapport à l'héxagonalité h.

La température de Debye θ_D est un paramètre fondamental étroitement lié à de nombreuses propriétés physiques des solides telles que la chaleur spécifique, les constantes élastiques et le point de fusion [100]. Aux basses températures, les excitations vibratoires proviennent exclusivement des vibrations acoustiques. La température de Debye θ_D calculée à partir de constantes élastiques qui est la même que celle obtenue à partir des mesures de chaleur spécifique peut être estimée à partir de la vitesse moyenne de l'onde v_m par l'équation suivante

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n}{4\pi} \frac{N_a \rho}{M} \right)^{\frac{1}{3}} v_m \tag{3.7}$$

où h est la constante de Planck, k_B constante de Boltzmann, Na le nombre d'Avogadro, ρ la densité, n le nombre d'atomes dans la molécule et M la masse molaire. La vitesse

moyenne de l'onde est calculée à partir de :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3}\right)\right]^{-\frac{1}{3}} \tag{3.8}$$

où υ_L représente la vitesse de propagation longitudinale de l'onde, donnée par :

$$v_L = \sqrt{(3B + 4G)/3\rho} \tag{3.9}$$

et υ_T la vitesse de propagation transversale de l'onde

$$v_T = \sqrt{G/\rho} \tag{3.10}$$

Les résultats des calculs des propriétés mécaniques v_L , v_T , v_m et θ_D pour le MgTe et pour tous les polytypes obtenus à la pression zéro sont reportés dans le tableau 3.5

Tableau 3.5: Propriétés mécaniques v_L , v_T , v_m et θ_D des polytypes 3C, 6H, 4H et 2H du composé MgTe.

	$\begin{array}{c} v_L \\ (m/s) \end{array}$	$v_T \ (m/s)$	$egin{array}{c} v_m \ (m/s) \end{array}$	$egin{array}{c} heta_D \ (k) \end{array}$
3C	3725.7	1849.5	2054.4	187.9
6H	3725.3	1849.4	2070.8	189.5
4H	3719.2	1841.4	2062.5	188.7
2H	3701.6	1815.2	2033.5	186.0

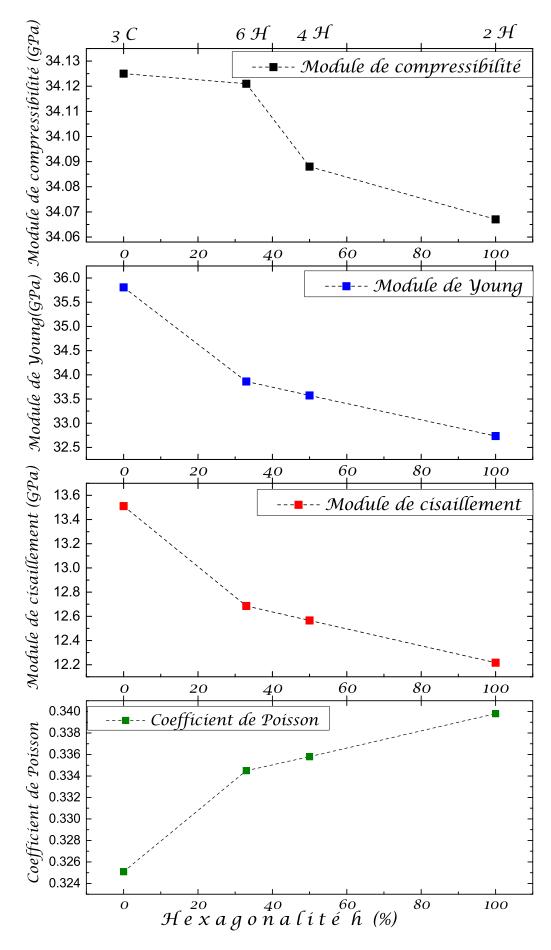


Figure 3.7: La variation du module de compressibilité B, du module d'Young (E), du module de cisaillement (G) et du coefficient de Poisson (ν) fonction de l'hexagonalité h.

3.1.7 Propriétés électroniques

3.1.7.a Structure de bande

Nous avons utilisé la méthode LDA- $\frac{1}{2}$ [101; 102] (Le terme LDA indique l'approximation d'échange corrélation utilisée et le - $\frac{1}{2}$ signifie qu'un demi électron est soustrait).

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* [103; 104]. 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, l'approximation 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'intéraction spin orbite d'une manière assez simple, donnant de bons résultats pour les énergies de gaps et des dispersions de bande [105; 106]. En outre, elle donne des résultats qui coïncident avec l'approche lourde (en temps de calcul) de type GW (méthode des fonctions de Green).

Les figures 3.8, présentent les structures de bandes pour les polytypes 3C, 6H, 4H et 2H du MgTe le long des directions de haute symétrie, en tenant compte de l'intéraction spin orbite. Pour tous les polytypes 2H et 3C étudiés, l'allure générale des structures de bandes est comparable à d'autres études théoriques [10].

Les structures de bandes étudiées des polytypes hexagonaux présentent un dédoublement de niveau au point Γ comparées à la structure zinc-blende. Cela est dû aux dégénérescences des bandes le long de la direction $\Gamma \to A$. 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.

Toutes les structures de bandes pour les polytypes 3C, 6H, 4H et 2H montrent une similarité importante. Ces polytypes de MgTe montrent une bande interdite directe $(\Gamma \to \Gamma)$. Les bandes interdites directes (E_g) augmentent linéairement avec l'hexagonalité h du polytype (Figure 3.9). Il est donc clair que la bande interdite directe n'est pas affectée par rapport au changement des phases polytypes du MgTe.

Les résultats expérimentaux rapportent que le MgTe dans sa phase cubique (3C) est un semi-conducteur direct avec un écart d'environ 3.5eV [12] à température ambiante, ce qui est en excellent accord avec notre valeur de $\sim 3.49eV$. De plus, notre bande

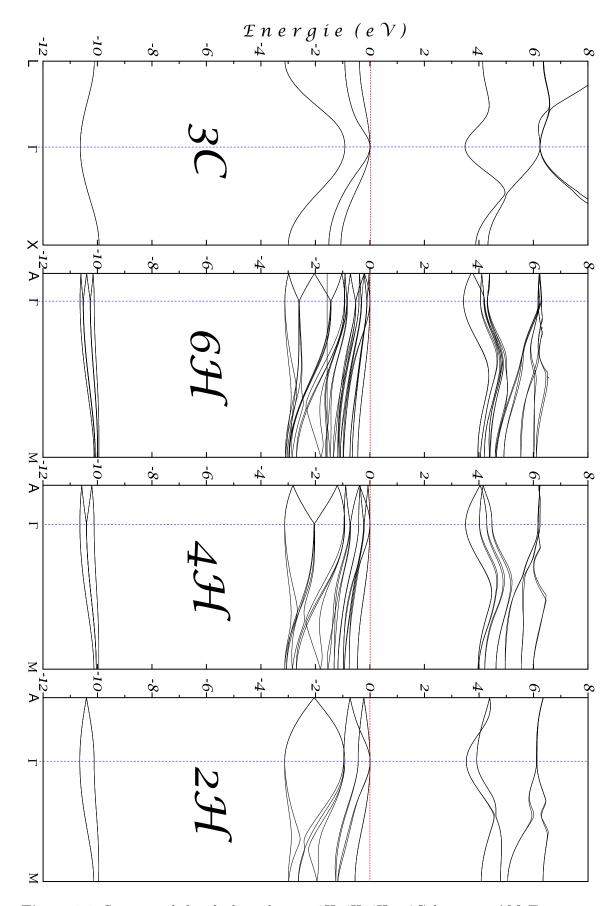


Figure 3.8: Structure de bande des polytypes 2H, 4H, 6H et 3C du composé MgTe en tenant compte de l'interaction spin orbite

interdite calculée pour le polytype 2H $(E_g \sim 3.51 eV)$ correspond à la valeur mesurée de $\sim 3.6 eV$ [107].

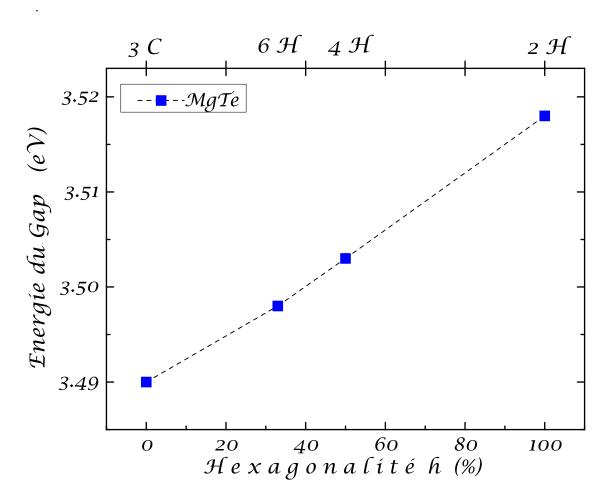


Figure 3.9: Variation du gap fonction de l'hexagonalité du composé MgTe avec l'approximation LDA-1/2.

66

3.1.7.b L'étude de 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 [108; 109].

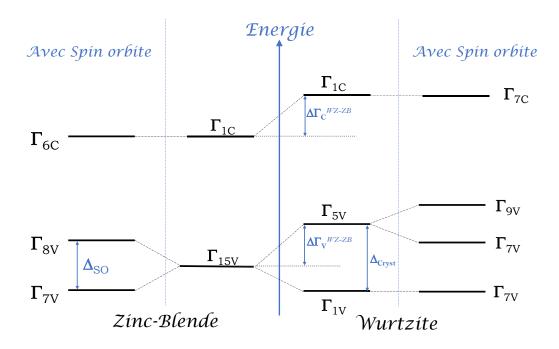


Figure 3.10: Gaps d'énergies au point Γ avec et sans l'inclusion de l'interaction spin orbite, pour un matériau dans les deux structures zinc blende et wurtzite.

La figure 3.10 montre le splitting des bandes concernées. En utilisant la théorie de perturbation k.p avec l'approximation quasicubique au point Γ , où l'anisotropie de l'intéraction spin orbite dans les polytypes 2H, 4H et 6H est négligée, l'expression reliant le champ cristallin (cristal field splitting) Δ_{cf} avec l'interaction spin orbite Δ_{SO} et donnée par [110]:

$$E_v(\Gamma_{9v}) - E_v(\Gamma_{7v\pm}) = \frac{1}{2} \left[(\Delta_{cf} + \Delta_{so} \mp \sqrt{(\Delta_{cf} - \frac{1}{3}\Delta_{so})^2 + \frac{8}{9}\Delta_{so}^2} \right]$$
(3.11)

La résolution de l'équation 3.11, permet de déterminer les deux paramètres Δ_{cf} et Δ_{SO} . Les résultats sont présentés dans le tableau 3.6.

La figure 3.11 illustre la variation des bandes de conduction les plus basses et les bandes de valence les plus élevées (VB), au près du point de haute symétrie Γ , dans les directions $(\Gamma \to A)$ et $(\Gamma \to M)$ dans la zone de Brillouin hexagonale, pour les polytypes 2H, 6H et 4H et dans les directions $(\Gamma \to L)$ et $(\Gamma \to X)$ pour la structure cubique 3C.

Tableau 3.6: Interaction Spin Orbit Δ_{SO} , interaction du champ cristallin Δ_{cf} , énergie de gap et énergie du gap corrigé par l'approche LDA - 1/2 des polytypes 3C, 6H, 4H et 2H du composé MgTe.

$\overline{\hspace{1.5cm}Polytype}$	Δ_{cf}	Δ_{SO}	Énergie de Gap	Énergie de Gap LDA-1/2
	(meV)	(meV)	(eV)	(eV)
3C	0	850	2.124	3.49
Expt		945^{c}		3.5^{a}
Theo		854^d		
6H	6.02	851	2.127	3.498
$4\mathrm{H}$	2.01	852	2.137	3.503
2H	6.03	853	2.169	3.518
Expt				3.6^{b}
^a Référence [12]				^b Référence [107]

Le long de la direction $\Gamma \to M$, une forte dissociation induite par le vecteur k dû au couplage spin-orbite des bandes de valence est clairement visible, tandis que le long de la direction $\Gamma \to A$ les bandes restent dégénérées.

La principale différence entre les structures de bande de la phase zinc-blende et les phases wurtzite est que le champ cristallin est nul dans la phase zinc blende, ceci est dû à la symmetrie cubique [111].

L'inclusion de l'interaction spin orbite Δ_{SO} dans les polytypes hexagonaux induit un éclatement dans le maximum de la bande de valence qui avec l'interaction du champ cristallin Δ_{cf} , donnent naissance à trois états dans le centre de la zone de Brillouin : Γ_{9v} , Γ_{+7v} et Γ_{-7v} . En l'absence de l'éclatement spin orbite, ces niveaux deviennent doublement dégenerés pour la bande Γ_{5v} et non degénerés pour la bande Γ_{1v} [111].

L'inclusion de l'interaction spin orbite Δ_{SO} dans les structures cubiques 3C induit un éclatement dans le maximum de la bande de valence au centre de la zone de Brillouin : Γ_{8v} , et Γ_{7v} . En l'absence de l'éclatement spin orbite, ce niveau devient triplement dégénéré Γ_{15v} .

Pour la phase 3C du composé MgTe, notre énergie de l'écart de bande spin-orbite calculée $\Delta_{SO} \sim 850 meV$ est en bon accord avec les résultats expérimentaux ($\Delta_{SO} \sim$ 945meV) [112] et correspond parfaitement aux calculs PAW de $\sim 854meV$ [113]. L'énergie de l'écart de bande spin-orbite calculée est comprise entre 850meV (3C) et 853meV (2H), ce qui indique que l'écart Δ_{SO} est plutôt insensible au polytypisme.

^c Référence [112]

^d Référence [113]

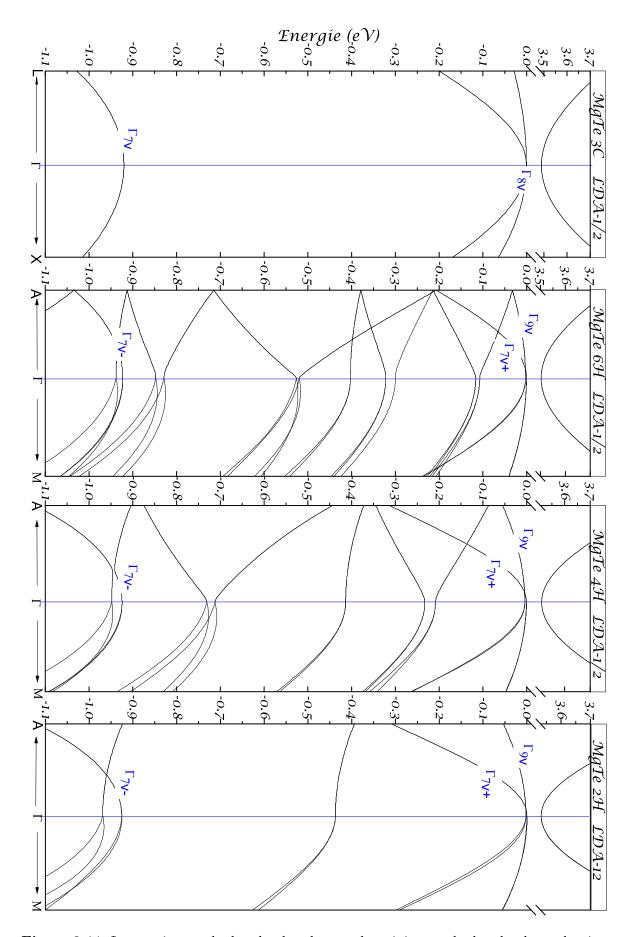


Figure 3.11: Les maximums des bandes de valence et les minimums des bandes de conduction proches du point Γ pour les polytypes 3C, 6H, 4H et 2H du MgTe.

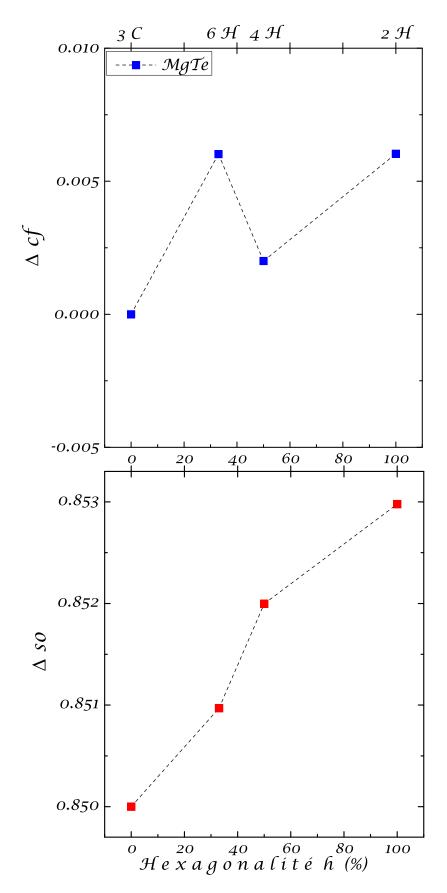


Figure 3.12: Les variations de l'intéraction spin orbite et du champs cristallin fonction de l'hexagonalité pour le composé MgTe.

3.1.8 Propriétés dynamiques

Les courbes de dispersion de phonons calculées des polytypes 3C, 6H, 4H et 2H du MgTe sont représentées sur la figure 3.13. Aucun mode de phonon imaginaire n'est trouvé dans toute la zone de Brillouin (c'est-à-dire que toutes les fréquences sont positives). Les phases wurtzite (2H) et cubique (3C) de MgTe qui ont une structure stable à température ambiante sont trouvées donc dynamiquement stables. De plus, les nouvelles phases hexagonales (les polytypes 6H et 4H) du MgTe sont trouvées aussi dynamiquement stables. Les fréquences de phonons calculées aux points de haute symétrie (Γ , X et L) pour la phase 3C de MgTe sont regroupées dans le tableau 3.7, ces fréquences calculées sont en accord avec des calculs de premiers principes [10].

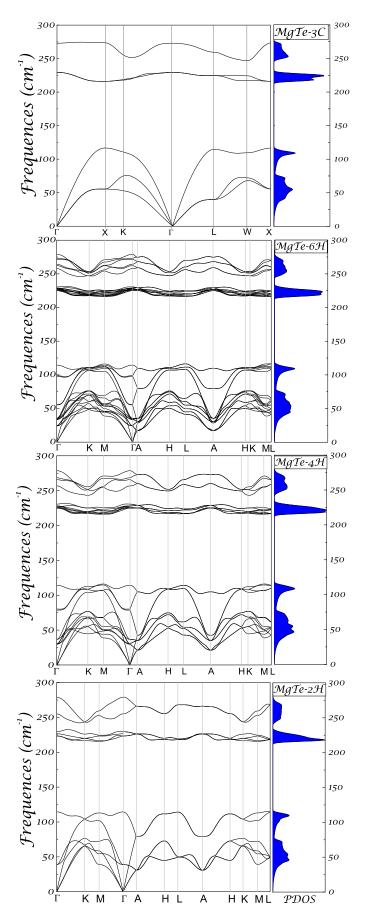
Pour le polytype zinc-blende 3C ayant N=2 atomes dans la cellule unitaire, seulement six modes sont présents pour le point gamma, trois d'entre eux sont acoustiques, deux transversales et un longitudinale (2TA+1LA) et les autres sont optiques (2TO+1LO) (figure 3.15 et 3.14).

Pour le polytype wurtzite 2H, la cellule unitaire renferme 4 atomes, donc 12 modes de vibrations normaux. Pour les modes acoustiques, il y a un mode $A_1(LA)$ et 2 modes $E_1(TA)$. Les modes de phonons optiques au point Γ peuvent être classés selon les représentations irréductibles $A_1 + 2B1 + E_1 + 2E_2$. Les modes optiques existant sont :

- un mode $A_1(LO)$
- un mode $A_1(TO)$
- un modes $E_1(TO)$
- un mode B_1 (bas) (B_1^l)
- un mode $B_1(\text{haut})$ (B_1^h)
- deux modes E_2 (bas) (E_2^l)
- deux modes E_2 (haut) (E_2^h)

Expérimentalement, les modes optiques A_1 et E_1 sont observables en spectroscopie infrarouge et Raman, tandis que le mode E_2 (high et low) n'est observé qu'en spectroscopie Raman. Les branches B_1 (high et low) sont indétectables.

Figure 3.13: Les courbes de dispersion de phonon et densité d'état de phonon (PDOS) du MgTe pour les polytypes 2H, 4H, 6H et 3C.



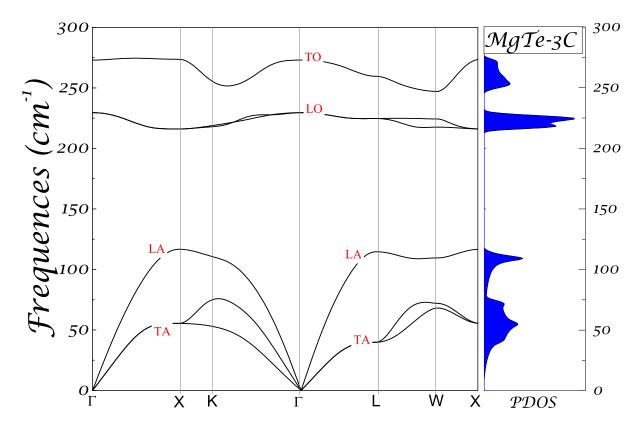


Figure 3.14: Courbe de dispersion de phonon et densité d'état de phonon (PDOS) du MgTe dans la structure 3C.

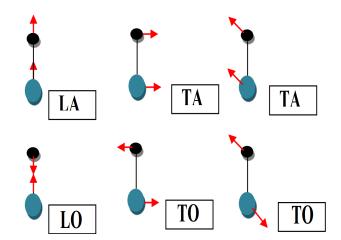


Figure 3.15: Les Modes des Vibrations fondamentaux d'une cellule 3C.

Tableau 3.7: Fréquences des phonons calculées aux points de hautes symétrie $(\Gamma, X \text{ et } L)$ de la structure 3C du composé MgTe, comparées à d'autres calculs théoriques

	Γ_{TO}	Γ_{LO}	X_{TA}	X_{LA}	X_{TO}	X_{LO}	L_{TA}	L_{LA}	L_{TO}	L_{LO}
3C	229.5	273	55.4	116.7	216	274	40	114.6	225	260
Autres	243	288	56	118	223	276	39	116	230	264
$\frac{\operatorname{Cal}^{a}}{{}^{a}\operatorname{Ref}}$	[10]									

Tableau 3.8: Fréquences des phonons calculées au point de haute symétrie (Γ) de la structure 2H du composé MgTe, comparées à d'autres calculs théoriques

	E_2^1	B_1^1	$A_1(TO)$	$E_1(TO)$	E_2^h	B_1^h	$A_1(LO)$	$E_1(LO)$
2H	28	114.5	226.5	229.5	223.3	255	279.2	278.8
Autres Cal ^b	36	117	239	244	238	265	286	288
^b Ref	[10]							

Les modes de vibrations au point Γ pour la phase 2H du composé MgTe sont résumés dans le tableau 3.8.

La seule caractéristique qui permet une détection sans ambiguïté de la structure 2H (c'est-à-dire, le mode clé qui différencie les deux phases ZB et WZ) est le mode optique transversal E_2^h . Nos résultats donnent une valeur à E_2^h de $\sim 223cm^{-1}$, cette valeur est en accord avec les calculs de premiers principes de Dumn et al $(E_2^h \sim 238cm^{-1}$ [10]). De plus toutes les autres fréquences de la phase 2H sont en bon accord avec la référence précédente (voir tableau 3.8).

Les figures 3.16 et 3.17 représentent la courbe de dispersion des phonons de la phase 2H ainsi que ses modes de vibrations.

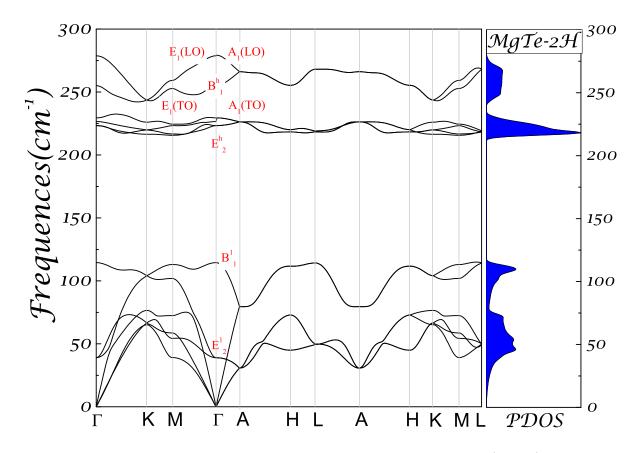


Figure 3.16: Courbe de dispersion de phonon et densité d'état de phonon (PDOS) du MgTe dans la structure 2H

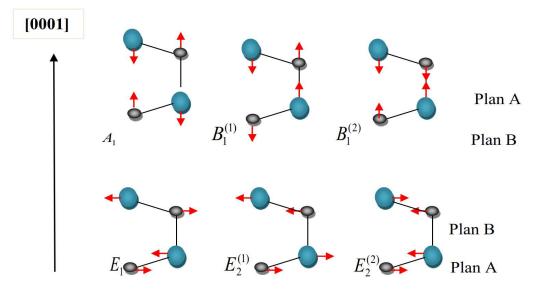


Figure 3.17: Les modes des vibrations fondamentaux d'une cellule 2H.

3.1.9 Les propriétés diélectriques

Pour compléter l'étude des propriétés dynamiques, nous avons calculé le tenseur diélectrique à haute fréquence $\varepsilon(\infty)$ et les charges effectives de Born (BEC) Z^* pour tous les polytypes du MgTe (tableau 3.9).

Pour obtenir les propriétés vibrationnelles complètes d'un matériau, on a besoin également de connaitre ses propriétés diélectriques, qui correspondent à l'effet d'un champ homogène appliqué au système et qui influence les propriétés de phonon ainsi que le splitting des modes LO-TO dans les différents composés. La matrice dynamique est composée de deux parties : une partie analytique (due aux constantes de forces interatomiques à courtes-portées) et une partie non analytique qui apparait dans la limite $q \longrightarrow 0$ et qui est due aux forces de Coulomb à longues-portées. Toute l'information nécessaire pour le calcul de la partie non analytique de la matrice dynamique, est contenue dans la constante diélectrique macroscopique ε^{∞} du système ainsi que la charge effective de Born Z^* . La théorie de la réponse linéaire, en plus des fréquences de phonons, permet également de calculer directement les charges effectives de Born Z^* (nommée aussi charge effective dynamique ou transverse) et les constantes diélectriques à hautes fréquences. Contrairement aux charges statiques, les charges effectives de Born sont des grandeurs tensorielles et pas des simples scalaires. Le tenseur de charge effective de Born permet de quantifier la réponse électrique macroscopique d'un crystal par rapport aux déplacements internes de ces atomes. En d'autres termes, le tenseur de charge effective de Born d'un atome est lié à la variation de la polarisation macroscopique induite par le déplacement du $k^{\grave{e}me}$ atome sous la condition de champ électrique macroscopique E nul:

$$Z_{\alpha\beta}^{*}(k) = \Omega_0 \frac{\delta P_{\alpha}}{\delta \tau_{\beta}(k)}|_{E=0}$$
(3.12)

 $Z_{\alpha\beta}^*(k)$ est donc le coefficient de proportionnalité (à l'ordre linéaire et sous champ électrique nul) qui lie la variation de la polarisation macroscopique P dans la direction α au déplacement du sous-réseau d'atomes τ dans la direction β .

La constante diélectrique à haute fréquence est écrite sous la forme suivante :

$$\varepsilon_{\alpha\beta}(\infty) = 1 + 4\pi \frac{\delta P_{\alpha}}{\delta E_{\beta}} \tag{3.13}$$

P représente la polarisation électronique macroscopique induite par le champ électrique, en l'absence de déplacements atomiques. Ainsi, plus la polarisation développée par un matériau sous l'application d'un champ est élevée, plus la constante diélectrique est importante.

Dans la phase cubique les tenseurs de Z^* et $\varepsilon(\infty)$ sont isotropes et c'est dû à la symétrie de la cellule. Cependant pour la structure Wurtzite, Z^* et $\varepsilon(\infty)$ ont deux

composantes indépendantes (perpendiculaire et parallèle à l'axe c). Ces composantes avec leurs valeurs moyennes sont également exposées dans le tableau 3.9.

Les charges effectives de Born Z^* des composés 3C et 2H sont en bon accord avec des calculs de premiers principes [10] $(Z^*(3C) \sim 1.93 \text{ et } Z^*(2H) \sim 1.95)$

En outre, nous notons que la charge effective de Born Z^* du MgTe montre une faible dépendance au polytypisme.

Nos résultats concernant le tenseur diélectrique $\varepsilon(\infty)$ sont également en bon accord avec les calculs théoriques [10]. $\varepsilon(\infty)$ montre une forte insensibilité au polytypisme.

Les similitudes relatives de Z^* et $\varepsilon(\infty)$ pour les phases (3C, 2H, 4H et 6H) suggèrent que tous les polytypes de MgTe présentent un écrantage électronique similaire. Ce phénomène était prévisible vue la similarité entre les phases ZB et WZ en terme de disposition atomique.

Tableau 3.9: Charge effective de Born Z^* et constante diélectrique à haute fréquence des polytypes 3C, 6H, 4H et 2H du composé MgTe.

	Z_{\perp}^{*}	Z_\parallel^*	Z^*	ΔZ	$\varepsilon_{\perp}(\infty)$	$\varepsilon_{\parallel}(\infty)$	$\varepsilon(\infty)$	$\Delta \varepsilon$
3C	1.860	1.860	1.860	0	5.543	5.543	5.543	0
6H	2.021	1.974	1.990	0.023	5.562	5.524	5.536	0.006
4H	2.030	1.962	1.985	0.034	5.572	5.515	5.534	0.007
2H	2.065	1.982	2.010	0.040	5.598	5.487	5.524	0.020

$$\Delta Z^* = \frac{|Z_{\parallel}^* - Z_{\perp}^*|}{Z^*} \tag{3.14}$$

$$\Delta \varepsilon(\infty) = \frac{|\varepsilon_{\parallel}(\infty) - \varepsilon_{\perp}(\infty)|}{\varepsilon(\infty)}$$
(3.15)

Nous terminons par l'analyse des degrés de l'anisotropie des phases hexagonales (2H, 4H et 6H), ΔZ^* et $\Delta \varepsilon(\infty)$ qui sont données par les équations 3.15 et 3.14 et qui sont répertoriés dans le tableau 3.9, nous remarquons que les valeurs des ΔZ^* et $\Delta \varepsilon(\infty)$ sont faibles ce qui induit une faible anisotropie.

A partir des résultats obtenus, on remarque de très faibles valeurs de l'anisotropie de charge effective de Born ΔZ^* et celle de la constante diélectrique $\Delta \varepsilon(\infty)$ pour tous les polytypes hexagonaux, parmi toutes les valeurs des anisotropies, celle de la phase 2H est la plus élevée.

3.2 Stabilisation de phase de l'Or

3.2.1 Présentation et intérêt de l'Or

Récemment, les nanomatériaux métalliques nobles ont reçu un grand intérêt; ceci est principalement dû à la diversité de leurs applications pratiques, telles que la thérapie photo-thermique, la catalyse, la diffusion Raman à surface améliorée et la biomédecine. Plus important encore, ces nanomatériaux, manifestent souvent des caractéristiques de polytypisme. Par conséquent, la technologie de fabrication des nanomateriaux ouvre une nouvelles voie pour changer de manière importante les propriétés fonctionnelles des nanomatériaux nobles comparés à leurs homologues massifs. Nous pouvons citer comme exemple, la transformation de la phase cubique à faces centrées de l'Argent (Ag) à un nanocristal 2D, qui entraîne de nombreux changements dans les propriétés optiques [114], mécaniques [114], magnétiques [115] et électroniques [114].

Trés récemment, le polytypisme a été observé dans une large gamme de métaux nobles cubiques. Par exemple, des nanostructures 4H hexagonales compactes (hcp) des éléments Ir, Rh, Os, Ru et Cu ont été synthétisées [116] via une croissance épitaxiale dans les conditions ambiantes. De plus, Huang et al.[14] ont rapporté la première synthèse in situ de feuilles d'Or Au hcp (2H) pure sur de l'oxyde de graphène, qui présentent des longueurs de 200 - 500nm et une épaisseur de 2.4nm.

En outre, les nanorubans d'Or (15-61nm de diamètre) [15] ont été stabilisés dans la phase 4H en utilisant la méthode de synthèse colloïdale. Sur le plan théorique, Wang et al.[16] basé sur un calcul de premiers principes a abordé la stabilité statique et mécanique de l'Or dans la phase hcp-2H, il a été constaté que l'énergie de défaut d'empilement était extrêmement faible; ce qui ouvre la possibilité à la transformation de la phase cubique (fcc) à la phase hexagonale (2H).

Cependant, la stabilité globale par des calculs thermodynamiques, mécaniques et dynamiques des phases 2H et 4H n'a pas été réalisée.

De plus, une question posée, est de savoir si d'autres polytypes hexagonaux supérieurs tels que la phase 6H sont stables?

Pour répondre à ces deux problèmes, nous étudions les stabilités thermodynamique, mécanique et dynamique de divers polytypes hexagonaux (2H, 4H et 6H) de l'Or en appliquant des calculs de premier-principe pseudopotentiels.

3.2.2 Méthode de calcul

Nous avons utilisé la méthode du pseudopotentielle implémentée dans le code Quantum Espresso [90] avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) avec ses variantes PBE [60] et l'approximation de la densité locale (LDA)[56] pour l'énergie d'échange et

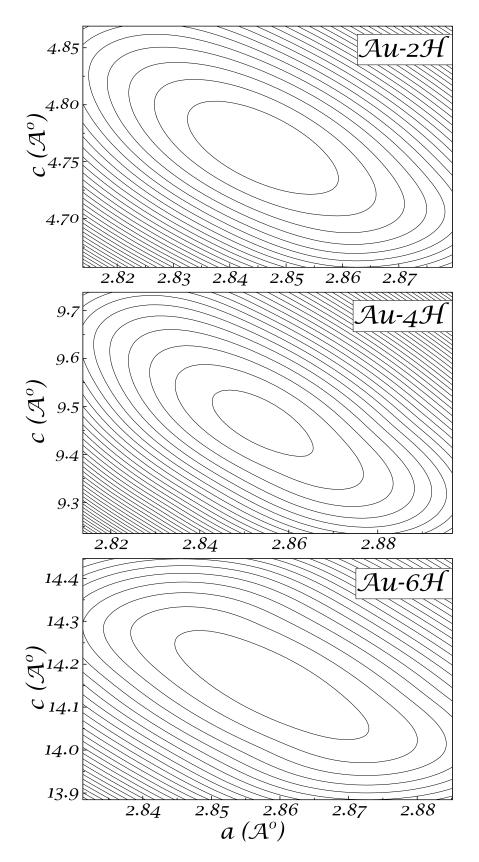


Figure 3.18: Lignes isoénergétiques des énergies totales E(c,a) par paire cation-anion des polytypes 2H, 4H et 6H de L'Or.

de corrélation dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La LDA a été utilisée seulement pour les calculs d'énergie totale et la GGA pour l'énergie totale, mais aussi pour les calculs mécaniques et dynamiques.

Une énergie de coupure de 60 Ry a été prise pour les ondes planes et une énergie de coupure de 720 Ry a été incluse pour la densité de charge.

La zone de Brillouin a été échantillonnée avec un nombre élevé de points en utilisant une grille de MonkhorstPack [66] : $16 \times 16 \times 16$ (fcc), $16 \times 16 \times 12$ (2H), $16 \times 16 \times 8$ (4H) et $16 \times 16 \times 4$ (6H). Les calculs de phonons ont été effectués en utilisant la théorie de perturbation fonctionnelle de densité (DFPT) [62]. avec une grille de MonkhorstPack [66] de $6 \times 6 \times 3$.

Les positions atomiques sont complètement relaxées avec une tolérance de $10^3 eV/\text{Å}$. la convergence de l'énergie totale auto-cohérente est de $10^5 eV/cellule$.

3.2.3 Propriétés structurales

Afin de déterminer les géométries d'équilibre, nous avons suivi la même procédure que celle employée pour le composé MgTe (voir le paragraphe 3.1.2), l'énergie totale E = E(a, c) calculée sur une grille régulière (a, c) est représentée sur les figures 3.18.

La figure 3.19 montre la variation du paramètre de maille a et celle du rapport c/a par rapport au pourcentage d'hexagonalité h. Il est évident que L'Or montre une faible dépendance du paramètre de réseau a et du rapport de réseau c/a par rapport à l'hexagonalité. Nos résultats (GGA) concernant le paramètre de maille a=2.92Å, et du paramètre c=4.89Å sont presque identiques aux valeurs mesurées expérimentalement pour la phase wurtzite de l'Or (a=2.90Å, c=4.88Å) [117].

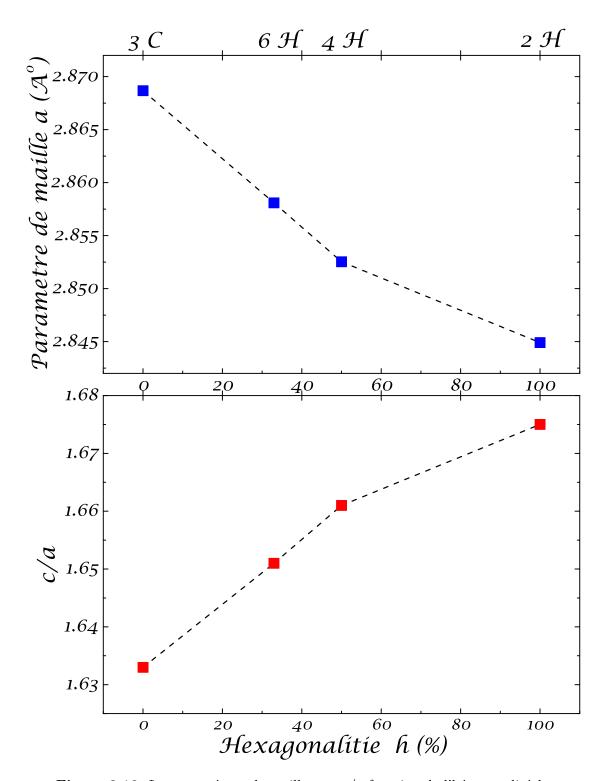


Figure 3.19: Les paramètres de maille a et c/a fonction de l'héxagonalité h

Tableau 3.10: Paramètres d'équilibre structuraux obtenus par l'approche LDA (a, c/a), modules de rigidité (B), énergie de cohésion ΔE (par rapport au polytype 3C (fixé à zéro)) des polytypes 3C, 6H, 4H et 2H de l'Or. Les valeurs entre parenthèses sont données pour l'approche de la GGA. Le paramètre de réseau cubique (3C) a été recalculé $a = a_0/\sqrt{2}$ et $c = a_0/\sqrt{3}$

$\overline{Polytype}$	a	c/a	B	B'	ΔE
	(\mathring{A})		(GPa)	(meV)	
3C	2.868(2.942)	1.633(1.633)	200.0	4.01	0
Expt^a	2.87				
6H	2.858(2.932)	1.651(1.650)	197.6	4.05	+1.43
4H	2.852(2.926)	1.661(1.660)	197.2	3.94	+2.21
2H	2.845(2.918)	1.675(1.675)	196.9	4.05	+4.39
Expt^b	2.9	1.683			

^a Référence [118] ^b Référence [117]

3.2.4 Stabilité énergétique

Les courbes de l'énergie de cohésion fonction du volume pour les polytypes 3C, 2H, 4H et 6H de l'Or sont montrées dans la Fig.3.20. La phase fcc (3C) est trouvée comme étant l'état fondamental de l'Or (car ayant l'énergie la plus basse), cette dernière est suivie par la phase 6H, puis par les polytypes 4H et 2H. La séquence statique de l'énergie de stabilité de l'Or est donc comme suit : E(3C) > E(6H) > E(4H) > E(2H).

La différence d'énergie entre les phases fcc et 6H est de l'ordre de $\sim 1.4 meV$, entre les phases fcc et 4H on trouve une valeur de $\sim 2.2 meV$, et entre les phases fcc et 2H on trouve $\sim 4.4 meV$ (voir le tableau 3.19). Ces résultats sont conformes aux observations expérimentales sauf pour la phase 6H qui n'a pas été observée expérimentalement. Les faibles différences d'énergie calculées pour les polytypes 2H, 4H et 6H de l'Or ainsi que les valeurs négatives des énergies de cohésion correspondantes suggèrent leurs stabilités thermodynamiques.

Grâce aux calculs que nous avons entrepris, nous avons non seulement réussit à reproduire théoriquement la stabilité des phases 2H et 4H de l'Or observée expérimentalement, mais nous avons également découvert une nouvelle phase hexagonale 6H stable thermodynamiquement.

Rappelons que dans des conditions ambiantes, l'Or dans sa forme massive présente une structure cubique fcc. Un fait nouveau, Fan et al.[15] ont synthétisé avec succès des nanorubans d'Or dans le polytype hexagonal 4H. Huang et al.[14] ont eux aussi rapporté la synthèse de feuilles carrées de type hcp (2H), et plus récemment, Jany et al.[117] ont créé une Nanostructure stable 3D hcp de l'Or.

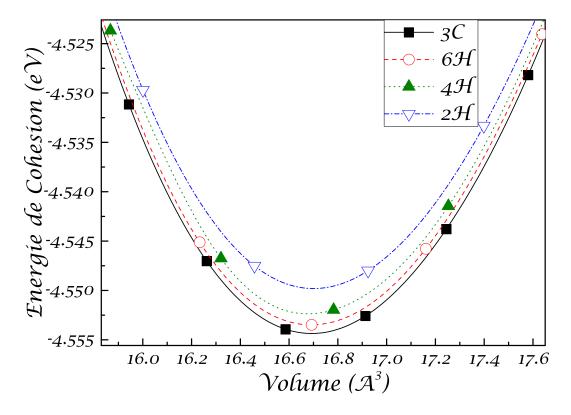


Figure 3.20: L'énergie de cohésion fonction du volume.

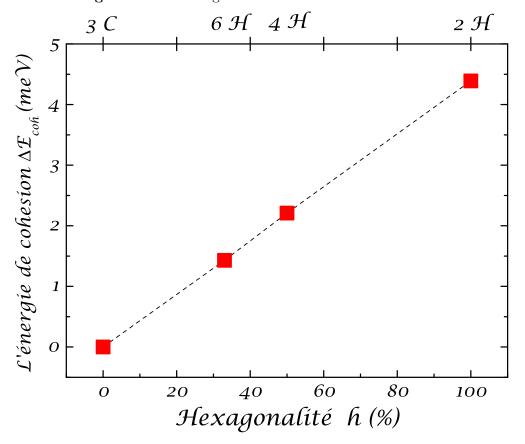


Figure 3.21: L'énergie de cohésion $\Delta Ecoh(meV)$ fonction de l'hexagonalité h

3.2.5 Propriétés thermodynamique (Modèle d'Ising)

En utilisant le modèle axial d'Ising (ANNNI) [38], nous calculons les paramètres d'interaction J_1 , J_2 et J_3 (Tableau 3.11).

Comme trouvé précédemment dans le paragraphe 3.1.5, les phases hexagonales et cubiques sont plus corrélées avec le signe de J_1 et son amplitude, en effet, la valeur positive de J_1 favorise la phase cubique (3C), alors que sa valeur négative favorise la structure hexagonale, de plus sa faible valeur ($J_1 \sim 2.7$ meV) favorise le polytypisme.

En général, la valeur positive faible de J_1 nous confirme le caractère prononcé du polytypisme présent dans l'Or et suggère que la phase cubique (3C) est la plus stable.

De plus, des informations complémentaires peuvent être extraites du modèle ANNNI sur les défauts bidimensionnels du cristal cubique, comme les défauts d'empilement. Les plus intéressantes sont les énergies de formation de défauts d'empilement, comme l'énergie de défaut d'empilement intrinsèque (γ_{ISF}), l'énergie de défaut d'empilement extrinsèque (γ_{ESF}) et l'énergie de défaut d'empilement double (γ_{TSF}). Les énergies de défaut d'empilement calculées le long de la direction [111] sont énumérées dans le tableau 3.11.

L'énergie de défaut d'empilement intrinsèque calculée (γ_{ISF} 19.8 mJ/m^2) est proche des résultats de Wang et al. (24 mJ/m^2) [16]. Les énergies de défaut estimées sont toutes positives, ce qui confirme le fait que les polytypes hexagonaux massifs ne sont pas observés dans les conditions ambiantes.

Plus important encore, l'énergie de l'empilement intrinsèque de l'Or est plus faible que celle des métaux nobles de type cubique tels que le Rh ($\sim 320~mJ/m^2$) [119], et l'Ir ($\sim 499~mJ/m^2$)[119], ce qui indique que la probabilité de générer des défauts d'empilements dans l'Or est plus importante que pour les éléments Rh et Ir, d'où la possibilité de synthèse des phases hexagonales de type 2H et 4H de l'Or.

Tableau 3.11: Paramètre d'interaction J_i (en meV par paire cation-anion) du modele d'Ising ANNNI de L'Or

J_1	J_2	J_3	E_{ISF}	E_{SF}	E_{TSF}	
2.68	-0.093	-0.40	19.8	15.3	5.83	

3.2.6 Propriétés Mécaniques

Les constantes élastiques fournissent des informations sur les propriétés mécaniques et la stabilité des matériaux. Pour sonder la stabilité mécanique des phases 3C, 2H et 4H de l'Or, nous avons calculé les constantes élastiques indépendantes Cij données dans le tableau 3.12. Nous avons trouvé que les Cij satisfont aux critères de stabilité de Born-Huang [99] (paragaraphe 3.1.6), suggérant la stabilité mécanique des polytypes 2H, 4H et 6H de l'Or.

Tableau 3.12: Constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa) pour les polytypes de l'Or 3C, 6H, 4H et 2H.

C_{ij} (GPa)	3C	6H	4H	2H
C_{11}	220.59	268.26	272.70	286.07
C_{12}	189.41	179.22	180.10	176.9
C_{13}		159.20	156.76	149.31
C_{33}		259.34	259.13	264.76
C_{44}	40.20	23.8	23.12	26.11
C_{66}		44.52	46.29	54.58

3.2.7 Propriétés dynamiques

La stabilité mécanique ou thermodynamique montre exclusivement la stabilité locale de la phase cristalline, alors que les propriétés dynamiques (via le calcul des courbes de dispersion des phonons) donnent un message décisif sur la stabilité globale de phase cristalline d'un matériau. La figure 3.22 montre les courbes de dispersion de phonons des polytypes 2H, 4H et 6H de l'Or.

L'absence des fréquences imaginaires dans toute la zone de Brilloun, montre un résultat inattendu : les phases hexagonales 2H, 4H et 6H de l'Or sont dynamiquement stables.

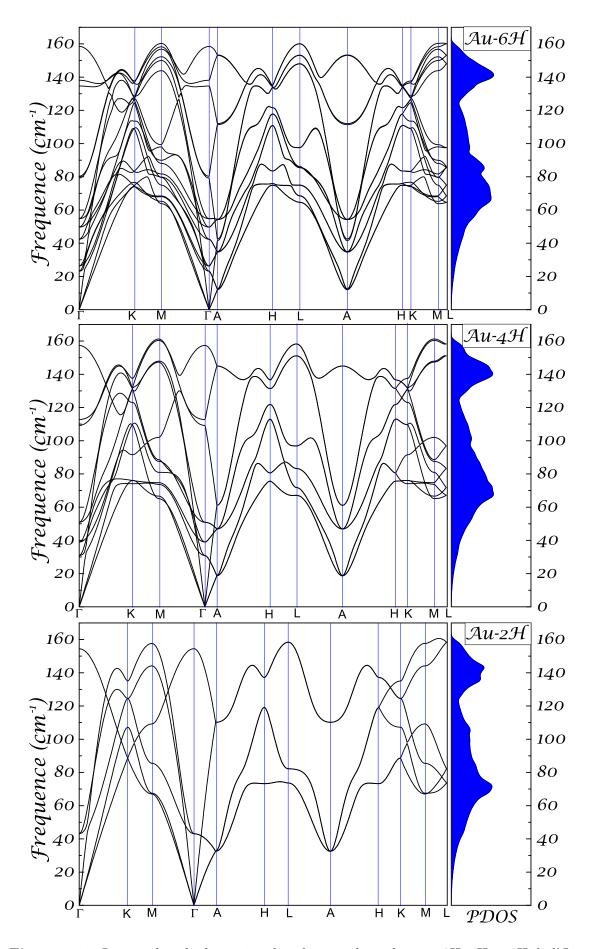


Figure 3.22: Les courbes de dispersion des phonons des polytypes 2H, 4H et 6H de l'Or.

3.3 Etude comparative entre le MnAs et le CrAs : Etude magnétique fonction du polytypisme

3.3.1 Présentation et intérêt des composés

Un nouveau domaine de l'électronique connu sous le nom de spintronic, qui manipule les spins des électrons, ainsi que leurs charges, a suscité recemment une attention remarquable [120; 121] en raison de son utilisation potentielle dans le développement de dispositifs électroniques avancés ayant de nouvelles propriétés.

La spintronic devrait dépasser les limites de la microélectronique conventionnelle pour améliorer fondamentalement les dispositifs de mémoire et le traitement de l'information. Les matériaux ferromagnétiques demi-métalliques (HMFs), qui fournissent une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi, sont les composés les plus convoités. Le comportement des HMFs a d'abord été prédit par de Groot et al. [122] en 1983, sur la base des calculs du premier principe pour les alliages Heusler de type C1b comme le NIMnSb et le PtMnSb.

Parmi les composés ferromagnétiques demi-métalliques les plus prometteurs on trouve le MnAs et le CrAs. Ces matériaux appartenant à la grande famille des métaux de transition pnictides avec une formule générale TMX (TM= métal de transition, X=P,As,Sb) cristallisent soit dans une structure de type NiAs hexagonale soit dans une phase orthorhombique de type MnP. Dans les conditions ambiantes, le MnAs cristallise dans une structure hexagonale de type NiAs, alors que le CrAs adopte la phase de type MnP.

De plus, le MnAs, et le CrAs dans les structures zinc-blende (ZB) et Wurtzite (WZ) sont fortement recherchés en raison de leur compatibilité avec la technologie actuelle des semiconducteurs III-V ou II-VI.

Un travail original conduit par Akinaga et al. [17] a permis de synthétiser des couches minces de CrAs de type ZB sur des substrats de GaAs par epitaxy à jets moléculaire à basse température (LT-MBE), un comportement ferromagnétique a été trouvé avec un Tc supérieur à 400K. Comme continuité de ce travail, Bi et al. [18] ont utilisé la méthode LT-MBE pour fabriquer des couches minces de CrAs pur de type ZB et d'autres couches minces de CrAs non pures de type ZB contenant des structures autres que la structure ZB sur sa surface, ces couches ont dévoilé un comportement ferromagnétique à température ambiante. Récemment, la croissance des couches minces de MnAs de type ZB sur substrats de GaAs [19] et de InP [123] par MBE a été réalisée.

Un intérêt croissant pour les nanofils semi-conducteurs (NWs) se développe grâce à leurs applications potentielles telles que les transistors, les lasers, les cellules solaires, ainsi que pour la recherche fondamentale. Des études récentes démontrent que contrai-

rement à la forme massive des III-V qui adoptent la phase cubique zinc-blende, les III-V NWs peuvent adopter la phase hexagonale wurtzite [83]. Outre les structures cristallines 3C et 2H, les polytypes 4H ont été également révélés pour les composés InAs, InSb et GaP III-V [80; 124].

Alors que des efforts théoriques ont été réalisés pour étudier des structures électroniques des polytypes III-V [83], et polytypes II-VI [84], nous savons peu de choses sur les propriétés magnétiques des polytypes 3C, 4H, 6H et 2H des composés MnAs et CrAs. Ces polytypes hexagonaux avec des proportions variables d'empilage hexagonal et cubique, offrent une chance attrayante d'étudier le comportement des propriétés magnétiques des composés CrAs et MnAs en relation avec le polytypisme.

3.3.2 Méthode de calcul

Nous avons utilisé la méthode du pseudopotentielle implémentée dans le code Quantum Espresso [90] avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) [125]. Les effets relativistes, y compris le couplage spin-orbite, ont été entièrement inclus dans les calculs actuels en utilisant le système d'ondes augmentées par projecteur (PAW) [59].

Une énergie de coupure de 75 Ry a été prise pour les fonctions d'onde planes et une énergie de coupure de 700 Ry a été incluse pour la densité de charge.

La zone de Brillouin a été échantillonnée avec un nombre de points en utilisant une grille de MonkhorstPack [66] $8 \times 8 \times 8$ (fcc), $8 \times 8 \times 6$ (2H), $8 \times 8 \times 4$ (4H) et $8 \times 8 \times 2$ (6H). Les positions atomiques ont été complètement relaxées avec une tolérance de $10^3 eV/\text{Å}$. Finalement nous avons pris en considération seulement les états ferromagnétiques.

3.3.3 Propriétés structurales

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 fonction du volume. Les énergies totales calculées pour différents volumes sont ajustées à l'équation d'état de Murnaghan's [91], pour déterminer le paramètre de maille d'équilibre et le module de compressibilité.

Le minimum de l'énergie totale E = E(a,c) (figure 3.23) est dérivé de la géométrie d'équilibre. Les résultats des optimisations structurales pour les polytypes du CrAs et du MnAs sont donnés dans le tableau 3.13. Les polytypes sont classés fonction de leur hexagonalité, définie par le rapport du nombre de bicouches hexagonales au nombre total de bicouches par unité de cellule (par exemple Figure 3.1).

Tableau 3.13: Paramètres d'équilibre structuraux de l'approche LDA du CrAs et du MnAs (a, c/a), modules de rigidité (B), Énergie de cohésion ΔE (par rapport au polytype 3C (fixé à zéro)) des polytypes 3C, 6H, 4H et 2H de l'Or. Le paramètre de réseau cubique (3C)a été recalculé $a = a_0/\sqrt{2}$ et $c = a_0/\sqrt{3}$

	Polytype	a (Å)	c/a	B (GPa)	$\Delta E \; (meV)$
CrAs $Expt^{a}$	3C	3.999 4.06	1.633	65.2	0
**************************************	6H	4.003	1.632	67.7	5.96
	4H	3.999	1.633	69.7	0.48
	2H	4.000	1.630	68.8	2.03
$\begin{array}{c} \text{MnAs} \\ Expt^b \end{array}$	3C	4.018 4.29	1.633	43.6	0
•	6H	4.015	1.598	56.5	6.2
	4H	4.14	1.600	49.7	7.81
	2H	4.040	1.592	51.3	4.66

^a Référence [126]
^b Référence [127]

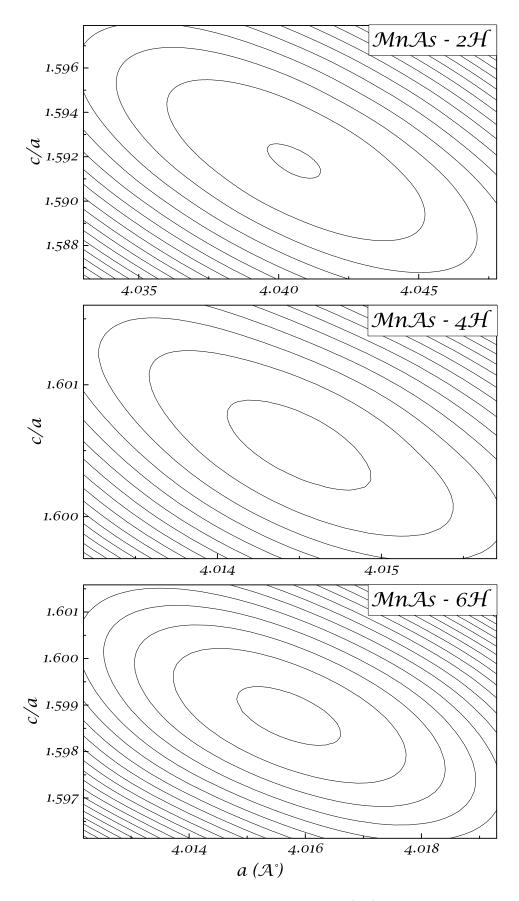


Figure 3.23: Lignes isoénergétiques des énergies totales E(c,a) par paire cation-anion des polytypes 2H, 4H et 6H du composé MnAs.

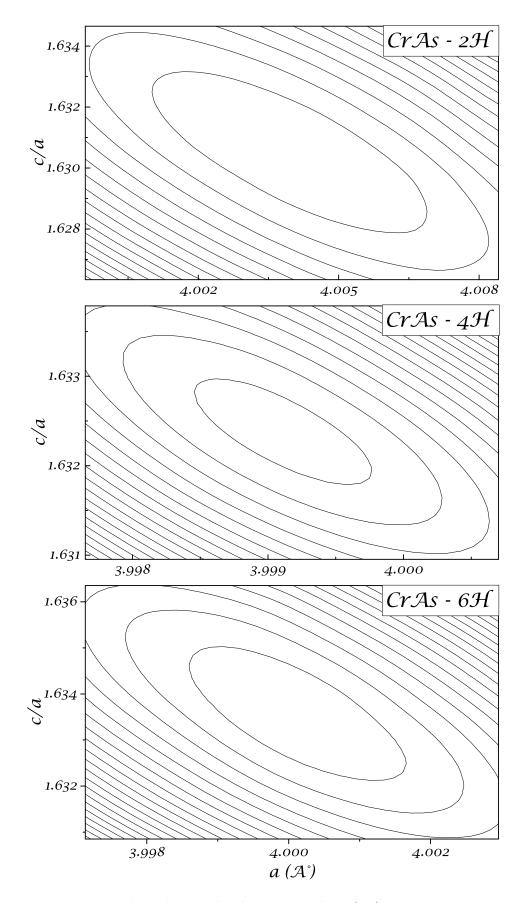


Figure 3.24: Lignes isoénergétiques des énergies totales E(c,a) par paire cation-anion des polytypes 2H, 4H et 6H du composé CrAs.

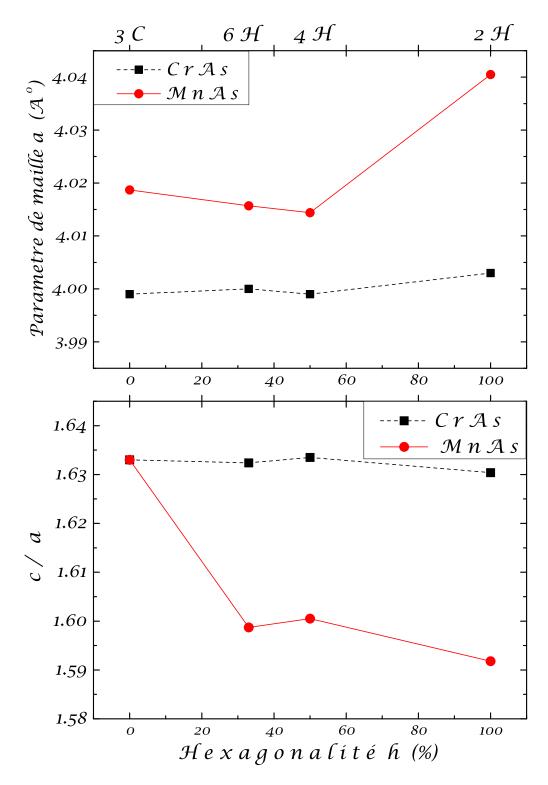


Figure 3.25: Paramètres de maille a et le rapport c/a fonction de l'héxagonalité h.

Le paramètre de réseau calculé du composé CrAs de type 3C (5.655 Å) est proche de la valeur calculée de 5.66 Å [128], et celui estimé ($\sim 5.75 \text{ Å}$) expérimentalement par l'absorption des rayons X (EXAFS) [126].

Pour le MnAs, la constante de réseau ZB calculée de 5.682 Å est en accord avec la valeur de 5.68 Å trouvée avec la méthode FP-LAPW[129]. Cependant, nous notons un écart relatif important de 7% en comparaison avec la mesure expérimentale ($a \sim 06.07$ Å) [127]. Si l'on prend en compte le paramètre de réseau du composé InP de type 3C ($a \sim 5.87$ Å), cet écart serait dû au grand mismatch du réseau entre les couches minces du MnAs (3C) et du substrat InP utilisé dans les mesures de diffraction des rayons X [127] .

La figure 3.25 montre la variation du paramètre de réseau a et du rapport de réseau c/a par rapport au pourcentage d'hexagonalité h du polytype. Il est évident que les polytypes CrAs présentent une faible dépendance du paramètre de réseau a et du rapport c/a par rapport à l'hexagonalité h; tandis que pour les polytypes du MnAs, le calcul révèle une diminution presque linéaire de la constante de réseau a à travers les polytypes 3C, 6H et 4H , puis une augmentation pour le polytype 2H. De plus, le rapport c/a pour les MnAs montre une dépendance marquée fonction de l'hexagonalité h.

3.3.4 Propriétés électroniques

3.3.4.a Moments magnétiques

La figure 3.26 montre la variation des moments de spin totaux, les moments magnétiques locaux des atomes de métaux de transition Cr et Mn, et les moments magnétiques de la région interstitielle par rapport à l'hexagonalité des éléments MnAs et CrAs.

Les moments de spin totaux des CrAs (tableau 3.15) montrent une quasi-indépendance par rapport à l'hexagonalité h; tandis que les moments magnétiques de Cr et ceux de la région interstitielle montrent une dépendance mineure par rapport à l'hexagonalité h.

De manière intéressante, les moments de spin totaux calculés de CrAs $(3\mu B)$ pour tous les polytypes suggèrent que les moments de spin induits sont fortement indépendants de la structure cristalline que le CrAs peut adopter.

Les moments de spin totaux calculés du composé CrAs dans sa phase cubique (ZB-3C) sont proches de la valeur calculée de $2.946\mu B$ [130]. La faible différence entre nos moments magnétiques totaux calculés et ceux de la Réf. [130] serait attribuée à l'approche de la densité locale (LDA) utilisée dans ce calcul. En fait, la GGA utilisée dans le présent travail est supposée être plus précise que l'approximation LDA pour les systèmes magnétiques.

De plus, le moment de spin total calculé du composé CrAs dans sa phase cubique (ZB-3C) correspond parfaitement au résultat théorique obtenus par Pask et al. (LAPW / GGA) [131], et à la mesure expérimentale de $3.00\mu B$ [17].

Il est intéressant de noter que les valeurs fixes calculées des moments de spin totaux des polytypes 3C, 4H, 6H et 2H de CrAs sont en accord avec les résultats expérimentaux [18], le composé CrAs dans sa phase cubique (ZB-3C) reste ferromagnétique même lorsqu'il est partiellement déformé en une phase différente de celle de la phase ZB.

De plus nous avons trouvé que le composé CrAs est ferromagnétique demi métallique, vu que les moments de spin totaux de ses polytypes sont entiers. Les moments de spin totaux induits proviennent principalement des atomes de Cr, tandis que les atomes As fournissent un moment magnétique négatif faible ($-0.20\mu B$). Les moments magnétiques non négligeables restants sont principalement localisés dans la région interstitielle (13% des moments de spin totaux).

Comparé au CrAs, le MnAs (tableau 3.14) révèle une forte variation relative des moments de spin totaux et des moments magnétiques locaux du Mn fonction de l'hexagonalité h (figure 3.26). Les moments de spin magnétique totaux et locaux diminuent en allant du polytype 3C au polytype 6H, puis augmentent linéairement en allant du polytype 6H vers le polytype 2H. Les résultats obtenus suggèrent que contrairement au CrAs, le ferromagnétisme dans le MnAs est affecté par la structure cristalline adoptée.

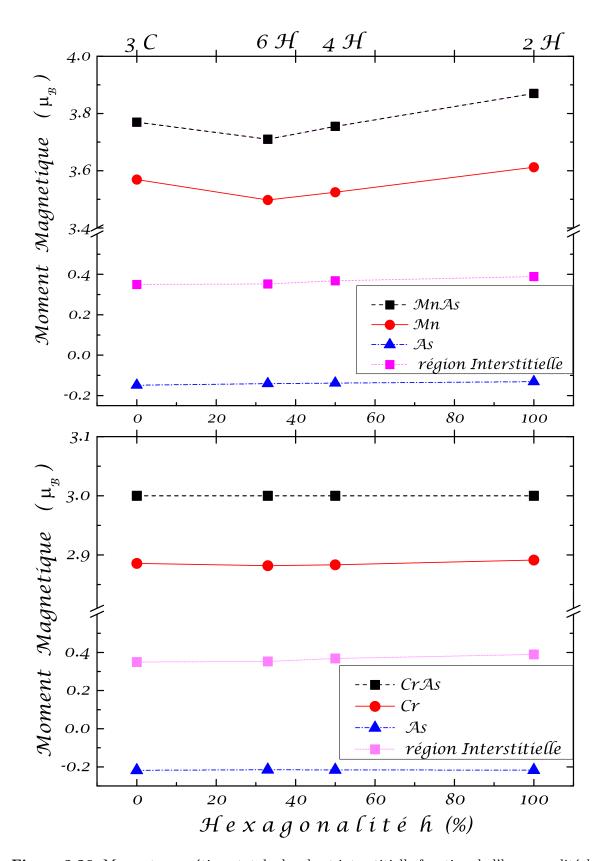


Figure 3.26: Moment magnétique totale, locale et interstitielle fonction de l'hexagonalité h.

Les moments de spin induits pour les polytypes MnAs proviennent principalement des atomes de Mn; tandis que les atomes de As fournissent des moments négatifs faibles mais non négligeables (c'est-à-dire que le Mn et l'As sont couplés antiferromagnétiquement).

Le moment de spin total calculé du composé MnAs de type 3C ($\sim 3.8 \mu B$) est en bon accord avec les valeurs théoriques notamment avec celui de la référence [132] $\sim 3.75 \mu B$. En ce qui concerne les travaux expérimentaux, les moments de spin totaux du composé MnAs de type 3C sont confus. Les valeurs mesurées varient considérablement $1.71 \mu B$ [123], $2.85 \mu B$ [19], $5.14 - 6.28 \mu B$ [133] et $3.4 - 4 \mu B$ [134; 135] (voir tableau 3.14).

Il est clair que les moments de spin totaux du MnAs de type 3C sont très sensibles aux paramètres et aux approximations utilisées dans les calculs.

Tableau 3.14: Les valeurs des moments magnétiques totaux, partiels et interstitiels des polytypes 3C, 6H, 4H et 2H du MnAs

Polytypes	$Moments \ Magn\'etiques \ (\mu_B)$							
	Totale	Mn	As	Interstitiel				
3C	3.77	3.75	-0.15	0.35				
Theor	$3.75\ ^a,\ 3.93\ ^b$							
Theor	$4\ ^{c\ ,d},\ 3.87\ ^{e}$							
Expt	$3.4 - 4^{f}$							
6H	3.71	3.49	-0.14	0.352				
4H	3.75	3.52	-0.13	0.368				
2H	3.387	3.61	-0.13	0.389				
^a Référence [132]				^d Référence [136]				
b Référence [137]				e Référence [138]				
c Référence [131]				f Référence [134; 135]				

Tableau 3.15: Les valeurs des moments magnétiques totaux, partiels et interstitiels des polytypes 3C, 6H, 4H et 2H du CrAs

Polytypes	$Moments \ Magn\'etiques \ (\mu_B)$				
	Totale	Cr	As	Interstitiel	
3C	3	2.885	-0.217	0.331	
Theor	3^a				
Expt	3^{b}				
6H	3	2.881	-0.215	0.333	
4H	3	2.883	-0.216	0.332	
2H	3	2.891	-0.217	0.325	
a Dáfáranga [121]				b Páfáranga [17]	

^a Référence [131]

^b Référence [17]

3.3.4.b Structure de bande

Dans ce qui suit nous allons présenter les structures de bandes électronique des composés ferromagnétiques CrAs et MnAs pour tous les polytypes (3C, 2H, 4H et 6H).

Les structures de bandes des états de spin majoritaires (spin up) et minoritaires (spin down) des phases zinc blende 3C des deux matériaux ferromagnétiques le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin (X, Γ, L) , sont représentées sur les figures 3.27 et 3.28. On remarque que le composé CrAs présente un caractère demi métallique, la structure de bandes des spins majoritaires (spin up) présente un caractère métallique, et celle des spin minoritaires (spin down) présente partous un caractère semiconducteur, tandis que le composé MnAs présente un caractère métallique, et cela est dû au chevauchement du niveau de Fermi sur les bandes de conductions.

Les structures de bandes des états de spin majoritaire (spin up) et minoritaires (spin down) des phases hexagonales 2H, 4H et 6H des deux matériaux ferromagnétiques le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin (A, Γ, M) , sont représentées sur les figures 3.27 et 3.28.

Les moments non entiers trouvés pour les polytypes du composé MnAs confirment le caractère ferromagnétique métallique de ces éléments, tandis que les moments entiers trouvés pour les polytypes du CrAs confirment leurs caractère demi-métallique.

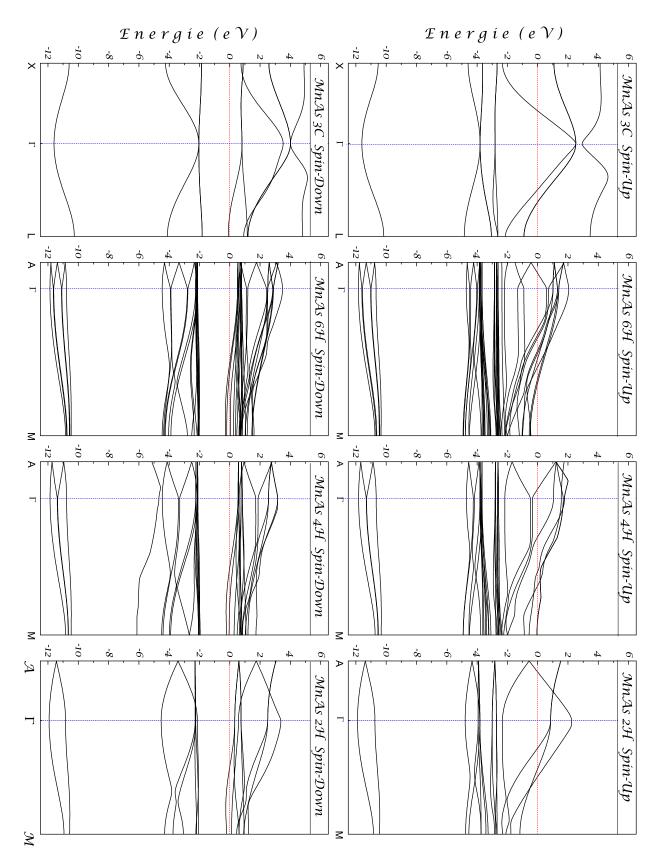


Figure 3.27: Les structures de bande de la phase 3C et des polytypes 2H, 4H et 6H du composé MnAs.

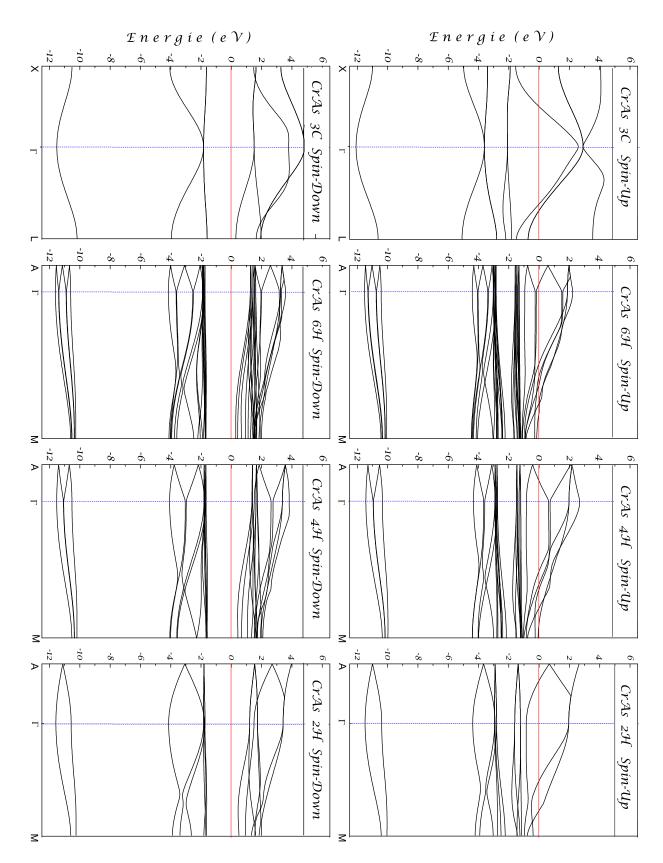


Figure 3.28: Les structures de bande de la phase 3C et des polytypes 2H, 4H et 6H du composé CrAs.

3.3.4.c Densité d'état

Les figures 3.31 et 3.30 montrent respectivement la densité totale d'états (TDOS) du CrAs et du MnAs pour les quatre différents polytypes (3C, 6H, 4H et 2H). Le gap demi-métallique E_{HM} représente le minimum entre E_1 (le haut de la bande valence des spins minoritaires comparé à l'énergie de Fermi) et E_2 (le bas de la bandes de conduction des spins minoritaires comparé à l'énergie de Fermi) : $E_{HM} = min\{E_1, E_2\}$, les valeurs E_{HM} trouvées pour les polytypes du CrAs sont de 1.45eV (3C), 1.50eV (6H), 1.46eV (4H) et 1.53eV (2H).

Les gaps demi métalliques ne sont pas affectés par le polytypisme. De plus, ces gap non nuls confirment le comportement ferromagnétique demi métallique de tous les polytypes de CrAs. Comme prévu, le MnAs n'est pas un demi-métal pour tous les polytypes, puisque l'énergie de Fermi dans les bandes majoritaires et minoritaires est situé dans la bande de conduction.

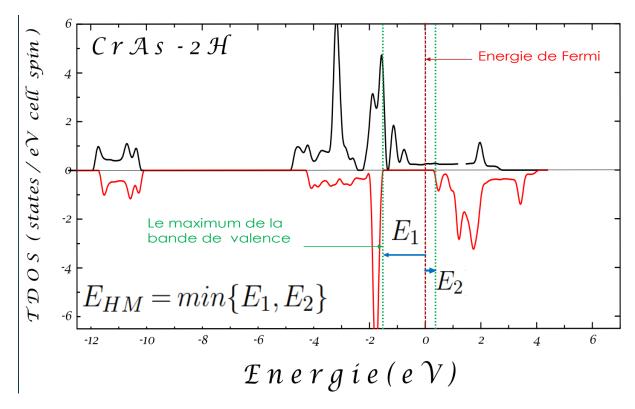


Figure 3.29: Le gap demi-métallique de la phase 2H du composé CrAs.

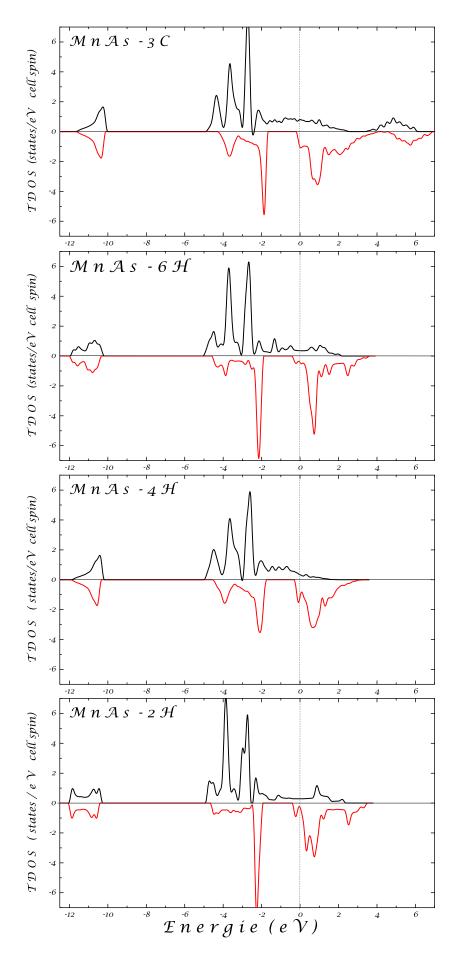


Figure 3.30: Densité d'états totale de la phase 3C et des polytypes 2H, 4H et 6H du composé MnAs.

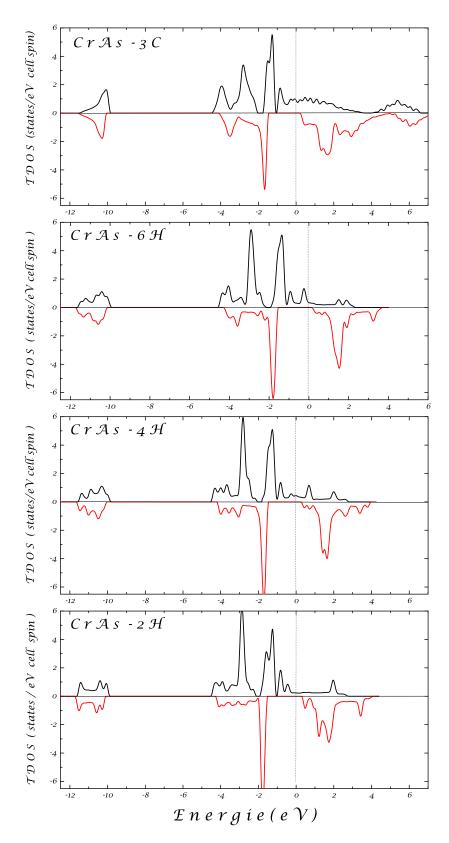


Figure 3.31: Densité d'états totale de la phase 3C et des polytypes 2H, 4H et 6H du composé CrAs.

Conclusion Générale



e travail de thèse que nous avons mené porte sur trois études distinctes qui explorent l'influence du polytypisme sur la structure électronique des matériaux. Les résultats obtenus se résument en ce qui suit :

La première étude (Étude structurale, mécanique, dynamique et électronique du MgTe en fonction du polytypisme)

Le MgTe est un candidat potentiel pour une étude du polytypisme vu qu'il cristallise dans deux structures Zinc blende et Wurtzite, et que les énergies correspondantes à ces deux structures sont trés proches, ce qui laisse prévoir un polytypisme prononcé.

A partir de l'étude des propriétés structurales, électronique, mécanique et dynamique des polytypes cubique (3C) et wurtzite (2H, 4H et 6H) du composé MgTe, nous avons obtenu les résultats suivants :

- L'étude sur la stabilité de la phase énergétique montre des résultats plutôt inattendus. Le MgTe montre une forte tendance au polytypisme, car il a été constaté que les polytypes wurtzite 4H et 6H et la phase cubique 3C entrent en compétition avec la wurtzite 2H pour la stabilité de l'état fondamental.
- La différence d'énergie totale entre l'état fondamental 2H et la phase supérieure 3C est trouvée extrêmement faible ($\sim 1.7 meV$).
- Le modèle d'Ising (ANNNI) clarifie la forte dépendance au polytypisme du MgTe et cela par le calcul des énergies d'interaction des bicouches des plus proches voisins J_1 , J_2 et J_3 . En effet, la valeur négative trouvée de J_1 pour le MgTe permet au polytype wurtzite 2H d'être la phase la plus stable parmi les autre polytypes, tandis que la faible valeur de J_1 procure une forte dépendance au polytypisme.
- L'étude des propriétés mécanique a révélé que les constantes élastiques (Cij) satisfont les critères de stabilité mécaniques dévoilant aussi que tous les polytypes du MgTe sont mécaniquement stables.
- Le module de compressibilité (B), le module d'Young (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson (ν) du MgTe montrent une insensibilité par rapport à l'héxagonalité.
- Le calcul des structures de bandes des polytypes 3C, 6H, 4H et 2H montrent

une similarité importante, une bande interdite directe $(\Gamma \to \Gamma)$, ce qui montre que le caractère direct de ces bandes interdites n'est pas affecté par rapport au changement de phases des polytypes. Les valeurs des bandes interdites du 3C et 2H sont en bon accord avec la théorie et les travaux expérimentaux.

- L'inclusion de l'interaction spin orbite Δ_{SO} dans les polytypes induit un éclatement dans le maximum de la bande de valence au centre de la zone de Brillouin, les écarts Δ_{SO} calculés sont en bon accord avec les résultats théoriques . L'écart Δ_{SO} est trouvé insensible au polytypisme.
- La stabilité dynamique des polytypes 2H et 3C a été confirmée par les courbes de dispersions des phonons, la stabilité dynamique des polytypes 4H et 6H est un résultat inattendu.

La deuxième étude (La stabilisation de phase de l'Or) :

L'Or, ce matériau noble qui était connu par sa phase la plus stable cubique, a récemment reçu un intérêt important, vu qu'il a été synthétisé dans la structure hexagonale wurtzite 2H [15].

A partir de l'étude des propriétés structurales, mécanique et dynamique des polytypes cubique (3C) et wurtzite (2H, 4H et 6H) de l'Or, nous avons obtenu les résultats suivants :

- L'étude structurale de l'Or nous a permis de trouver que la phase cubique 3C est la phase la plus stable et suivie par les polytypes 6H, 4H puis 2H.
- Les faibles énergies de défaut d'empilement intrinsèque et extrinsèque calculées pour l'Or dans sa phase cubique 3C comparées aux métaux communs (Rh et Ir) indiquent la possibilité de synthétiser des polytypes hexagonaux (2H, 4H et 6H) et confirment la croissance expérimentale des phases hexagonales 2H et 4H de l'Or (Au).
- Remarquablement, nos calculs réussissent à trouver les phases hcp 2H et 4H de l'Or observées expérimentalement; en outre, nous avons découvert une nouvelle phase thermodynamique stable 6H hexagonale de l'Or.
- L'utilisation du modèle d'Ising nous a permis de confirmer que la phase 3C est la plus stable et cela grâce au paramètre J_1 (paramètre d'interaction entre deux bicouches) qui a été trouvé positif, de plus la faible valeur de J_1 favorise la tendance prononcée de l'Or au polytypisme.
- Les énergies des défauts estimées sont toutes positives ce qui explique que les polytypes hexagonaux massifs ne sont pas observés expérimentalement dans les conditions ambiantes.
- L'étude des propriétés mécanique a révélé que les constantes élastiques (Cij) satisfont aux critères de stabilité mécaniques ce qui induit que tous les polytypes de l'Or sont mécaniquement stables.

• En outre la stabilité dynamique des polytypes 2H, 3C, 4H et 6H a été confirmée par les courbes de dispersions des phonons.

La troisième étude (La comparaison entre MnAs et CrAs : étude magnétique fonction du polytypisme).

Le principe de ce dernier volet est d'entreprendre une étude comparative entre deux matériaux le CrAs et le MnAs le but étant d'étudier leurs comportement en fonction du polytypisme.

Le MnAs et le CrAs sont des composés ferromagnétiques très prometteurs, malgré que leurs phases les plus stables ne sont ni la structure zinc blende ni la phase wurtzite, ces dernières sont fortement étudiées en raison de leur compatibilité avec la technologie actuelle des semiconducteurs III-V ou II-VI.

Récemment, ces deux matériaux ont été synthétisé dans les structures zinc blende et wurtzite en forme de nanomatériaux, ce qui a ouvert une grande opportunité pour des études du polytypisme pour le MnAs et le CrAs.

- Dans ce travail, nous avons effectué des calculs de densité fonctionnelle à spinpolarisés dans le but de connaître l'effet des polytypes 3C, 6H, 4H et 2H sur les paramètres structuraux et sur les propriétés magnétiques du CrAs et du MnAs.
- Pour les paramètres structuraux, nos résultats ont montré une faible dépendance des paramètres de réseau a et c par rapport à l'hexagonalité pour les polytypes du CrAs; tandis que pour le polytypes du MnAs, les paramètres de maille montrent une forte dépendance.
- Les études montrent que les différentes phases polytypiques présentent des comportements très différents vis-à-vis du ferromagnétisme.
- De manière intéressante, les moments de spin totaux calculés de CrAs $(3\mu B)$ pour tous les polytypes suggèrent que les moments de spin induits sont fortement indépendants de la structure cristalline que le CrAs peut adopter, tandis que le MnAs présente une dépendance relative des moments de spin par rapport à l'hexagonalité.
- Les moments de spin totaux calculés de 3C-CrAs $(3,00\mu B)$ correspondent parfaitement aux résultats LAPW / GGA, et avec les mesures expérimentales $(3,00\mu B)$.
- Les valeurs fixes calculées des moments de spin totaux des polytypes 3C, 4H, 6H et 2H du CrAs sont en accord avec les résultats expérimentaux, le CrAs reste ferromagnétique même lorsqu'il est partiellement déformé en une phase différente à celle du ZB.
- En outre le moment de spin total calculé de la phase 3C du MnAs ($\sim 3.8 \mu B$) est en bon accord avec les autres valeurs théoriques calculées.
- Pour le MnAs on trouve une forte variation relative des moments de spin totaux et des moments magnétiques locaux de Mn en fonction de l'hexagonalité, ces

- résultats suggèrent que contrairement au CrAs, le ferromagnétisme dans le MnAs est notamment affecté par la structure cristalline adoptée.
- Finalement, on constate que les gaps demi-métalliques des polytypes du CrAs ne sont pas affectés par le polytypisme.

Nous espérons que ce travail constituera un support de base et une modeste contribution à la recherche scientifique.

Bibliographie

- [1] Laetitia Vincent, Gilles Patriarche, Géraldine Hallais, Charles Renard, Cyrille Gardès, David Troadec, and Daniel Bouchier. Novel heterostructured ge nanowires based on polytype transformation. *Nano Letters*, 14(8):4828–4836, 2014. PMID: 24988041. 1
- [2] Y. Qiu, H. Bender, O. Richard, M.-S. Kim, E. Van Besien, I. Vos, M. de Potter de ten Broeck, D. Mocuta, and W. Vandervorst. Epitaxial diamond-hexagonal silicon nano-ribbon growth on (001) silicon. *Scientific Reports*, 5:12692 EP –, Aug 2015. Article. 1
- [3] Håkon Ikaros T. Hauge, Marcel A. Verheijen, Sonia Conesa-Boj, Tanja Etzelstorfer, Marc Watzinger, Dominik Kriegner, Ilaria Zardo, Claudia Fasolato, Francesco Capitani, Paolo Postorino, Sebastian Kölling, Ang Li, Simone Assali, Julian Stangl, and Erik P. A. M. Bakkers. Hexagonal silicon realized. *Nano Letters*, 15(9):5855–5860, 2015. PMID: 26230363. 1
- [4] Zachariasen William. *zpch*, volume 128U, chapter Ãoeber die Kristallstruktur des Magnesiumtellurids, page 417. 2018 1927. 1. 2, 47
- [5] Klemm W. and Wahl K. Notiz Über das magnesiumtellurid. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 266(6):289–292. 2, 47
- [6] Chin-Yu Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and Alex Zunger. Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors. Phys. Rev. B, 46:10086-10097, Oct 1992. 2, 47
- [7] P. E. Van Camp, V. E. Van Doren, and J. L. Martins. High-pressure phases of magnesium selenide and magnesium telluride. *Phys. Rev. B*, 55:775–779, Jan 1997. 50, 51
- [8] Chhanda Basu Chaudhuri, G. Pari, Abhijit Mookerjee, and A. K. Bhattacharyya. High-pressure studies of mgte using first-principle electronic-structure calculations. *Phys. Rev. B*, 60:11846–11847, Nov 1999.
- [9] Yingxiang Cai, Songtao Wu, Jie Yu, and Rui Xu. Structural stability and phasetransition mechanism of MgTe under pressure. *Phys. Rev. B*, 74:214112, Dec 2006.

- [10] S. Duman, S. Bağc 1, H. M. Tütüncü, and G. P. Srivastava. First-principles studies of ground-state and dynamical properties of mgs, mgse, and mgte in the rocksalt, zinc blende, wurtzite, and nickel arsenide phases. *Phys. Rev. B*, 73:205201, May 2006. 2, 47, 64, 71, 74, 77
- [11] Ji-Hui Yang, Shiyou Chen, Wan-Jian Yin, X. G. Gong, Aron Walsh, and Su-Huai Wei. Electronic structure and phase stability of mgte, znte, cdte, and their alloys in the b3, b4, and b8 structures. *Phys. Rev. B*, 79:245202, Jun 2009. 2, 47
- [12] J. M. Hartmann, J. Cibert, F. Kany, H. Mariette, M. Charleux, P. Alleysson, R. Langer, and G. Feuillet. Cdte/mgte heterostructures: Growth by atomic layer epitaxy and determination of mgte parameters. *Journal of Applied Physics*, 80(11):6257–6265, 1996. 2, 47, 64, 68
- [13] E. Dynowska, E. Janik, J. Bak-Misiuk, J. Domagała, T. Wojtowicz, and J. Kossut. Direct measurement of the lattice parameter of thick stable zinc-blende mgte layer. *Journal of Alloys and Compounds*, 286(1):276 278, 1999. 2, 47
- [14] Xiao Huang, Shaozhou Li, Yizhong Huang, Shixin Wu, Xiaozhu Zhou, Shuzhou Li, Chee Lip Gan, Freddy Boey, Chad A. Mirkin, and Hua Zhang. Synthesis of hexagonal close-packed gold nanostructures. *Nature Communications*, 2:292 EP –, Apr 2011. Article. 2, 78, 82
- [15] Zhanxi Fan, Michel Bosman, Xiao Huang, Ding Huang, Yi Yu, Khuong P. Ong, Yuriy A. Akimov, Lin Wu, Bing Li, Jumiati Wu, Ying Huang, Qing Liu, Ching Eng Png, Chee Lip Gan, Peidong Yang, and Hua Zhang. Stabilization of 4h hexagonal phase in gold nanoribbons. *Nature Communications*, 6:7684 EP –, Jul 2015. Article. 2, 78, 82, 105
- [16] Cheng Wang, Huiyuan Wang, Tianlong Huang, Xuena Xue, Feng Qiu, and Qichuan Jiang. Generalized-stacking-fault energy and twin-boundary energy of hexagonal close-packed au: A first-principles calculation. *Scientific Reports*, 5:10213 EP –, May 2015. Article. 2, 78, 84
- [17] Hiro Akinaga, Takashi Manago, and Masafumi Shirai. Material design of half-metallic zinc-blende cras and the synthesis by molecular-beam epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 39(11B) :L1118, 2000. 3, 87, 94, 97
- [18] J. F. Bi, J. H. Zhao, J. J. Deng, Y. H. Zheng, S. S. Li, X. G. Wu, and Q. J. Jia. Room-temperature ferromagnetism in zinc-blende and deformed cras thin films. *Applied Physics Letters*, 88(14):142509, 2006. 3, 87, 94
- [19] Tae Whan Kim, Hee Chang Jeon, Tae Won Kang, Ho Seong Lee, Jeong Yong Lee, and Sungho Jin. Microstructural and magnetic properties of zinc-blende mnas

- films with half metallic characteristics grown on gaas (100) substrates. Applied Physics Letters, 88(2):021915, 2006. 3, 87, 96
- [20] M.Jullien. Polytypisme, Ordre d'empilement et interstratification dans la Cookéite et les Phyllosilicates non micacés du métamorphisme Influence de la pression. Theses, Université de Rennes I, 1995. 6
- [21] David J. Smith, N. W. Jepps, and T. F. Page. Observations of silicon carbide by high resolution transmission electron microscopy. *Journal of Microscopy*, 114(1):1–18, 1978. 7
- [22] Lewis S. Ramsdell. Studies on silicon carbide. American Mineralogist, 32(64), 1947. 9
- [23] G. Häag. Some notes on MX2 layer lattices with close-packed X atoms. Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi,, 16B(1), 1943. 9
- [24] G. S. Zhdanov et Z. V. Minervina. Analysis of the crystal structure of sic v (51-layered packing). Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de URSS, 48(182), 1945.
- [25] G. S. Zhdanov et Z. V. Minervina. On the cristalline structure of sic vi and on the geometrical theory of silicon carbide structures. *Journal of Physics-USSR*, 10(422), 1946. 9
- [26] Linus Pauling. The Nature of the Chemical Bond, volume 3. Cornell university press edition. 10
- [27] Jagodzinski H. Eindimensionale fehlordnung in kristallen und ihr einfluss auf die röntgeninterferenzen. i. berechnung des fehlordnungsgrades aus den röntgenintensitäten. Acta Crystallographica, 2(4):201–207.
- [28] Jagodzinski H. Eindimensionale fehlordnung in kristallen und ihr einfluss auf die röntgeninterferenzen. ii. berechnung der fehlgeordneten dichtesten kugelpackungen mit wechselwirkungen der reichweite 3. Acta Crystallographica, 2(4):208–214.
- [29] Jagodzinski H. Eindimensionale fehlordnung in kristallen und ihr einfluss auf die röntgeninterferenzen. iii. vergleich der berechnungen mit experimentellen ergebnissen. Acta Crystallographica, 2(5):298–304. 10
- [30] C. Raffy, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. Properties of hexagonal polytypes of group-iv elements from first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 66:075201, Aug 2002. 10, 15

- [31] N.W. Jepps and T.F. Page. Polytypic transformations in silicon carbide. *Progress in Crystal Growth and Characterization*, 7(1):259 307, 1983. 13
- [32] D.Dompoint. Etude de la transition 3C-6H au sein de monocristaux de 3C-SiC approche par diffusion diffuse des rayons X. Theses, Université de Limoges, 2012. 13, 14
- [33] Smith David J., Jepps N. W., and Page T. F. Observations of silicon carbide by high resolution transmission electron microscopy. *Journal of Microscopy*, 114(1):1–18. 14
- [34] P. Käckell, B. Wenzien, and F. Bechstedt. Electronic properties of cubic and hexagonal sic polytypes from ab initio calculations. *Phys. Rev. B*, 50:10761– 10768, Oct 1994. 14, 56
- [35] Bechstedt F., Käckell P., Zywietz A., Karch K., Adolph B., Tenelsen K., and Furthmüller J. Polytypism and properties of silicon carbide. *physica status solidi* (b), 202(1):35–62. 14, 49
- [36] C Cheng, R J Needs, and V Heine. Inter-layer interactions and the origin of sic polytypes. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 21(6) :1049, 1988. 14, 56
- [37] Christian Panse, Dominik Kriegner, and Friedhelm Bechstedt. Polytypism of gaas, inp, inas, and insb: An ab initio study. *Phys. Rev. B*, 84:075217, Aug 2011. 15
- [38] J. von Boehm and Per Bak. Devil's stairs and the commensurate-commensurate transitions in cesb. *Phys. Rev. Lett.*, 42:122–125, Jan 1979. 15, 56, 84
- [39] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. Annalen der Physik, 389(20):457–484, 1927. 19
- [40] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a noncoulomb central field. part i. theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1):89–110, 1928. 20
- [41] J. C. Slater. The calculation of atomic structures by d. r. hartree. *Acta Crystal-lographica*, 11(5):376, May 1958. 20
- [42] J. C. Slater and G. F. Koster. Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Phys. Rev.*, 94:1498–1524, Jun 1954. 23
- [43] Jean-Marc Jancu, Reinhard Scholz, Fabio Beltram, and Franco Bassani. Empirical spds* tight-binding calculation for cubic semiconductors: General method and material parameters. *Phys. Rev. B*, 57:6493–6507, Mar 1998. 23

- [44] Ramzi Ben Chamekh. Local wavefunctions in the tight-binding theory. Theses, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, December 2012. 23
- [45] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 23(5):542–548, 1927. 23
- [46] Mel Levy. Electron densities in search of hamiltonians. Phys. Rev. A, 26:1200–1208, Sep 1982. 24, 25
- [47] Elliott H. Lieb. Density functionals for coulomb systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, 24(3):243–277, 1983. 25
- [48] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev., 140:A1133-A1138, Nov 1965. 26
- [49] W. Kohn. Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, 71:1253–1266, Oct 1999. 26
- [50] N. David Mermin. Thermal properties of the inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 137:A1441–A1443, Mar 1965. 28
- [51] Erich Runge and E. K. U. Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.*, 52:997–1000, Mar 1984. 28
- [52] Giovanni B. Bachelet and Niels E. Christensen. Relativistic and core-relaxation effects on the energy bands of gallium arsenide and germanium. *Phys. Rev. B*, 31:879–887, Jan 1985. 28
- [53] L. J. Sham and M. Schlüter. Density-functional theory of the energy gap. Phys. Rev. Lett., 51:1888–1891, Nov 1983. 29
- [54] John P. Perdew and Mel Levy. Physical content of the exact kohn-sham orbital energies: Band gaps and derivative discontinuities. *Phys. Rev. Lett.*, 51:1884– 1887, Nov 1983. 29
- [55] Mel Levy, John P. Perdew, and Viraht Sahni. Exact differential equation for the density and ionization energy of a many-particle system. *Phys. Rev.*, A30:2745– 2748, 1984. 29
- [56] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. Phys. Rev. Lett., 45:566–569, Aug 1980. 30, 78
- [57] G. Ortiz and P. Ballone. Correlation energy, structure factor, radial distribution function, and momentum distribution of the spin-polarized uniform electron gas. *Phys. Rev. B*, 50:1391–1405, Jul 1994. 30

- [58] R. O. Jones and O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 61:689–746, Jul 1989. 30
- [59] Andrea Dal Corso, Alfredo Pasquarello, Alfonso Baldereschi, and Roberto Car. Generalized-gradient approximations to density-functional theory: A comparative study for atoms and solids. *Phys. Rev. B*, 53:1180–1185, Jan 1996. 31, 48, 88
- [60] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple [phys. rev. lett. 77, 3865 (1996)]. Phys. Rev. Lett., 78:1396–1396, Feb 1997. 31, 48, 78
- [61] Stefano Baroni, Paolo Giannozzi, and Andrea Testa. Green's-function approach to linear response in solids. Phys. Rev. Lett., 58:1861–1864, May 1987. 33
- [62] Stefano Baroni, Stefano de Gironcoli, Andrea Dal Corso, and Paolo Giannozzi. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. Rev. Mod. Phys., 73:515–562, Jul 2001. 33, 48, 80
- [63] N. David Mermin Neil William Ashcroft. Physique des solides. EDP Sciences, edp sciences edition, 2002. 35
- [64] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. Rev. Mod. Phys., 64:1045–1097, Oct 1992.
- [65] J Ihm, A Zunger, and M L Cohen. Momentum-space formalism for the total energy of solids. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 12(21):4409, 1979.
 35
- [66] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. Phys. Rev. B, 13:5188–5192, Jun 1976. 36, 48, 80, 88
- [67] E. Antončík. Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method.

 Journal of Physics and Chemistry of Solids, 10(4):314 320, 1959. 40
- [68] James C. Phillips and Leonard Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, 116:287–294, Oct 1959. 40
- [69] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. Phys. Rev. Lett., 43:1494–1497, Nov 1979. 43
- [70] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41:7892–7895, Apr 1990. 43

- [71] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50:17953–17979, Dec 1994. 44
- [72] M. T. Yin and Marvin L. Cohen. Theory of ab initio pseudopotential calculations. Phys. Rev. B, 25:7403–7412, Jun 1982. 45
- [73] Chahira Hajlaoui. Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofil ssemiconducteurs III-V. Theses, THESE INSA Rennes, 2014. 45
- [74] Arno Kuhn, Alain Chevy, and Marie-Josèphe Naud. Preparation and some physical properties of magnesium telluride single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 9:263 265, 1971. 47
- [75] Cai Ying-Xiang and Xu Rui. Synthesizing metastable rocksalt-type mgte based on high-pressure solid-state phase transition: A first-principles study. *Chinese Physics Letters*, 26(11):113101, 2009. 47
- [76] G. Gökoğlu, M. Durandurdu, and O. Gülseren. First principles study of structural phase stability of wide-gap semiconductors mgte, mgs and mgse. *Computational Materials Science*, 47(2):593 598, 2009. 47
- [77] L.A. Palomino-Rojas, Gregorio H. Cocoletzi, Romeo de Coss, and Noboru Takeuchi. Structural properties and phase transformations under pressure of xte compounds (x=be, mg, and ca): The role of the exchange-correlation potential. Solid State Sciences, 11(8):1451 – 1455, 2009. 47
- [78] A. Dobrovolsky, S. Sukrittanon, Y. J. Kuang, C. W. Tu, W. M. Chen, and I. A. Buyanova. Raman spectroscopy of gap/ganp core/shell nanowires. *Applied Physics Letters*, 105(19):193102, 2014. 47
- [79] Köhl Martin, Schroth Philipp, Minkevich Andrey A., Hornung Jean-Wolfgang, Dimakis Emmanouil, Somaschini Claudio, Geelhaar Lutz, Aschenbrenner Timo, Lazarev Sergey, Grigoriev Daniil, Pietsch Ullrich, and Baumbach Tilo. Polytypism in gaas nanowires: determination of the interplanar spacing of wurtzite gaas by x-ray diffraction. *Journal of Synchrotron Radiation*, 22(1):67–75.
- [80] Dominik Kriegner, Christian Panse, Bernhard Mandl, Kimberly A. Dick, Mario Keplinger, Johan M. Persson, Philippe Caroff, Daniele Ercolani, Lucia Sorba, Friedhelm Bechstedt, Julian Stangl, and Günther Bauer. Unit cell structure of crystal polytypes in inas and insb nanowires. Nano Letters, 11(4):1483–1489, 2011. PMID: 21434674. 88
- [81] Z. Adam Peng and Xiaogang Peng. Nearly monodisperse and shape-controlled cdse nanocrystals via alternative routes :âeur%0 nucleation and growth. *Journal of the American Chemical Society*, 124(13) :3343–3353, Apr 2002.

- [82] Liberato Manna, Delia J. Milliron, Andreas Meisel, Erik C. Scher, and A. Paul Alivisatos. Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals. *Nature Materials*, 2:382 EP –, May 2003. 47
- [83] Friedhelm Bechstedt and Abderrezak Belabbes. Structure, energetics, and electronic states of iii–v compound polytypes. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 25(27):273201, 2013. 48, 50, 56, 57, 88
- [84] F. Boutaiba, A. Belabbes, M. Ferhat, and F. Bechstedt. Polytypism in zns, znse, and znte: First-principles study. Phys. Rev. B, 89:245308, Jun 2014. 48, 56, 57, 88
- [85] N. Benyahia, A. Zaoui, D. Madouri, and M. Ferhat. Dynamic properties of iii–v polytypes from density-functional theory. *Journal of Applied Physics*, 121(12):125701, 2017. 48
- [86] M. Torrichi, M. Ferhat, and B. Bouhafs. Ferromagnetism in 4h-gan polytype doped by non-magnetic light elements li, be, b, c, o, f, ne, na, and mg: Ab-initio study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 414:153 157, 2016. 48
- [87] M. Torrichi, A. Zaoui, and M. Ferhat. Magnetism of 3d transition metals doped 2h, 4h and 6h-gan polytypes. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 30(5):1195–1199, May 2017.
- [88] H. Benaissa, A. Zaoui, and M. Ferhat. Ferromagnetism-dependent polytypism: Cras versus mnas. *Solid State Communications*, 247:98 103, 2016. 48
- [89] A. Zaoui and M. Ferhat. Exploring novel phases of cd–o system at ambient pressure. *Physics Letters A*, 381(7):685 688, 2017. 48
- [90] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sclauzero, Ari P Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M Wentzcovitch. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. Journal of Physics: Condensed Matter, 21(39):395502, 2009. 48, 78, 88
- [91] F. D. Murnaghan. The compressibility of media under extreme pressures. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 30(9):244–247, Sep 1944. 16588651[pmid]. 48, 49, 89

- [92] Abderrezak Belabbes, Christian Panse, Jürgen Furthmüller, and Friedhelm Bechstedt. Electronic bands of iii-v semiconductor polytypes and their alignment. *Phys. Rev. B*, 86:075208, Aug 2012. 49
- [93] Dominik Kriegner, Simone Assali, Abderrezak Belabbes, Tanja Etzelstorfer, Václav Holý, Tobias Schülli, Friedhelm Bechstedt, Erik P. A. M. Bakkers, Günther Bauer, and Julian Stangl. Unit cell structure of the wurtzite phase of gap nanowires: X-ray diffraction studies and density functional theory calculations. *Phys. Rev. B*, 88:115315, Sep 2013. 49
- [94] Rienk E. Algra, Marcel A. Verheijen, Magnus T. Borgstrom, Lou-Fo Feiner, George Immink, Willem J. P. van Enckevort, Elias Vlieg, and Erik P. A. M. Bakkers. Twinning superlattices in indium phosphide nanowires. *Nature*, 456:369 EP –, Nov 2008. 49
- [95] P. Caroff, K. A. Dick, J. Johansson, M. E. Messing, K. Deppert, and L. Samuelson. Controlled polytypic and twin-plane superlattices in iiiâeur"v nanowires. Nature Nanotechnology, 4:50 EP –, Nov 2008. Article. 49
- [96] A. Waag, H. Heinke, S. Scholl, C.R. Becker, and G. Landwehr. Growth of mgte and cd1-xmgxte thin films by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 131(3):607 – 611, 1993. 50, 51
- [97] Pierre Villars and Karin Cenzual. Mgte crystal structure :datasheet from springermaterials. Copyright 2016 Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan. 51
- [98] J J A Shaw and V Heine. The nature of interplanar interactions in sic polytypes. Journal of Physics: Condensed Matter, 2(19):4351, 1990. 56
- [99] M. Born and P. Huang. Dynamical Theory of Crystal Lattices. Oxford Classic Texts in the Physical Sciences, London, 1988. 59, 85
- [100] Hermann Kopp. Iii. investigations of the specific heat of solid bodies. *Philoso-phical Transactions of the Royal Society of London*, 155:71–202, 1865. 61
- [101] Luiz G. Ferreira, Marcelo Marques, and Lara K. Teles. Approximation to density functional theory for the calculation of band gaps of semiconductors. *Phys. Rev.* B, 78:125116, Sep 2008. 64
- [102] Luiz G. Ferreira, Marcelo Marques, and Lara K. Teles. Slater half-occupation technique revisited: the lda-1/2 and gga-1/2 approaches for atomic ionization energies and band gaps in semiconductors. *AIP Advances*, 1(3):032119, 2011. 64

- [103] J. C. Slater and K. H. Johnson. Self-consistent-field $x\alpha$ cluster method for polyatomic molecules and solids. *Phys. Rev. B*, 5:844–853, Feb 1972. 64
- [104] José R. Leite and Luiz G. Ferreira. Effects of the coulomb correlation on the calculated results for atoms with and without spin polarization. *Phys. Rev. A*, 3:1224–1230, Apr 1971. 64
- [105] J. P. T. Santos, M. Marques, L. G. Ferreira, R. R. Pelá, and L. K. Teles. Digital magnetic heterostructures based on gan using gga-1/2 approach. *Applied Physics Letters*, 101(11):112403, 2012. 64
- [106] A. Belabbes, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. Electronic properties of polar and nonpolar inn surfaces: A quasiparticle picture. *Phys. Rev. B*, 84:205304, Nov 2011. 64
- [107] George A. Saum and Eugene B. Hensley. Fundamental optical absorption in the iia-vib compounds. *Phys. Rev.*, 113:1019–1022, Feb 1959. 66, 68
- [108] S. Zh. Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, U. Grossner, and B. G. Svensson. Coulomb correlation effects in zinc monochalcogenides. *Journal* of Applied Physics, 100(4):043709, 2006. 67
- [109] A. Janotti and Su-Huai Wei. Computational design of a material for highefficiency spin-polarized electron source. Applied Physics Letters, 81(21):3957– 3959, 2002. 67
- [110] S. L. Chuang and C. S. Chang. k·p method for strained wurtzite semiconductors. Phys. Rev. B, 54 :2491–2504, Jul 1996. 67
- [111] F Litimein, B Bouhafs, Z Dridi, and P Ruterana. The electronic structure of wurtzite and zincblende aln: an ab initio comparative study. New Journal of Physics, 4(1):64, 2002. 68
- [112] B. Montegu, A. Laugier, and D. Barbier. Spin-orbit splitting in $mg_x zn_{1-x}$ Te alloys. *Phys. Rev. B*, 19:1920–1925, Feb 1979. 68
- [113] Pierre Carrier and Su-Huai Wei. Calculated spin-orbit splitting of all diamondlike and zinc-blende semiconductors: Effects of p_{12} local orbitals and chemical trends. Phys. Rev. B, 70:035212, Jul 2004. 68
- [114] Indrani Chakraborty, Sharmila N Shirodkar, Smita Gohil, Umesh V Waghmare, and Pushan Ayyub. A stable, quasi-2d modification of silver: optical, electronic, vibrational and mechanical properties, and first principles calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(2):025402, 2014. 78

- [115] Qing Li, Liheng Wu, Gang Wu, Dong Su, Haifeng Lv, Sen Zhang, Wenlei Zhu, Anix Casimir, Huiyuan Zhu, Adriana Mendoza-Garcia, and Shouheng Sun. New approach to fully ordered fct-fept nanoparticles for much enhanced electrocatalysis in acid. *Nano Letters*, 15(4):2468–2473, 2015. PMID: 25723811. 78
- [116] Zhanxi Fan, Ye Chen, Yihan Zhu, Jie Wang, Bing Li, Yun Zong, Yu Han, and Hua Zhang. Epitaxial growth of unusual 4h hexagonal ir, rh, os, ru and cu nanostructures on 4h au nanoribbons. *Chem. Sci.*, 8:795–799, 2017. 78
- [117] B. R. Jany, N. Gauquelin, T. Willhammar, M. Nikiel, K. H. W. van den Bos, A. Janas, K. Szajna, J. Verbeeck, S. Van Aert, G. Van Tendeloo, and F. Krok. Controlled growth of hexagonal gold nanostructures during thermally induced self-assembling on ge(001) surface. Scientific Reports, 7:42420 EP –, Feb 2017. Article. 80, 82
- [118] Wheeler P. Davey. Precision measurements of the lattice constants of twelve common metals. *Phys. Rev.*, 25:753–761, Jun 1925. 82
- [119] N. M. Rosengaard and H. L. Skriver. Calculated stacking-fault energies of elemental metals. Phys. Rev. B, 47:12865–12873, May 1993. 84
- [120] H. Ohno. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. Science, 281(5379):951–956, 1998. 87
- [121] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 287(5455):1019–1022, 2000. 87
- [122] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. New class of materials: Half-metallic ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, 50:2024–2027, Jun 1983. 87
- [123] H. Oomae, S. Irizawa, Y. Jinbo, H. Toyota, T. Kambayashi, and N. Uchitomi. Studies of zinc-blende type mnas thin films grown on inp(001) substrates by xrd. *Journal of Crystal Growth*, 378:410 414, 2013. The 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy. 87, 96
- [124] Jonathan P. Boulanger and Ray R. LaPierre. Polytype formation in gaas/gap axial nanowire heterostructures. *Journal of Crystal Growth*, 332(1):21 26, 2011.
- [125] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996. 88

- [126] H Ofuchi, M Mizuguchi, K Ono, M Oshima, H Akinaga, and T Manago. Fluorescence extended x-ray absorption fine structure analysis of half-metallic ferromagnet "zinc-blende cras" grown on gaas by molecular beam epitaxy. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 199:227 230, 2003. 89, 93
- [127] Hiroto Oomae, Joel T. Asubar, Shinichi Nakamura, Yoshio Jinbo, and Naotaka Uchitomi. Zinc-blende mnas thin films directly grown on inp (001) substrates as possible source of spin-polarized current. *Journal of Crystal Growth*, 338(1):129 133, 2012. 89, 93
- [128] S. Javad Hashemifar, Peter Kratzer, and Matthias Scheffler. Stable structure and magnetic state of ultrathin cras films on gaas(001): A density functional theory study. Phys. Rev. B, 82:214417, Dec 2010. 93
- [129] B. K. Cho, Jong-Soo Rhyee, B. H. Oh, M. H. Jung, H. C. Kim, Y. K. Yoon, Jae Hoon Kim, and T. Ekino. Formation of midgap states and ferromagnetism in semiconducting cab₆. Phys. Rev. B, 69:113202, Mar 2004. 93
- [130] I. Galanakis. Surface half-metallicity of cras in the zinc-blende structure. Phys. Rev. B, 66:012406, Jun 2002. 94
- [131] J. E. Pask, L. H. Yang, C. Y. Fong, W. E. Pickett, and S. Dag. Six low-strain zinc-blende half metals: An ab initio investigation. *Phys. Rev. B*, 67:224420, Jun 2003. 94, 97
- [132] A. Continenza, S. Picozzi, W. T. Geng, and A. J. Freeman. Coordination and chemical effects on the structural, electronic, and magnetic properties in mn pnictides. *Phys. Rev. B*, 64:085204, Aug 2001. 96, 97
- [133] L. Däweritz, L. Wan, B. Jenichen, C. Herrmann, J. Mohanty, A. Trampert, and K. H. Ploog. Thickness dependence of the magnetic properties of mnas films on gaas(001) and gaas(113)a: Role of a natural array of ferromagnetic stripes. *Journal of Applied Physics*, 96(9):5056–5062, 2004. 96
- [134] M. Tanaka, J. P. Harbison, M. C. Park, Y. S. Park, T. Shin, and G. M. Rothberg. Epitaxial ferromagnetic mnas thin films grown by molecular-beam epitaxy on gaas: Structure and magnetic properties. *Journal of Applied Physics*, 76(10):6278–6280, 1994. 96, 97
- [135] N. Menyuk, J. A. Kafalas, K. Dwight, and J. B. Goodenough. Effects of pressure on the magnetic properties of mnas. *Phys. Rev.*, 177:942–951, Jan 1969. 96, 97
- [136] Stefano Sanvito and Nicola A. Hill. Ground state of half-metallic zinc-blende mnas. *Phys. Rev. B*, 62:15553–15560, Dec 2000. 97

- [137] Yu-Jun Zhao, W. T. Geng, A. J. Freeman, and B. Delley. Structural, electronic, and magnetic properties of α and β -mnas: Lda and gga investigations. *Phys. Rev. B*, 65:113202, Feb 2002. 97
- [138] Hyun-Min Hong, Yong-Ju Kang, Joongoo Kang, E.-C. Lee, Y.-H. Kim, and K. J. Chang. Effect of chemical bonding on the magnetic stability and magnetic moment in mn-based binary compounds. *Phys. Rev. B*, 72:144408, Oct 2005. 97