



Présenté par : BENYAHIA NEZHA

Influence du polytypisme sur les propriétés Optoélectroniques des composés III-V dopés par les éléments V : Etude de premier principe.

Faculté	: Génie Électrique
---------	--------------------

Département	: Electronique
Spécialité	: Electronique

Option : Micro-Optoélectronique

Devant le Jury Composé de :

Membres de Jury	Grade	Qualité	Domiciliation	
Nasreddine MEKKAKIA MAAZA	Professeur	Président	USTOMB	
Hocine AIT KACI	Professeur		USTOMB	
Bachir BOUHAFS	Professeur		Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbes	
Boucif ABBAR	Professeur	Examinateurs	Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbes	
Djamel MADOURI	Professeur		Université Oran1 Ahmed Ben Bella	
Mohamed FERHAT	Professeur	Directeur de thèse	USTOMB	

Année Universitaire : 2022-2023

Table des matières

Li	ste d	es figures	vii
Li	ste d	es tableaux	viii
Re	\mathbf{emer}	ciements	1
Al	ostra	ct	4
Ré	ėsum	é	5
In	trod	uction générale	6
1	Thé	orie de la Fonctionnelle de la Densité	12
	1.1	Introduction	14
	1.2	Problème quantique à N électrons	15
	1.3	Cas d'un système de noyaux et d'électrons, approximation de Born- Oppenheimer	16
	1.4	Méthodes de résolution approchée	18
	1.5	Théorie de la fonctionnelle de la densité	24
	1.6	Les méthodes de calcul	37
	1.7	Conclusion	46
2 Polytypisme, Dopage dans les semiconducteurs du groupe III-V : Etar de l'art		47	
	2.1	Introduction	49
	2.2	Les Semi-conducteurs III-V	49
	2.3	Dopage et enjeux	58
	2.4	Polytypisme dans les nanofils III-V	58
	2.5	Objectifs de la thèse	68

3 Résultats et Discussions		70		
	3.1	Étude structurale, mécanique, électronique et dynamique du GaAs, du GaP, et du GaP dopé As fonction du polytypisme	71	
C	onclu	sion générale	128	
Bibliographie 1				

Table des figures

1	Efficacité quantique externe des LEDs de hautes brillances dans le vi-	
	sible, ([1]). (1) correspond à des LEDs InGaN utilisant la technique de	
	structuration de surface et de report de substrat, (2) est le rendement	
	des LEDs InGaN avec la technique de structuration de surface et de	
	miroir métallique en face arrière sans report de substrat, (3) se rapporte	
	à la technique des LEDs classiques d'InGaN et (4) fait référence à des	
	LEDs AlGaIn P. V (λ) représente la réponse lumineuse de l'o eil. Autour	
	de 550 nm, il n'existe pas de LED ayant un bon rendement, c'est le	
	"green gap"	9
1.1	Les répulsions électrons-électrons	20
1.2	Schéma de calcul auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-	
	Sham (1.37) en DFT, avec mélange de la densité. On débute en ini-	
	tialisant les fonctions d'onde de Kohn-Sham $\varphi_i(r)$ ou la densité $n(r)$.	
	À chaque itération, on vérifie l'autocohérence (AC) entre les différentes	
	quantités (au choix, fonctions d'onde, densité ou énergie totale) à l'ité-	
	ration actuelle et à l'itération précédente	31
1.3	Représentation schématique des principaux choix d'implémentation de	
	la DFT	38
1.4	Pseudopotentiel à norme conservée (type Trouillier-Martins) et pseudo-	
	fonction associée pour l'orbitale atomique 3p du silicium.	40

1.5	Convergence de l'énergie totale par cellule unité en fonction de l'énergie de coupure du diamant pour différents pseudopotentiels à norme conser-	
	vée. Le potentiel de Trouillier-Martins est ici le plus efficace	42
1.6	Application de la méthode de Vanderbilt pour un état 2p de l'oxygène :	
	pour le potentiel ultrasoft, la charge intégrée n'est pas conservée	43
2.1	Tableau périodique de Mendeleïev avec le regroupement des éléments de	
	la colonne IIIA et VA.	50
2.2	La longueur d'onde, le gap énergétique et le paramètre du réseau des	
	matériaux semiconducteurs les plus communs	51
2.3	a) Structure blende de zinc. b) Projection de la structure sur le plan	
	(001). c) Représentation polyédrale de la coordination tétraèdrique dans	
	cette structure.	52
2.4	a) Structure würtzite. b) Projection de la maille élémentaire sur le plan	
	(001). c) Représentation polyédrale de la coordination tétraédrique dans	
	la structure würtzite	53
2.5	Structures de bandes du GaAs et du Si à 300°K montrant le maximum	
	de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction en	
	fonction du vecteur d'onde k. \hdots	54
2.6	Prix Nobel attribué aux chercheurs Isamu Akasaki, Hiroshi Amano et	
	Shuji Nakamura en 2014 pour l'invention de diodes émettrices de lumière	
	bleue	56
2.7	Ensemble de LED de couleur \bigcirc Image credit Elumino $\ldots \ldots \ldots \ldots$	57
2.8	Polytypes de base des semiconduteurs III-V : (a) structure zinc-blende	
	(b) structure hexagonale compacte	61
2.9	Notation ABC tétraèdre des Polytypes de base de semiconduteur III-V :	
	(a) structure zincblende (b) structure hexagonale compacte. \ldots .	62
2.10	Notation ABC des polytypes en considérant (a) les bicouches et (b) les	
	tétraèdres	63
2.11	Notations des principaux polytypes : (a) 2H, (b) 3C, (c) 4H, (d) 6H	64
2.12	Représentation schématique de l'intéraction intercouche	67

2.13	Classement des composés semi-conducteurs selon leur groupe (III-V et II-VI).	68
3.1	Empilement dans la direction (001)des polytypes 3C, 2H, 4H, 6H pour le GaAsP.	75
3.2	Lignes isoénergétiques des énergies totales $E(c, a)$ par paire (cation- anion) des polytypes 2H, 4H et 6H du composé GaAsP.	76
3.3	Variation du paramètre de maille a et du rapport c/a fonction de l'hexa- gonalité des composés GaAs, GaP, GaAsP	78
3.4	Géométrie tétragonale d'une molécule Zn-O dans l'environnement hexa- gonal et cubique.	79
3.5	Représentation schématique de la projection d'une cellule unitaire du polytype cubique (3C) et des polytypes würtzite (6H, 4H et 2H) illus- trant les déviations $\varepsilon(i)$ et $\delta(i)$ suivant l'axe c.	82
3.6	Variation de l'énergie de totale par paire des différents polytypes relatifs à la structure 3C fonction de l'ordre de l'hexagonalité h.	83
3.7	Structures de bandes du composé GaP en utilisant l'approximation	00
3.8	$LDA - \frac{1}{2}$	85 86
3.9	Structures de bandes des composées GaAsP en utilisant l'approximation $LDA = \frac{1}{2}$	07
3.10	$LDA = \frac{1}{2}$	90
3.11	Longeur d'onde d'émission des composés GaP, GaAs, GaAsP dans les polytypes 3C, 2H, 4H, 6H,,,,,,,	92
3.12	Variation de la longeur d'onde d'émission fonction de l'hexagonalité des	02
3 1 2	composes GaAs, GaP, GaAsP	93 96
3.14	Densité d'états totale et partielle du polytype 6H de GaAs	90 97
3.15	Densité d'états totale et partielle du polytype 4H de GaAs	98

3.16	Densité d'états totale et partielle du polytype 2H de GaAs	99
3.17	Densité d'états totale et partielle du polytype 3C de GaP	100
3.18	Densité d'états totale et partielle du polytype 6H de GaP	101
3.19	Densité d'états totale et partielle du polytype 4H de GaP	102
3.20	Densité d'états totale et partielle du polytype 2H de GaP	103
3.21	Densité d'états totale et partielle du polytype 3C de GaAsP	104
3.22	Densité d'états totale et partielle du polytype 6H de GaAsP	105
3.23	Densité d'états totale et partielle du polytype 4H de GaAsP	106
3.24	Densité d'états totale et partielle du polytype 2H de GaAsP	107
3.25	La variation du module de compressibilité (B), du module d'Young (E),	
	du module de Cisaillement (G), du coefficient de Poisson (ν) et du fac-	
	teur d'Anisotropie (A) fonction de l'hexagonalité h des composés GaAs,	
	GaP, GaAsP.	113
3.26	Diagramme de phase des polytypes 2H, 4H, 6H et 3C, avec le mo-	
	dèle ANNNI. Diagramme de phase d'équilibre des éléments GaAs, GaP,	
	GaAsP. Pour comparaison, les diagramme de phases des structures	
	d'équilibre des éléments : 4H-SiC, 3C-III-V [84]	116
3.27	Les courbes de dispersion de phonon et densité d'état de phonon (PDOS)	
	de GaAs pour les polytypes 2H, 4H, 6H et 3C	121
3.28	Les courbes de dispersion de phonon et densité d'état de phonon (PDOS)	
	de GaP pour les polytypes 2H, 4H, 6H et 3C	122
3.29	Les courbes de dispersion de phonon et densité d'état de phonon (PDOS)	
	de GaAsP pour les polytypes 2H, 4H, 6H et 3C	123
3.30	Variation de la charge effective de Born Z^* et la constante diélectrique	
	ε^{∞} en fonction de l'Hexagonalité	125
3.31	Variation de la charge effective de Born Z^* et la constante diélectrique	
	ε^∞ en fonction de l'Hexagonalité	127

Liste des tableaux

2.1	Exemples de semi-conducteurs utilisés dans la composition des LEDs	
	actuelles	57
3.1	Propriétes structurales, énergetiques et élastiques des polytypes des com-	
	posés GaAs, GaP, GaAsP. Les paramètres de maille du réseau cubique	
	sont donnés par $a = a_0/\sqrt{2}$ et $c = a_0\sqrt{4/3}$	74
3.2	Paramètres internes u des polytypes 2H, 4H et 6H des composés GaAs,	
	GaP, GaAsP.	80
3.3	Paramètres de maille internes $arepsilon(i)$ et $\delta(i)$ (i=1,2,p/2) des polytypes	
	2H, 4H et 6H des composés GaAs, GaP et GaAs P en unités $10^{-4}.\ .$.	82
3.4	L'énergie du gap électroniques $E_g(eV)$ des matériaux GaAs, GaP, GaAsP.	88
3.5	Constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa) pour les phases 3C, 6H, 4H,	
	2H des matériaux GaP, GaAs, GaAsP	09
3.6	Le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), le co-	
	efficient de Poisson (ν), le module de Young (E), la micro-dureté (H), et	
	le facteur d'anisotropie (A) de GaAs, GaP, GaAsP	12
3.7	Paramètre d'interaction J_i (en meV par paire cation-anion) obtenue	
	grâce au modèle d'Ising (ANNNI) 1	14
3.8	Energie de formation des défauts d'empilement E_f (en $meV/atom$) et γ	
	$(en mJ/m_2)1$	17
3.9	Charge effective de Born Z^* , Constante diélectrique à haute fréquance	
	ε^∞ et l'anisotropie de la charge effective de Born $\bigtriangleup Z$ et de la Constante	
	diélectrique $\Delta \varepsilon$ des polytypes 2H, 4H, 6H, 3C de GaAs, GaP, GaAsP 1	26

Vise toujours la lune : même si tu la rates, tu atterriras parmi les étoiles.

I mes chers parents, I mes soeurs Imina et Rabia, I mes frères, I toutes mes amies.

Remerciements

L^O uange à Dieu tout puissant et clément qui m'a réussi de poursuivre mes études supérieures, et qui m'a offert la santé et la volonté pour réaliser ce travail. Cette thèse a été effectuée à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF (USTOMB), au sein du laboratoire de Physique des Matériaux et des Fluides (LPMF). A ce titre, Je souhaiterais dans un premier temps exprimer mes remerciements les plus profonds envers Monsieur le Professeur **Mohamed FERHAT** de m'avoir accueilli et m'avoir permis de travailler dans des conditions les plus favorables. Comme je voudrais sincèrement, le remercier pour la confiance qu'il m'a accordée et de m'avoir conseillé et encadré tout au long de ces années de préparation de thèse de doctorat. Ensuite pour sa disponibilité et son aide ainsi que ses qualités humaines, qui se sont traduits par de franches et constructives critiques, que j'ai véritablement appréciées et sans lesquelles, certainement ce manuscrit ni le travail dont il découle n'auraient pu prendre leurs formes actuelles.

Je remercie Monsieur **Nasreddine MEKKAKIA MAAZA**, Professeur à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF (USTOMB) d'avoir assuré la présidence du jury de thèse. Monsieur **Djamel MADOURI**, Professeur à l'université ORAN 1 Ahmed Ben Bella et Monsieur **Hocine AIT KACI**, Professeur à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF (USTOMB), d'une part, d'avoir accepté la délicate tâche d'être rapporteurs du présent travail, et d'autre part pour leurs conseils et critiques constructives. Merci à Monsieur **Bachir BOUHAFS**, Professeur à l'Université de Djillali Liabes, Sidi Bel Abbes et Monsieur **Boucif ABBAR**, Professeur à l'Université de Djillali Liabes, Sidi Bel Abbes

Cette thèse est aussi le fruit d'un travail de groupe, les membres de ce laboratoire partagent de fortes qualités humaines et scientifiques qui en font un excellent cadre de travail. Je souhaite remercier tous les membres de ce laboratoire pour m'avoir accueilli si chaleureusement et avoir été disponibles à chacune de mes interrogations. Ces travaux de thèse n'auraient pu être réalisés sans la participation de chacun d'entre eux. Je souhaite donc, à ce sujet, remercier Mr **Hichem BENAISSA** pour le temps pris pour résoudre plusieurs problèmes thechniques que j'ai rencontré durant toutes cette periode. Je souhaite également remercier Mr Farouk BOUTAIBA et Mr Hamza MAIZ HADJ AHMED pour la grande aide apportée dans l'élaboration des calculs DFT. Mes remerciements vont également à Mr Abdelkader Menad, pour l'aide qu'il m'a apportée pour mener à terme ce travail. À Nawel BELMILOUD, Saliha AZZI, Hakima BOUBLENZA, Abdou BENDEDDOUCHE pendant toutes ces années, pour leur patience et les nombreuses discussions partagées sur nos problèmes communs, je leurs exprime toute ma gratitude. Je pense aussi à Hamida HEDDAR, Nassima HAMMOU, Yamina SIABDERAHMANE, et Zohra CHOUALHI. Bien-sûr j'ai en tête ma famille pour leur soutien et leur compréhension durant toutes ces années. Enfin, je souhaiterais remercier mes compagnons de route les plus proches, avec lesquels j'ai partagé mon bureau et mon quotidien.

J'ai une pensée toute particulière pour tous ceux qui m'ont permis de me changer les idées, de m'évader. Je pense bien sûr à mes amis, à ma famille, ceux qui sont venus à ma soutenance et ceux qui n'ont pu être présents mais l'ont été par la pensée. Mes parents, Comme je leurs dois tout, je crois qu'un merci dans son habit le plus simple suffirait. Depuis le début, ils ont toujours été là et sans eux je ne serais certainement pas là. Merci pour votre bienveillance tout au long de ces années, je n'oublie pas. Je prie Dieu en disant : "Mon Seigneur! Fais-leur miséricorde comme ils m'ont élevé lorsque j'étais enfant".

Une pensée particulière à ma sœur **Amina** et mes frères, pour leurs encouragements et leurs soutiens. J'ai reçu un soutien sans faille de leurs part, depuis toujours. Enfin, je voudrais remercier ma sœur **RABIA** qui croit en moi depuis le début. Tu as toujours montré de l'intérêt pour mon travail et su trouver les mots pour m'encourager. Je n'oublierais pas les moments difficiles ou tu été toujours présente à mes côtés, tu fais partie intégrante de la réussite de cette thèse. Merci pour tout. Enfin, je ne pouvais terminer sans avoir une pensée spéciale pour toutes mes amies **Fatima**, **Djoumana**, **Khadidja**, **Soumia** ayant une place toute particulière dans mon coeur et qui m'ont permis de prendre mon envol dans la vie .

BENYAHIA Nezha Oran, le 04 Septembre 2022

Abstract

The common goal of both parts of this manuscript is to develop semiconductor materials that allow emission in the visible spectral range. Indeed the realization of blue and red LEDs is now well mastered. However, the performances of LEDs and laser diodes in the intermediate range are far from reaching the same level, given the difference in sensitivity of the eye (maximum in the green). On the one hand, we chose to study the doped GaP material, the choice of this III-V semiconductor material is motivated by the wavelength range of its emission belonging to the visible, in addition it has always been a material of interest, but locks on the nature of its indirect gap limit its use in optoelectronics. Under these conditions we incorporated Arsenic into GaP in order to create a ternary alloy allowing us to circumvent this problem and convert the indirect gap to a direct gap. On the other hand, according to the literature, GaP was synthesized in other structures different from its zinc-blende equilibrium structure showing a direct gap, it thus seems appropriate to explore these new structures (polytypism) and highlight the different properties which result from them, which could inform us about these potential applications. In this context, this thesis project, of a computational nature, aims to calculate the structural, electronic, mechanical and dynamic properties of GaAs, GaP, GaAsP materials in the four polytypes 3C, 6H, 4H, 2H using the pseudopotential method coupled with plane waves, implemented in the Quantum ESPRESSO code.

KEYWORDS : GaP, GaAsP, Density functional theory DFT, Quantum esspresso code, LDA-1/2, direct gap, polytypism, phonon.

ملخص

الهدف المشترك لكلا الجزئين من هذا البحث هو تطوير مواد شبه موصلة تسمح بالانبعاث في المجال الطيف المرئي. في الواقع، إن عملية تصنيع الصمامات الباعثة للضوء الأزرق والأحمر أصبح أمر جد متقنا ومحكما حاليا، غير أن أداء هذه الصمامات و ليزر الصمام الثنائي لم يصل بعد إلى الحد المرغوب فيه على مستوى وسط الطيف الضوئي نظرا للاختلاف في حساسية العين (الحد الأقصى اللون الأخضر).

من ناحية، اخترنا دراسة مادة GaP المشوبة (من نوع أشباه الموصلات V-III)، لأنها ذات أهمية بالغة و تتميز بانبعاث أشعة ذات طول موجي مرئي، غير أنها تبقى محدودة الإستعمال في الإلكترونيات الضوئية نظرا لطبيعة الفجوة الغير المباشرة الخاصة بها و في هذه الحالة، قمنا بإ شابة الزرنيخ في مادة GaP من أجل إنشاء سبيكة ثلاثية و التي تسمح بتحويل الفجوة الغير المباشرة إلى فجوة مباشرة.

و في الناحية الأخرى وفقا للأدبيات العلمية، تم تصنيع GaP على شكل بنية بلورية أخرى مختلفة عن بنيته في حالة التوازن (نظام مكعبي)، و الذي يتميز بفجوة مباشرة، مما يتوجب إستكشاف هذه الهياكل الجديدة (تعدد الأشكال Polytypism) مع إبراز الخصائص المختلفة التي تنتج عنها، و التي تتجسد أهمية تطبيقاتها في مختلف الميادين.

في هذا السياق، يهدف مشروع هذه الأطروحة، ذو الطبيعة الحسابية، إلى حساب الخصائص الهيكلية، الإلكترونية، الميكانيكية والديناميكية للمركبات، GaAs ،GaP وGaAs في البنيات البلورية 3C, 6H، 4H ، 2H باستخدام طريقة الجهد الزائف المقترنة بالموجات المستوية المنفذة في التعليمات البرمجية Quantum espresso.

الكلمات المفتاحية: GaP، GaAsP، انظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT، البرمجية Quantum الكلمات المفتاحية: LDA-1/2، الفونون، LDA-1/2.

Résumé

L'objectif commun aux deux volets de ce manuscrit est de développer des matériaux semi-conducteurs qui permettent une émission dans la gamme spectrale visible. En effet la réalisation des LEDs bleues et rouges est aujourd'hui bien maitrisée. Cependant, les performances des LEDs et diodes laser dans la gamme intermédiaire sont loin d'atteindre le même niveau, étant donné la différence de sensibilité de l'oeil (maximale dans le vert). D'une part, nous avons choisi d'étudier le matériau GaP dopé, le choix de ce matériaux semiconducteurs III-V est motivé par la plage de longueur d'onde de son émission appartenant au visible, en plus il a toujours été un matériau d'intérêt, mais des verrous sur la nature de son gap indirect limite son utilisation dans l'optoélectronique. Dans ces conditions nous avons incorporer l'Arsenic dans le GaP afin de créer un alliage ternaire nous permettant de contourner ce problème et convertir le gap indirect à un gap direct.

D'autre part, selon la littérature, le GaP a été synthétisé dans d'autres structures différentes de sa structure d'équilibre zinc-blende montrant un gap direct, Il apparaît ainsi opportun d'explorer ces nouvelles structure (polytypisme) et mettre en lumière les différentes propriétés qui en découlent ce qui pourraient nous renseigner sur ces applications potentielles. Dans ce contexte, ce projet de thèse, à caractère computationnelle, vise à calculer les propriétés structurales, électronique, mécaniques, dynamiques des matériaux GaAs, GaP, GaAsP dans les quatres polytypes 3C, 6H, 4H, 2H en utilisant la méthode du pseudopotentiel couplée aux ondes planes implémentée dans le code Quantum ESPRESSO.

MOTS CLEFS :GaP, GaAsP, La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, code Quantum esspresso, LDA-1/2, gap direct, polytypisme, phonon.

Introduction générale

Un problème sans solution est un problème mal posé. – Albert Einstein–

E paradoxe des composants électroniques est qu'ils irriguent la vie économique I et façonnent les comportements sociaux tout en ayant une existence quasi confidentielle. Les semi-conducteurs sont omniprésents dans notre vie quotidienne et ont un poids décisif dans l'économie. Ils ont été à la source d'une révolution tranquille qui a porté une grande part de la croissance de l'économie mondiale depuis un demi-siècle, notamment grâce à l'invention du transistor. Même si le silicium reste le matériau de base pour la micro-électronique (plus de 80% des applications dans ce domaine), et est le plus largement utilisé dans le secteur des semiconducteurs, on constate l'émergence rapide de nouveaux marchés demandant des matériaux spécifiques. Le besoin de nouveaux composants pour les hyperfréquences, la logique rapide, l'optoélectronique a poussé le développement des matériaux III-V dont les propriétés de transport électronique et les propriétés optiques ne sont pas accessibles au silicium. En effet, en dépit des excellentes propriétés électronique du silicium massif, sa structure de bandes électroniques est responsable, en revanche du piètre rendement de recombinaison radiative de ces porteurs, de plus ses propriétés de luminescence restent insuffisantes pour de nombreuses applications. Pour palier à cet inconvénient, une recherche très soutenue a été entreprise sur d'autres matériaux, surtout les semi-conducteurs III-V. Le domaine d'application de ces matériaux connaît une expansion très large vu les récents progrès et la compréhension de la physique des semi-conducteurs. En effet, ces matériaux sont les plus utilisés dans les diodes électroluminescentes émettant dans la gamme infrarouge et visible, qui ont remplacé les diodes classiques par leur fort rendement de luminescence

et leur grande durée de vie, permettant ainsi de réduire le coût de fonctionnement et d'entretien des sources lumineuses. Le problème est que les seuls composés III-V à avoir un gap dans le visible sont le GaP et le AlAs qui ont tout deux un gap indirect. Le GaAs et l'InP ont un gap direct mais il émettent dans le proche infra- rouge. En effet, l'Arséniure de Gallium s'impose comme matériau souvent utilisé dans la filière III-V. Il possède sur le silicium l'avantage d'avoir des électrons qui se déplacent plus rapidement sous l'action d'un même champ électrique accélérateur, mais il émet dans le proche infra-rouge.

Le GaP est un matériau semi-conducteur composé avec une bande interdite indirecte de 2,24 eV à température ambiante, ce qui fait de lui un très mauvais émetteur de lumière. En revanche, il est souhaitable en raison de son faible désaccord du paramètre de réseau avec du silicium de 0,37%, ce qui pourrait permettre une croissance économique des épi-couches de GaP utilisant des substrats en silicium et d'éviter le problème de la formation de défauts dûs à la relaxation des contraintes.

Parmis les critères de classification important du point de vue de l'optique est bien entendu la valeur du gap, qui fixe le domaine de longueur d'onde d'intérêt principal du matériau. En effet le dopage est une voie à éxplorer pour parvenir à adapter comme on le désire les propriétés électriques, magnétiques, optiques, mécaniques, ... etc des matériaux. Il est bien connu que, dans le domaine des semi-conducteurs, le dopage permet effectivement de modifier certaine propriétés pour répondre à des besoin spécifiques. En particulier c'est un moyen éfficace de modifier la valeur du gap. Ceci pourrait par exemple permettre d'élaborer des matériaux semi-conducteurs émettant dans le visible, qui soient compatible avec la technologie actuelle de la microélectronique basée sur le silicium [2]. Les chercheurs ont utilisé d'autres stratégies afin de modifier et d'adapter la structure électronique aux applications désirées. Le polymorphisme unidimensionnel (polytypisme) s'est imposé comme une alternative intéressante par rapport aux méthodes conventionnelles (alliage, dopage et pression hydrostatique). Il permet d'améliorer les propriétés (structurales, électroniques, optiques...) en modifiant uniquement l'arrangement atomique local d'un seul matériau. En outre, les techniques plus récentes de croissance permettent d'obtenir des objets quantiques aux propriétés électroniques désirées en raison de leur excellente cristallinité, mais aussi du contrôle de leurs dimensions et de leur composition chimique. Cependant, pour qu'un matériau puisse se présenter comme un condidat pour la réalisation des nanostructures, il doit être polymorphe. Récemment, il a été montré que la réduction en taille du Phosphure de Gallium à des dimensions nanométriques change complètement son comportement physique, notamment des propriétés photoniques permettant son utilisation en optoélectronique. On peut citer les travaux réalisés par Assali et al. [3] ou il a été démontré que contrairement à la forme massive du composé GaP qui adopte la phase cubique zinc-blende, la croissance des nanofils de GaP adoptent la phase hexagonale würtzite avec un gap direct. En effet, une forte photoluminescence à une longueur d'onde de 594 nm a été observée lors de ces travaux. En l'occurence, l'introduction des éléments de la colonne V comme l'Al et l'As dans le nanofil du GaP a conduit à l'amélioration de l'émission de la lumière dans le visible (555 - 690*nm*).

L'intensification des recherches sur les matériaux semiconducteurs III-V, déclenchée par l'essor des dispositifs optoélectroniques, et le développement simultané des techniques d'épitaxie ont permis de recenser beaucoup d'alliages ternaires III-V susceptibles de présenter des bandes interdites ajustables en modifiant les compositions. Parmi ceuxci, l'alliage InGaN qui cumule de nombreux avantages : ce sont les seuls matériaux connus qui permettent de couvrir l'intégralité du spectre visible. Cependant, la génération d'une lumière blanche de qualité - c'est à dire permettant un bon rendu des couleurs - nécessite de combiner plusieurs longueurs d'onde. Or si les LEDs bleues et violettes offrent maintenant de bons rendements, ces rendements diminuent drastiquement dès que la longueur d'onde augmente. Si le rouge est couvert par les LEDs à base de phosphures, la gamme vert-jaune reste problématique : c'est le - Green Gap - figure (1). En conséquence, les LEDs blanches actuelles sont réalisées à partir de LEDs bleues couplées à des phosphores émettant dans le jaune : il en résulte une lumière froide (à cause de la grande composante bleue) et une perte de rendement.

L'idée sous-jacente qui se dégage des paragraphes précédents est de combiner à la fois les deux matériaux GaP et GaAs dans la perspective de fabriquer des nouveaux matériaux, améliorer leurs propriétés optoélectroniques, et apporter une solution au problème du green gap. En effet dans cette thèse nous avons étudié un alliage ternaire à base du GaP et du GaAs. Nous avons choisi le GaAs pour la conversion du gap indi-



FIGURE 1 — Efficacité quantique externe des LEDs de hautes brillances dans le visible, ([1]). (1) correspond à des LEDs InGaN utilisant la technique de structuration de surface et de report de substrat, (2) est le rendement des LEDs InGaN avec la technique de structuration de surface et de miroir métallique en face arrière sans report de substrat, (3) se rapporte à la technique des LEDs classiques d'InGaN et (4) fait référence à des LEDs AlGaInP. V (λ) représente la réponse lumineuse de l'oeil. Autour de 550 nm, il n'existe pas de LED ayant un bon rendement, c'est le "green gap".

rect vers le direct, l'autre (GaP), pour la conversion de longueurs d'onde de l'infrarouge vers le visible. Les propriétés physiques du GaAsP restent en grande partie inexplorées tant sur le plan théorique qu'expérimental. La stabilité de ce nouveau matériau et la compréhension des liens entre ses propriétés cristallographiques, électroniques, mécaniques, élastiques, ainsi que dynamiques avec le polytypisme soulèvent donc de nombreuses questions qui sont actuellement sans réponse. En particulier, est ce que le GaAsP peut se stabiliser dans les quatres polytypes 3C, 2H, 4H, 6H? et quelles sont ses propriétés dans ces polytypes? Est ce que l'incorporation de l'Arsenic dans le GaP pourra conduire à des changements et des améliorations des propriétés optiques ou électriques du GaAsP et ouvrent la voie à différentes applications technologiques basées sur lui dans les domaines de l'optoélectronique et de la photonique et dans les télécommunications.

Le premier chapitre comporte un rappel de la théorie de la fonctionnelle de la densitée (DFT pour Density Functional Theory) sur laquelle sont basées les méthodes de calcul de la structure électronique dites « de premier principe » ou « ab-initio ». Le concept DFT sera passé en revue à travers son développement historique en mettant en exergue les méthodes les plus éfficaces permettant de résoudre le problème à N corps. Ainsi que les approximations utilisées dans cette théorie telles que l'approximation de la densitée locale LDA, l'approximation du gradient généralisée GGA. Théoriquement, il est connu que le calcul de la structure de bandes via la DFT par l'approximation de la densité locale LDA ou par celle du gradient généralisé GGA présente une certaine limitation dans la détermination de la valeur du gap, qui est sous-estimée par rapport aux mesures expérimentales. Pour remédier à ce problème, d'autres approximations ou corrections ont été proposées qui peuvent fournir des valeurs du gap plus proches des mesures expérimentales, ce qui permet de donner une description correcte des propriétés électroniques des matériaux. Particulièrement dans cette étude, nous avons utilisé la correction LDA-1/2 implémentée dans le code Quantum ESPRESSO [4], il a été démontré que cette technique donne de bons résultats pour les solides, les alliages, les interfaces, les matériaux 2D et les impuretés [5,6], elle peut atteindre la précision d'une approximation hybride coûteuse en termes de temps de calcul telle que l'approximation GW. En outre, une description générale de la méthode du pseudopotentiel qui implémentée dans le code Quantum ESPRESSO avec lequel nous avons éffectué les calculs a été introduite.

Le second chapitre de cette thèse présente un bref état de l'art sur les semiconducteurs III-V massifs et les théories expliquant le phénomène du polytypisme, les notations utilisées et son intérêt.

Nous présentons dans le troisième chapitre les principaux résultats obtenus concernant les propriétés structurales, électronique et élastiques du GaAs, du GaP, et du GaAsP dans les polytypes cubiques 3C, et hexagonales 2H, 4H, 6H. Nous vérifions aussi leurs stabilités, mécaniques et dynamiques. Ensuite, nous étudierons la variation de ces paramètres en fonction du polytypisme notamment la variation du gap électronique.

Enfin, nous achèverons notre étude par une conclusion qui comportera une synthèse générale des travaux de recherche que nous avons menés ainsi qu'un récapitulatif des principaux résultats obtenus.

Ce travail sur l'influence du polytypisme sur les propriétés Optoélectroniques des composés III-V dopés par les éléments V a donné lieu à une publication dans des revues internationales avec référés. Elles sont inclues à la fin de cette thèse. A la fin, le travail est couronné par une conclusion générale et des perspectives envisagées.

Chapitre **1** Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Si la pratique et la théorie sont réunies, rien ne fonctionne et on ne sait pas pourquoi. – Albert Einstein –

Sommaire

1.1	Intr	oduction		14
1.2	Pro	blème qua	ntique à N électrons	15
1.3	Cas	d'un sys	tème de noyaux et d'électrons, approximation de Born-	
	Орр	enheimer		16
1.4	Mét	hodes de	résolution approchée	18
	1.4.1	Approxim	ation de Hartree	19
	1.4.2	Approxim	ation de Hartree-Fock	21
		1.4.2.1	Principe d'exclusion de Pauli	21
		1.4.2.2	Le problème de la corrélation	22
		1.4.2.3	Méthodes post-Hartree-Fock	23
1.5	\mathbf{Th}	éorie de la	fonctionnelle de la densité	24
	1.5.1	Théorèm	es de Hohenberg et Kohn	24
	1.5.2	Expression	n de la fonctionnelle énergie	25
	1.5.3	L'approch	e de Kohn-Sham : Approche orbitalaire	27
		1.5.3.1	Résolution	29
	1.5.4	Limitation	ns et approximations pour la fonctionnelle d'échange et de corrélation	30
		1.5.4.1	Approximation de la densité locale (LDA)	32
		1.5.4.2	L'approximation des gradients généralisée(GGA)	34

1.5.5 Théorème de Bloch et ondes planes	35
1.6 Les méthodes de calcul	37
1.6.1 Méthode des pseudopotentiels \ldots	39
1.6.1.1 Présentation	39
1.6.1.2 Exemples de pseudopotentiels	41
1.6.1.3 Expression de l'énergie totale dans l'approche pseudo-potentie	45
1.6.2 Codes utilisés	45
1.7 Conclusion	46

1.1 Introduction

Il est communément admis qu'un modèle physique simplifié, l'équation de Schrödinger électronique stationnaire dans l'approximation de Born-Oppenheimer et nonrelativiste, décrivant un ensemble d'électrons quantiques en interaction coulombienne entre eux et avec des noyaux supposés classiques, contient toute la physique nécessaire à la compréhension d'un grand nombre de phénomènes chimiques. Une des premières tâches de la chimie quantique est alors la détermination de l'énergie de l'état fondamental de ce modèle physique. En effet, il s'agit aussi d'un problème clé car il constitue souvent une étape préliminaire incontournable à la détermination des propriétés physicochimiques du système étudié. Pour résoudre ce problème, de nombreuses méthodes basées sur la construction explicite d'une approximation multidéterminantale pour la fonction d'onde de l'état fondamental ont été développées, en particulier les techniques variationnelles. En principe, ces méthodes sont capables d'approcher la solution exacte du modèle physique avec précision. En pratique, elles sont souvent limitées par la lourdeur du calcul mis en jeu, qui croit exponentiellement en fonction de la taille du système. En prouvant que la densité électronique de l'état fondamental d'un système électronique détermine l'énergie de cet état et en démontrant un principe variationnel pour atteindre cette énergie en fonction de la densité électronique, Hohenberg et Kohn [7] ont révolutionné le problème quantique à N corps, fondant la théorie de la fonctionnelle de la densité. En principe, il est alors possible de calculer exactement l'énergie de l'état fondamental en minimisant une fonctionnelle de la densité, le remplacement de la variable fonction d'onde par la variable densité constituant une simplification considérable du problème. En pratique, la forme explicite de cette fonctionnelle est inconnue et difficile à approcher, particulièrement sa partie cinétique pour laquelle il est difficile de rendre compte des effets de la statistique fermionique à partir de la seule densité. Kohn et Sham [8] ont eu l'idée de calculer explicitement une fraction importante de l'énergie cinétique exacte, constituée par l'énergie cinétique d'un système actif d'électrons sans interaction, de densité imposée par un potentiel effectif externe local, réduisant ainsi le problème à trouver une fonctionnelle de la densité approximative pour la partie restante de l'énergie seulement. Le prix à payer dans cette approche

est que la minimisation de l'énergie n'est plus effectuée par rapport à la densité mais par rapport à une fonction d'onde, certes uniquement monodeterminantale, associée au système actif sans interaction de Kohn-Sham. De nombreuses approximations ont été proposées pour la fonctionnelle d'échange-corrélation, la partie non triviale de la fonctionnelle de la densité établissant le lien entre le système actif de Kohn-Sham et le système physique. L'historique approximation locale à l'énergie d'échange-corrélation et les corrections de gradients qui ont suit, essentiellement construites à partir du modèle du gaz homogène d'électrons, sont apparues étonnamment performantes et ont fait de la méthode de Kohn-Sham un outil extrêmement puissant pour la physique de la matière condensée et la chimie théorique.

Dans ce chapitre nous présenterons les bases nécessaires à la compréhension de la théorie de la fonctionnelle de la densité ("Density Functional Theory ou DFT"), en résumant les différentes étapes du cheminement qui ont conduits à la formulation de cette théorie.

Ce chapitre décrit le problème quantique à N électrons étudié dans cette thèse et présente quelques aspects de l'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ce sujet très vaste n'est evidement pas traité içi de manière exhaustive. Les thèmes discutés ont été choisis principalement en raison de leur utilité pour le reste du manuscrit. Ce chapitre permet par ailleurs d'introduire les principales notations utilisées dans cette thèse.

1.2 Problème quantique à N électrons

On considère un système très général composé de N particules, numérotées par l'indice $i \in \{1..N\}$, la particule numéro i ayant pour masse m_i et pour coordonnée associée $r_i = (x_i, y_i, z_i)$. On note $r_0 = (r_1, ..., r_N)$ le vecteur de dimension 3N regroupant l'ensemble des coordonnées. Du point de vue de la physique classique, le système est décrit par l'ensemble des positions et des impulsions des particules. La physique quantique prend en compte leur aspect ondulatoire, en décrivant le système par une fonction d'onde $\Psi(r_0, t)$. Cette fonction d'onde évolue au cours du temps d'après l'équation de Schrödinger [9] (1926), qui s'écrit

$$\left[\sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + \hat{V}(r_0, t)\right] \Psi(r_0, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(r_0, t)}{\partial t}$$
(1.1)

L'opérateur Hamiltonien de ce système est défini comme

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + \hat{V}(r_0, t)$$
(1.2)

et l'opérateur impulsion \hat{p}_i pour la particule *i* s'écrit

$$\hat{p}_i = -i\hbar\nabla_{r_i} \tag{1.3}$$

A l'équilibre, on est dans le cas stationnaire et l'équation (1.1) devient une équation aux valeurs propres (l'indice des éléments propres est noté n). En reprenant l'opérateur Hamiltonien (1.2), celle-ci s'écrit

$$\hat{H}\Psi_n(r_0) = E_n\Psi_n(r_0) \tag{1.4}$$

Dans ce qui suit, nous nous intéressons à la résolution de l'équation (1.4), laquelle donne les fonctions d'onde $\Psi_n(r_0)$ du système et leurs énergies E_n (respectivement, les fonctions propres et les valeurs propres de l'opérateur Hamiltonien (1.2)) à l'équilibre. La possibilité de résoudre l'équation (1.4) dépend de l'expression de l'opérateur Hamiltonien \hat{H} . Nous la détaillons ci-après dans le cas qui nous intéresse, c'est-à dire celui des systèmes de noyaux et d'électrons (incluant les solides).

1.3 Cas d'un système de noyaux et d'électrons, approximation de Born-Oppenheimer

On considère cette fois un système de N_e électrons, l'électron $i \in \{1..N_e\}$ ayant pour masse m_e et pour coordonnée associée $r_i = (x_i, y_i, z_i)$, et de N_n noyaux atomiques, le noyau $I \in \{1..N_n\}$ ayant pour masse M_I , pour numéro atomique Z_I et pour coordonnée associée $R_I = (X_I, Y_I, Z_I)$. Pour ce système, l'opérateur Hamiltonien (1.2) se réecrit

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e}}_{\widehat{T}} + \underbrace{\sum_{I=1}^{N_n} \frac{\hat{p}_I^2}{2M_I}}_{\widehat{T}_n} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{-Z_I e^2}{|r_i - R_I|}}_{\widehat{V}_{ne}} + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{i,j=1, i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}}_{\widehat{V}_{ee}} + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{I,J=1, I \neq J}^{N_n} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}}_{\widehat{V}_{nn}}$$
(1.5)

où les opérateurs \hat{T} , \hat{T}_n , \hat{V}_{ne} , \hat{V}_{ee} , \hat{V}_{nn} représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons, l'énergie cinétique des noyaux, l'énergie d'interaction entre noyaux et électrons, l'énergie d'interaction entre électrons et l'énergie d'interaction entre noyaux. L'opérateur Hamiltonien (1.5) peut être simplifié au moyen de l'approximation de Born-Oppenheimer [10] (1927). Cette approximation est basée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus massifs que les électrons (environ 1836 fois) et se déplacent ainsi beaucoup plus lentement (cf. la masse au dénominateur de l'énergie cinétique). On peut considérer que la relaxation électronique par rapport à celle des noyaux se fait de manière instantanée. Il paraît alors légitime de découpler ces mouvements et de calculer les énergies électroniques par rapport à une position fixe des noyaux. Ainsi, on peut décomposer la fonction d'onde totale comme un produit de la fonction d'onde des noyaux et de celle des électrons.

$$\Psi(r_1, ..., r_{N_e}, R_1, ..., R_{N_n}) = \Psi_{noyaux}(R_1, ..., R_{N_n}) \times \Psi_e(r_1, ..., r_{N_e})$$
(1.6)

L'énergie cinétique des noyaux devient négligeable devant celle des électrons et la répulsion entre noyaux devient une simple constante pour une géométrie donnée. On construit ainsi l'hamiltonien électronique. Il s'agit donc de résoudre l'équation (1.4) en ne considérant que la partie électronique de l'opérateur Hamiltonien (1.5), qui s'écrit

$$\hat{H}_{e} = \underbrace{\sum_{i=1}^{N_{e}} \frac{\hat{p}_{i}^{2}}{2m_{e}}}_{\hat{T}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_{e}} \sum_{I=1}^{N_{n}} \frac{-Z_{I}e^{2}}{|r_{i} - R_{I}|}}_{\hat{V}_{ne}} + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{i,j=1, i \neq j}^{N_{e}} \frac{e^{2}}{|r_{i} - r_{j}|}}_{\hat{V}_{ee}}$$
(1.7)

On réecrit et on simplifie l'opérateur Hamiltonien électronique (1.7) en remplaçant l'opérateur impulsion \hat{p}_i par son expression (1.3), et en se plaçant dans le système d'unités atomiques (dans lequel $m_e = 1$, $\hbar = 1$). De plus, on remarque que l'action des noyaux sur un électron donné (numéro *i*) s'écrit sous la forme d'un potentiel extérieur, donné par

$$v_{ext}(r_i) = \sum_{I=1}^{N_n} \frac{-Z_I e^2}{|r_i - R_I|}$$
(1.8)

On introduit cette notation dans l'expression (1.7). En remplaçant la notation \hat{V}_{ne} par \hat{V}_{ext} , on obtient au final

$$\hat{H}_{e} = -\frac{1}{2} \underbrace{\sum_{i=1}^{N_{e}} \nabla_{r_{i}}^{2}}_{\hat{T}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_{e}} v_{ext}(r_{i})}_{\hat{V}_{ext}} + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{i,j=1,i\neq j}^{N_{e}} \frac{e^{2}}{|r_{i} - r_{j}|}}_{\hat{V}_{ee}}$$
(1.9)

On s'intéresse maintenant à la résolution de l'équation (1.4) associée à l'opérateur Hamiltonien (1.9). Cette dernière est très complexe, du fait des interactions entre électrons décrites par le terme \hat{V}_{ee} . De ce fait, il est en général impossible d'effectuer cette résolution analytiquement, sauf pour l'atome d'hydrogène (un seul proton et un seul électron) et les ions hydrogénoïdes (noyau composé d'un nombre quelconque de protons et de neutrons, mais toujours un seul électron). Dans ce cas, le terme \hat{V}_{ee} disparaît de l'opérateur Hamiltonien (1.9), ce qui permet le calcul exact des fonctions d'onde du système et leurs énergies. Ces cas particuliers fournissent néanmoins une base utile pour l'interprétation de la structure électronique d'un système dans la limite atomique. Pour en revenir au cas général, on peut envisager de résoudre numériquement l'équation (1.4) associée à l'opérateur Hamiltonien (1.9). Là encore, la résolution demeure difficile du fait de la complexité de l'équation, laquelle croît de manière exponentielle avec le nombre N_e d'électrons. Pour un solide, N_e est généralement trop grand (et tend vers l'infini dans le cas d'un solide périodique) pour que la résolution puisse être faite dans un temps raisonnable. Il convient donc de développer des méthodes de résolution approchée.

1.4 Méthodes de résolution approchée

Depuis la dérivation de l'équation de Schrödinger, des efforts considérables ont été menés pour développer des méthodes de résolution approchée. Nous en décrivons ici quelques-unes, lesquelles, outre leur caractère fondateur, ont pour point commun de chercher sous une forme particulière des fonctions d'onde solutions de l'équation (1.4) associée à l'opérateur Hamiltonien (1.9). Cela sera l'occasion d'introduire les notions d'approximation de champ moyen et de corrélations électroniques, essentielles pour ce qui suit. Nous expliquerons ensuite comment concilier ces deux notions.

1.4.1 Approximation de Hartree

Une première méthode de résolution approchée, proposée par Hartree en 1928 [11], consiste à chercher des solutions de l'équation (1.4) avec des variables séparées (forme la plus commode mathématiquement), c'est-à-dire de la forme

$$\Psi_n(r_1, ..., r_{N_e}) = \phi_1(r_1) \times ... \times \phi_{N_e}(r_{N_e})$$
(1.10)

Ceci constitue l'approximation de Hartree. Physiquement, elle consiste à remplacer le système d'électrons en interaction par un système d'électrons indépendants dans un potentiel extérieur, lequel est généré par l'énergie potentielle d'interaction de l'électron considéré avec tous les électrons du système (lui-même inclus)(Figure 1.1). Cette idée constitue la base de l'approximation dite de champ moyen, l'une des approches les plus simples pour traiter les systèmes en interaction. L'Hamiltonien mono-électronique peut alors s'écrire comme (ε_0 est la constante diélectrique du vide) :

$$\hat{H}_{i} = -\frac{1}{2} \nabla_{r_{i}}^{2} - \frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}} \sum_{I=1}^{N_{n}} \frac{Z_{I}}{|r_{i} - R_{I}|} + \frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}} \int \sum_{i=1}^{N_{e}} \frac{|\phi_{i}(r')|^{2}}{|r_{i} - r'|} dr'$$

$$= -\frac{1}{2} \nabla_{r_{i}}^{2} - \frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}} \sum_{I=1}^{N_{n}} \frac{Z_{I}}{|r_{i} - R_{I}|} + V_{H}(r_{i})$$
(1.11)

Où le premier terme correspond à l'énergie cinétique, puis le deuxième et troisième termes correspondent au potentiel, dit effectif, ressenti par les électrons. Ainsi, ce potentiel tient compte de l'interaction électron-noyau et de l'interaction électron-électron.

$$V_{eff}(r) = V_N(r) + V_H(r)$$
(1.12)

Dans une telle approche, l'application du principe variationnel fait apparaître un système de N_e équations de Schrödinger mono-électroniques : donnant chacune une fonction d'onde à un corps $\phi_i(r_i)$ (et non plus une seule équation donnant une fonction d'onde à N_e corps).

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i(r) + V_{eff}(r)\phi_i(r) = \epsilon_i\phi_i(r)$$
(1.13)

A l'aide des fonctions d'ondes mono-électroniques obtenues d'après la solution de

l'équation (1.13), la densité électronique du système est obtenue :

$$n(r) = \sum_{i} \phi_i(r) * \phi_i(r) \tag{1.14}$$

L'inter-dépendance entre la fonction d'onde et le potentiel de Hartree, se fait à travers l'équation de Poisson.

$$\Delta V_H(r) = -n(r)/\varepsilon_0 \tag{1.15}$$

Etant donné que le potentiel de Hartree dépend de l'orbitale ϕ_i (les fonctions d'onde doivent redonner le potentiel extérieur utilisé pour les calculer), la résolution de l'équation (1.13) nécessite d'introduire une autre notion importante, celle d'auto-cohérence : Pour assurer cette auto-cohérence, ces équations sont résolues de manière itérative. 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 1.5.3.



FIGURE 1.1 — Les répulsions électrons-électrons

Ainsi, l'approximation de Hartree contitue une première approche pour les systèmes d'électrons en interaction. Cependant, la séparation des variables dans la forme de la fonction d'onde (1.10) comporte une limitation physique majeure : elle ne permet pas de respecter l'antisymétrie de la fonction d'onde totale (et donc le principe de Pauli), nécessaire dans le cas d'un système de fermions d'après le théorème de spin-statistique [12,13], en plus l'Hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen. La méthode de Hartree-Fock est un rafinement appréciable de la méthode de Hartree, dans laquelle le produit de Hartree est remplacé par une fonction d'onde donnée par un déterminant de Slater, qui satisfait la condition de l'antisymétrie et permet d'introduire les effets d'échange électronique.

1.4.2 Approximation de Hartree-Fock

Bien que l'approche de Hartree soit facilement traitable de manière numérique via l'auto-cohérence comprise à l'intérieur de celle ci, cette approximation ne parvient pas à capturer des éléments physiques essentiels. En particulier, le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. Il est néanmoins possible de concilier la séparation des variables et le principe de Pauli en modifiant la forme (1.10) des fonctions d'onde.

1.4.2.1 Principe d'exclusion de Pauli

En effet, les électrons sont des particules de types fermions indiscernables et de spin égal à 1/2. Le principe de Pauli énonce clairement que deux fermions de même spin ne peuvent occuper le même état quantique puisque leur fonction d'onde est antisymétrique. L'interaction manquante dans l'approche de Hartree est donc l'interaction d'échange qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des positions pour n'importe quelle paire d'électrons et qui rend compte du fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment :

$$\Psi_n(r_1, \dots, r_a, \dots, r_b, \dots, r_{N_e}) = -\Psi_n(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_{N_e})$$
(1.16)

où les positions des électrons a et b ont été interverties. Afin de tenir compte de l'indiscernabilité des particules et du caractère antisymétrique de la fonction d'onde, en 1930, Fock [14] propose d'exprimer la fonction d'onde totale comme combinaison d'expressions à variables séparées, sous la forme d'un déterminant de Slater-antisymétrique, en accord avec les postulats de la mécanique quantique.

$$\Psi_n(r_1, \dots, r_{N_e}) = \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \dots & \phi_{N_e}(r_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(r_{N_e}) & \dots & \phi_{N_e}(r_{N_e}) \end{vmatrix}$$
(1.17)

donnant l'approximation dite de Hartree-Fock. En appliquant le principe variationnel, l'Hamiltonien mono-électronique prend cette forme :

$$\hat{H}_{i} = -\frac{1}{2} \nabla_{r_{i}}^{2} - \frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}} \sum_{I=1}^{N_{n}} \frac{Z_{I}}{|r_{i} - R_{I}|} + V_{H}(r_{i}) - \frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}} \int \sum_{i=1}^{N_{e}} \frac{\phi_{i}(r') * \phi_{i}(r')}{|r_{i} - r'|} dr' \quad (1.18)$$

En comparant à l'équation (1.11), on peut voir le dernier terme apparaître, l'intégrale d'échange qui provient de la nature antisymétrique de la fonction d'onde électronique. La complexité apportée par la prise en compte de l'échange est forte, rendant les calculs de type Hartree-Fock considérablement plus lourds en terme d'effort de calcul, cela est rendu visible de par la non linéarité en ϕ_i de ce dernier terme.

Bien que permettant de prendre en compte le principe de Pauli au travers de l'interaction d'échange, cette méthode présente toutefois elle aussi une limitation. En effet, la forme (1.17) des fonctions d'onde ne permet pas de décrire les corrélations entre les électrons.

1.4.2.2 Le problème de la corrélation

La conséquence du principe d'exclusion de Pauli implique une séparation spatiale, que l'on considère sphérique en première approximation, entre des électrons de même spin, induisant un espace vide ayant une charge équivalente à +1/2e autour de l'électron. Cet espace, appelé "trou de Fermi", illustre parfaitement le phénomène d'échange pour des paires d'électrons de même spin, i.e. $\uparrow - \uparrow$ ou $\downarrow - \downarrow$. Quel phénomène apparaît lorsque ces électrons sont de spins opposés ? Dans ce cas, aucun principe, tel que celui de Pauli, n'empêche ces électrons de se trouver dans la même région de l'espace. Ainsi, ils peuvent pénétrer dans le « trou de Fermi ». Au contraire des paires d'électrons de même spin , les paires d'électrons de spin opposés ne sont pas traités par Hartree-Fock, le phénomène de « corrélation » n'est pas pris en compte dans cette approche. De la même manière que le postulat du « trou d'échange de Fermi » excluant les électrons de spins parallèles de la même région, un « trou de corrélation » peut être imaginé s'agissant d'électrons de spins opposés, ceux-ci étant corrélés par des interactions Coulombiennes. Ces quasiparticules contribuent donc, elles aussi, à l'énergie totale du système. D'après le formalisme établi dans la section 1.4.2, l'énergie propre à la corrélation appelé E_{corr} peut se trouver comme étant la différence entre l'énergie totale et celle de Hartree-Fock :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \tag{1.19}$$

1.4.2.3 Méthodes post-Hartree-Fock

Il est possible d'améliorer l'approximation de Hartree-Fock pour y inclure la prise en compte des corrélations. On sort alors de l'approximation de champ moyen. On peut notamment exprimer la fonction d'onde totale non plus sous la forme d'un unique déterminant de Slater, mais d'une combinaison linéaire de ceux-ci. Cela donne lieu à la méthode dite d'interaction de configuration [15,16]. Une telle approche permet, en théorie, de décrire les corrélations électroniques. Toutefois, elle est très couteuse en temps de calcul. Pour la méthode d'interaction de configuration, la complexité de la résolution croît de manière exponentielle avec le nombre d'électrons N_e . Ainsi, bien que les méthodes post-Hartree-Fock demeurent utilisables pour des systèmes réduits tels que des molécules, il est inenvisageable de les appliquer à des systèmes plus grands, tels les solides, auxquels nous nous intéressons. Il convient donc de trouver un autre moyen de prendre en compte les corrélations électroniques.

Comment procéder ? Pour les systèmes qui nous intéressent, le fait de se ramener à N_e équations à un corps à partir de l'équation à N_e corps est souhaitable, du fait de la réduction du coût de calcul. Afin de permettre cela tout en prenant en compte les corrélations électroniques, une possibilité est d'aller plus loin que la seule recherche de solutions de l'équation (1.4) sous une forme particulière. On peut entreprendre, en plus, d'exprimer le terme d'interaction entre électrons (ainsi que les autres termes de l'opérateur Hamiltonien) sous une autre forme, dépendant explicitement de la densité électronique et non plus des fonctions d'onde. Cette idée a été proposée en 1927 par Thomas [17] et Fermi [18]. Leur modèle, dit de Thomas-Fermi, permet de calculer la densité électronique d'un système d'électrons en interaction dans son état fondamental, en supposant que le gaz d'électrons inhomogène en interaction peut, localement, être décrit comme un gaz d'électrons homogène sans interaction. Ce modèle n'utilise pas la notion de fonction d'onde, et est basé uniquement sur la densité électronique. Cependant, les termes d'énergie cinétique et d'interaction entre électrons (en-dehors de la partie classique) ne peuvent être exprimés en fonction de la densité. On ne peut donc les représenter que de manière approximative. Cela est à l'origine de limitations physiques importantes pour ce modèle. Par exemple, plus tard en 1962, Teller prouva que le modèle de Thomas-Fermi ne permet pas de décrire correctement la liaison moléculaire [19]. Il convient donc d'aller plus loin que le modèle de Thomas-Fermi. C'est l'objet de la théorie de la fonctionnelle de la densité, présentée ci-après.

1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), clé de voûte du calcul ab initio moderne pour les solides, a été élaborée en 1964 par Hohenberg et Kohn [20]. Ces derniers reprennent l'idée du modèle de Thomas-Fermi et proposent un formalisme permettant de calculer l'état fondamental d'un système en se basant sur sa densité électronique. Ce formalisme prend en compte les corrélations électroniques, tout en se ramenant à un système de N_e équations à un corps, présentant donc un coût de calcul moindre. De ce fait, l'application du principe variationnel permet également d'obtenir un système d'équations à un corps [21], dites de Kohn-Sham, que l'on peut résoudre en pratique. Cette théorie servira de base pour nos calculs. Nous la décrivons ici, en détaillant l'application du principe variationnel menant aux équations de Kohn-Sham. Nous discutons ensuite de ses limitations.

1.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn fait le lien entre le potentiel extérieur et la densité électronique

Théorème 1

Pour un système donné de N_e électrons dans un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$, ce dernier est déterminé uniquement par la densité électronique n(r).

Or, le potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ est justement la seule quantité non explicitée dans l'opérateur Hamiltonien (1.9) (il contient le potentiel (1.8) crée par les noyaux, auquel s'ajoute un autre potentiel extérieur éventuel). Cela implique que ce dernier peut s'exprimer uniquement en fonction de la densité électronique, et est donc une fonctionnelle de celle-ci. Il en va de même pour la fonction d'onde totale du système, qui est elle-même déterminée par l'opérateur Hamiltonien. Ainsi, toute observable du système (c'est-à dire la valeur moyenne d'un opérateur \hat{O}) s'exprime également comme fonctionnelle de la densité électronique. En particulier, l'observable associée à l'opérateur Hamiltonien n'est autre que l'énergie électronique totale du système. Cette dernière est donc une fonctionnelle de la densité, et s'écrit

$$\mathcal{E}[n(r)] = \frac{\langle \Psi[n(r)] | \hat{H}[n(r)] | \Psi[n(r)] \rangle}{\langle \Psi[n(r)] | \Psi[n(r)] \rangle}$$
(1.20)

C'est là l'implication majeure du premier théorème de Hohenberg et Kohn. Elle est complétée par le second théorème, qui fait le lien avec l'état fondamental du système. **Théorème 2**

Pour un système donné de N_e électrons dans un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ donné, la densité électronique $n_0(r)$ minimisant la fonctionnelle énergie est la densité électronique du système dans son état fondamental.

$$\mathcal{E}[n_0(r)] = \min_n \mathcal{E}[n(r)] \tag{1.21}$$

la minimisation étant faite sous la contrainte

$$\int n(r)dr = N_e \tag{1.22}$$

1.5.2 Expression de la fonctionnelle énergie

Pour effectuer la minimisation du théorème 2, il est nécessaire d'expliciter l'expression de la fonctionnelle énergie électronique totale $\mathcal{E}[n(r)]$ en fonction de la densité électronique. Pour ce faire, une première étape est d'effectuer une recherche contrainte sur la densité électronique, proposée par Levy [22, 23] : pour une densité électronique
donnée n(r), $\mathcal{E}[n(r)]$ est le minimum sur l'ensemble des fonctions d'onde antisymétriques à N_e particules donnant la densité n(r), c'est-à-dire satisfaisant la relation

$$n(r) = \int \left| \Psi(r_1, ..., r_{N_e-1}, r) \right|^2 dr_1 ... dr_{N_e-1}$$
(1.23)

que l'on note plus simplement $\Psi \to n$. Ainsi, la définition de $\mathcal{E}[n(r)]$ s'écrit

$$\mathcal{E}[n(r)] = \min_{\Psi \to n} \frac{\langle \Psi | \hat{H}[n(r)] | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$
(1.24)

Une deuxième étape est de décomposer l'opérateur Hamiltonien de manière analogue à l'équation (1.9), chacun des termes donnant une fonctionnelle de la densité à part entière. Ainsi, l'équation (1.24) se met sous la forme

$$\mathcal{E}[n(r)] = \mathcal{T}[n(r)] + \mathcal{V}_{ee}[n(r)] + \mathcal{V}_{ext}[n(r)]$$
(1.25)

où $\mathcal{T}[n(r)]$ est la fonctionnelle énergie cinétique des électrons, $\mathcal{V}_{ee}[n(r)]$ est la fonctionnelle énergie d'interaction entre électrons, et $V_{ext}[n(r)]$ est la fonctionnelle énergie potentielle extérieure. Cette dernière dépend du potentiel extérieur $v_{ext}(r)$ considéré, et s'exprime explicitement en fonction de la densité électronique comme

$$\mathcal{V}_{ext}[n(r)] = \int v_{ext}(r)n(r)dr \qquad (1.26)$$

À l'inverse, les fonctionnelles énergie cinétique des électrons et énergie d'interaction entre électrons ne dépendent pas du potentiel extérieur considéré. De ce fait, on les regroupe au sein d'une même fonctionnelle, appelée fonctionnelle universelle de la densité

$$\mathcal{F}[n(r)] = \mathcal{T}[n(r)] + \mathcal{V}_{ee}[n(r)]$$
(1.27)

La théorie de la fonctionnelle de la densité permet ainsi de ramener le problème de minimisation (1.24) à la minimisation d'une fonctionnelle sous la contrainte (1.22), ce qui semble plus à la portée des moyens de calculs disponibles. La difficulté est qu'on ne connaît pas d'expression de la fonctionnelle $\mathcal{F}[n(r)]$ qu'on puisse utiliser en pratique pour mener à bien les calculs. Cette fonctionnelle regroupe deux termes ($\mathcal{T}[n(r)]$ et $\mathcal{V}_{ce}[n(r)]$) eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement, leur expression analytique pour le système de N électrons interagissant est inconnue. Ce théorème présente un grand inconvénient pour son application directe en pratique. Ce problème peut être contourné par des approximations, dont la plus répondue et sans aucun doute celle de Kohn et Sham.

Dans ce travail, nous nous focaliserons sur la DFT appliquée à la détermination de l'état fondamental, selon le formalisme développé par Kohn et Sham en 1965 ([21]), présenté dans la section suivante. Évidemment, des méthodes étendues et généralisées aux états excités existent, tel que la DFT dépendante du temps (time dependent density functional theory - TDDFT) ([24]), d'autres généralisations du formalisme de Kohn-Sham ([25]) ou encore l'approximation GW([26]) qui n'entre pas dans le cadre de la DFT.

1.5.3 L'approche de Kohn-Sham : Approche orbitalaire

De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par Kohn et Sham (KS) en 1965. Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes [27]. Kohn et Sham on eut l'idée, de considérer un système fictif de N électrons indépendants ($\mathcal{V}_{ee} = 0$), dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les N orbitales φ_i des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction. Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant (numériquement maniable), en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $\mathcal{E}_{xc}[n(r)]$. Kohn et Sham ont proposé les séparations suivantes :

Première étape :

$$\mathcal{T}[n(r)] = \mathcal{T}_s[n(r)] + (\mathcal{T}[n(r)] - \mathcal{T}_s[n(r)])$$
(1.28)

Où $\mathcal{T}_s[n(r)]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction et de même densité électronique. Ce terme vient d'une construction artificielle. On ne connaît pas l'expression de \mathcal{T}_s en fonction de [n(r)], on sait en revanche la calculer en réintroduisant une description orbitalaire :

$$\mathcal{T}_s[n(r)] = \sum_i f_i \int \varphi_i(r) (\frac{1}{2} \nabla^2) \varphi_i(r) dr$$
(1.29)

Où f_i sont les nombres d'occupation des orbitales $([n(r)] = \sum_i f_i |\varphi_i(r)^2|)$ Seconde étape :

$$\mathcal{V}_{ee}[n(r)] = \mathcal{E}_H[n(r)] + (\mathcal{V}_{ee}[n(r)] - \mathcal{E}_H[n(r)])$$
(1.30)

Où $\mathcal{E}_H[n(r)]$ est l'énergie d'interaction coulombienne d'une distribution de charge classique (c'est à dire qui ne prend pas en compte l'aspect discret des électrons). Elle s'écrit :

$$\mathcal{E}_{H}[n(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr$$
(1.31)

Finalement, $\mathcal{F}[n(r)]$ se sépare en trois parties

$$\mathcal{F}[n(r)] = \mathcal{T}_s[n(r)] + \mathcal{E}_H[n(r)] + \mathcal{E}_{xc}[n(r)]$$
(1.32)

Où on définit le terme d'échange et de corrélation

$$\mathcal{E}_{xc}[n(r)] = \left(\mathcal{V}_{ee}[n(r)] - \mathcal{E}_{H}[n(r)]\right) + \left(\mathcal{T}[n(r)] - \mathcal{T}_{s}[n(r)]\right)$$
(1.33)

Dans $\mathcal{E}_{xc}[n(r)]$, l'énergie d'échange provient du fait que la fonction d'onde d'un système à plusieurs électrons, qui sont des fermions, doit être antisymétrique vis à vis de l'échange de n'importe quelle paire d'électrons. Cette antisymétrie produit une séparation spatiale entre les électrons de même spin, ce qui réduit l'énergie de Coulomb du système électronique. C'est cette contribution qui est appelée énergie d'échange. L'énergie d'échange d'un gaz d'électrons uniforme est connue. L'énergie de Coulomb peut être réduite encore si les électrons de spins opposés sont aussi séparés spatialement. C'est cette différence qui est appelée énergie de corrélation. Il est très difficile de calculer l'énergie de corrélation d'un système complexe. En résumé, $\mathcal{E}_{xc}[n(r)]$ est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie ainsi que la contribution provenant des interactions électroniques non prises en compte dans \mathcal{T}_s et \mathcal{E}_H . Finalement la seule inconnue de notre problème devient alors le terme d'échange et de corrélation $\mathcal{E}_{xc}[n(r)]$ qui n'est pas plus facile à calculer que $\mathcal{F}[n(r)]$ mais qui, comme on le vérifie, a l'avantage d'être beaucoup plus faible. Il est surtout beaucoup plus faible que $\int v_{ext}(r)n(r)dr$, $\mathcal{T}_s[n(r)]$ et $\mathcal{E}_H[n(r)]$ trois termes qui déterminent de façon générale les propriétés du système. Avec cette définition de l'énergie d'échange et corrélation, le théorème de Hohenberg et Kohn dit que l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle de l'énergie totale donnée par Kohn et Sham :

$$\mathcal{E}[n(r)] = \mathcal{T}_s[n(r)] + \mathcal{E}_H[n(r)] + \mathcal{E}_{xc}[n(r)] + \int v_{ext}(r)n(r)dr \qquad (1.34)$$

On en déduit les équations de Kohn et Sham qui permettent de résoudre le problème :

$$\mathcal{V}_{eff}(r) = \mathcal{V}_H[n(r)] + \mathcal{V}_{xc}[n(r)] + \mathcal{V}_{ext}[n(r)]$$
(1.35)

$$\left(\left[n(r)\right] = \sum_{i} f_{i} \left|\varphi_{i}(r)^{2}\right|\right)$$
(1.36)

$$\underbrace{\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \mathcal{V}_{eff}(r)\right)}_{\hat{\mathcal{H}}_{KS}[n(r)]}\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r)$$
(1.37)

Où : les φ_i sont les états à une seule particule.

$$\mathcal{V}_{H}[n(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr'$$
(1.38)

est le potentiel de Hartree des électrons.

$$\mathcal{V}_{xc}[n(r)] = \frac{\partial \mathcal{E}_{xc}[n(r)]}{\partial n(r)} \tag{1.39}$$

De plus, on fait apparaître dans (1.38) l'opérateur Hamiltonien de Kohn-Sham $\hat{\mathcal{H}}_{KS}[n(r)]$, opérateur à un corps dont les valeurs et les vecteurs propres sont respectivement les énergies ε_i et les fonctions d'onde φ_i de Kohn-Sham. Notons que les fonctions d'onde de Kohn-Sham n'ont pas de sens physique en tant que telles, mais reproduisent par la formule (1.37) la densité électronique du système réel.

1.5.3.1 Résolution

La résolution des équations de Kohn-Sham (1.37) permet de calculer la structure électronique en DFT, donnée par les fonctions d'onde de Kohn-Sham φ_i , leurs énergies ε_i et leurs occupations f_i . Il convient néanmoins de vérifier l'auto-cohérence entre ces quantités. D'une part, les fonctions d'onde et leurs énergies sont obtenues grâce aux équations (1.37), à partir de la densité électronique. Réciproquement, cette dernière est calculable à partir de l'expression des fonctions d'onde, par l'équation (1.36). Toutes ces quantités sont donc reliées entre elles de manière cyclique.

Ainsi, les équations de Kohn-Sham (1.37) sont en pratique résolues de manière itérative, comme illustré dans la figure 1.2. On part d'une expression de départ, soit de la densité électronique, soit des fonctions d'onde de Kohn-Sham (desquelles on déduit directement la densité électronique par l'équation (1.36). On en déduit l'expression de l'opérateur Hamiltonien de Kohn-Sham. La résolution des équations de Kohn-Sham (1.37) donne alors de nouvelles fonctions d'onde φ_i , et une nouvelle densité électronique, toujours par l'équation (1.36). À chaque itération, on vérifie l'auto-cohérence (AC) entre la valeur d'une quantité choisie (la densité électronique, les fonctions d'onde ou les énergies de Kohn-Sham) à l'itération courante (numéro n) et celle à l'itération précédente (numéro n - 1). On arrête le processus lorsque la quantité choisie ne varie plus d'une itération à l'autre. Afin d'accélérer la convergence, on peut réaliser un mélange de la densité électronique, en utilisant ses valeurs aux itérations précédentes.

1.5.4 Limitations et approximations pour la fonctionnelle d'échange et de corrélation

La seule inconnue demeurant dans la résolution des équations de Kohn-Sham est l'expression de la partie d'échange et de corrélation, que nous n'avons pas explicitée dans l'équation (1.35) et qui ne représente qu'environ 10% de l'énergie totale. C'est là la limitation majeure de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne disent rien quant à son expression exacte, qui demeure inconnue. Il est donc nécessaire, en pratique, d'utiliser une expression approchée pour la fonctionnelle énergie d'échange et de corrélation, ce qui permet de résoudre les équations de Kohn-Sham. Pour cette raison, les modèles de type Kohn-Sham utilisés en pratique,



FIGURE 1.2 — Schéma de calcul auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham (1.37) en DFT, avec mélange de la densité. On débute en initialisant les fonctions d'onde de Kohn-Sham $\varphi_i(r)$ ou la densité n(r). À chaque itération, on vérifie l'autocohérence (AC) entre les différentes quantités (au choix, fonctions d'onde, densité ou énergie totale) à l'itération actuelle et à l'itération précédente.

dans lesquels on remplace la fonctionnelle $\mathcal{E}_{xc}[n(r)]$ exacte par une approximation, donnent de bien meilleurs résultats que les modèles comme ceux de type Thomas-Fermi dans lesquels on cherche à approcher directement la fonctionnelle $\mathcal{F}[n(r)]$. La validité du modèle de Kohn-Sham dépend exclusivement de la qualité de la fonctionnelle d'échange-corrélation approchée $\mathcal{E}_{xc}[n(r)]$ utilisée dans le calcul car la forme exacte de ces fonctionnelles est inconnue. Certaines méthodes ont été développées afin de trouver des approximations de la fonctionnelle d'échange corrélation et sont brièvement décrites dans la section suivante.

1.5.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'expression de la LDA fut proposée par Kohn et Sham en 1965 [21], l'idée étant de considérer un gaz d'électrons inhomogène comme homogène localement, c'est-à-dire de ne pas considérer les effets de variation de la densité. Ainsi, dans cette approximation, le terme d'échange-corrélation ne dépend que de la valeur locale de la densité :

$$\mathcal{E}_{xc}^{LDA}[n(r)] = \int n(r)\epsilon_{xc}^{homo}[n(r)]dr \qquad (1.40)$$

où ϵ_{xc}^{homo} est la contribution à l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un gaz d'électron homogène, paramétrisée plus tard par Perdew et Zunger [28]. Il est important de noter que cette fonctionnelle n'est dépendante que de r, d'où son caractère local. Il est facile de généraliser cette expression au cas de système magnétique polarisé en spin, la LSDA (Local Spin Density Approximation) exprime le potentiel d'échangecorrélation en fonction de la densité polarisée en spin :

$$\mathcal{E}_{xc}^{LSDA}[n(r)] = \int \left[n_{\uparrow}(r) + n_{\downarrow}(r) \right] \epsilon_{xc}^{homo} \left(n_{\uparrow}(r), n_{\downarrow}(r) \right) dr \tag{1.41}$$

L'application de cette fonctionnelle, bien que simpliste à certains égards, a démontré une amélioration des résultats par rapport à l'approximation de Hartree-Fock. Cela peut s'expliquer par :

- la LDA étant exacte pour les systèmes à densité uniforme, et presque exacte pour les cas où les variations de densité sont faibles, l'étude de métaux simples dans le cadre de cette approximation est réaliste.
- l'annulation d'erreurs entre le terme d'échange et de corrélation peut amener à des résultats de qualité pour certains matériaux.

Néanmoins, le caractère très local de cette fonctionnelle entraîne forcément des échecs pour la description de systèmes plus complexes. C'est pourquoi la construction d'une fonctionnelle d'échange-corrélation plus réaliste semble évident.

Limites de la LDA

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 douce pour que le trou d'échange-corrélation ne soit pas déformé, c'est-à-dire si

$$\left|\frac{\nabla n}{n}\right| \le k_F \tag{1.42}$$

Dans les cas pratiques, la LDA s'applique également bien au-delà de ce critère. En effet, on peut montrer [29] que le trou d'échange-corrélation calculé en LDA satisfait la règle de somme exacte (le trou contient exactement la charge d'un électron) :

$$\int h_{xc}^{LDA}(r,r')dr' = -1$$
 (1.43)

De plus, seule la moyenne sphérique de $h_{xc}^{LDA}(r, r')$ 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 [30]. 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.

Amélioration de la LDA : Méthode LDA-1/2

Comme mentionné précédemment, la LDA approxime le potentiel d'échange-corrélation du solide par celui d'un gaz homogène d'électrons libres. Si cette approche peut sembler justifiée pour un métal, dans le cas des semiconducteurs elle pose un problème majeur : le potentiel d'échange-corrélation présente une discontinuité lorsqu'on ajoute ou enlève un électron au système, ce qui conduira systématiquement à des gaps erronés. Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semiconducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes f ou d étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques. Pour contourner ces limitations, plusieurs méthodes ont été proposé. Parmi lesquels l'approximation GW (méthode des fonctions de Green), ou on passe ainsi d'un électron unique se déplaçant dans un potentiel effectif à un quasi-électron se déplaçant dans un potentiel dynamiquement écranté. D'autres procédures ont été également proposées tel que la correction de self-interaction (SIC), ASIC (Atomic SIC), hybrid functionals, screened exchange (SX-LDA), et LDA+U (GGA+U) nécessitant des paramètres empiriques...etc. Ces méthodes sont très lourdes d'un point de vue numérique, ce qui complique leurs applications dans les systèmes étendus. Il est donc nécessaire de recourir à d'autres approximations moins coûteuses numériquement et qui permettent de remédier au problème de la sous-estimation de la bande interdite en DFT. En 2008 Ferreira et ses co-équipiers [4, 31] ont proposé une théorie qui vise à apporter les corrections d'énergie propre, la méthode LDA-1/2dont les effets améliorent le calcul des structures électroniques, de plus elle ne contient aucun paramètres empiriques ou ajustables. Cette méthode est similaire à la méthode de correction de self-interaction (SIC) puisque les deux tentent de résoudre le problème du gap électronique en corrigeant l'interaction propre (self-interaction) de l'électron. Le grand succès de cette méthode est sa description fiable des états excités des solides, en donnant des énergies de gap, masses effectives et des structures de bandes en excellents accord avec celles trouvées expérimentalement. En plus de son efficacité dans les calculs, cette méthode est très simple à implémenter.

1.5.4.2 L'approximation des gradients généralisée(GGA)

D'après la formule de la LDA, cette expression peut être considérée comme le premier terme d'un développement de Taylor. L'idée la plus simple pour étendre cette fonctionnelle au delà de la LDA est d'inclure les variations de la densité autour de la position spatiale r à travers son gradient $\nabla n(r)$.

Cela a conduit à la création de la méthode de développement du gradient (Gradient Expansion Approximation - GEA), qui s'est révélée être inefficace pour obtenir des résultats en accord avec la réalité. En effet, les règles auxquelles devaient obéir le trou d'échange-corrélation dans le système, par exemple la densité négative dans le trou d'échange, n'étant plus respectées, conduisait à la description de situations nonphysiques. En revanche, plutôt que d'étendre le développement de Taylor selon $\nabla n(r)$ mais, en combinant les termes locaux avec les termes non-locaux (gradient de la densité), cela a permis la création d'une nouvelle classe de méthode : les approximations de gradients généralisés (GGA).

$$\mathcal{E}_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int n(r)\epsilon_{xc}^{homo}(n(r))F_{xc}(n(r), |\nabla[n(r)]|)dr$$
(1.44)

où la fonction F_{xc} permet la prise en compte des variations de la densité autour de r et corrige l'expression de la LDA dans l'équation (1.40). Parmi ces corrections, différentes formes ont été développées afin d'exprimer la fonction F_{xc} . Entre autres, on peut citer celle de Becke en 1988, appelée B88([32]) construite de telle manière à reproduire le comportement asymptotique du terme d'échange. Celle développée par Perdew et al. en 1986 ([33]), qui apporte une correction au terme de corrélation, spécifiquement dans le cas d'atomes, molécules ou de surfaces métalliques. Et d'autres, largement utilisées de nos jours, telles que PW91 ([34]) développé par Perdew et Wang ou encore la reformulation de PW91 par Perdew, Burke et Enzerhof, appelée PBE ([35], [36]), utilisée lors de ce travail.

1.5.5 Théorème de Bloch et ondes planes

Dans un réseau cristallin, les atomes sont disposés selon une structure ordonnée périodique infinie régulièrement répétée dans toutes les directions de l'espace, possédant ainsi un certain nombre de symétries permettant de représenter un milieu infini par un petit nombre de constituants à l'aide de l'espace réciproque. La symétrie de translation du couple maille et motif du réseau rend possible la modélisation du solide par sa seule maille élémentaire [37], les propriétés totales étant obtenues par périodicité des grandeurs.

La périodicité du potentiel $V(\vec{r})$ agissant sur les électrons du système, s'exprime par :

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$$
(1.45)

où $\vec{R} = n_1 \vec{R}_1 + n_2 \vec{R}_2 + n_3 \vec{R}_3$ est un vecteur de translation du réseau direct correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace. Par conséquent, l'hamiltonien électronique total et toutes les quantités physiques décrivant le système périodique sont également caractérisés par l'invariance translationnelle du réseau. Tenant compte de cette périodicité, le théorème de Bloch [38] établit que toute fonction propre de l'hamiltonien est le produit d'une onde plane et d'une fonction périodique u_i de même périodicité que le potentiel cristallin :

$$\varphi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r})e^{i\vec{k}.\vec{r}} \tag{1.46}$$

où \vec{k} est le vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (ZB) du potentiel périodique.

La fonction u_i peut ensuite être décomposée par la transformée de Fourier sur une base d'ondes planes de vecteur d'onde \vec{G} définie dans l'espace réciproque par :

$$\vec{G}_i.\vec{R}_i = 2\pi\delta_{ij} \tag{1.47}$$

où :

$$\vec{G} = m_1 \vec{G}_1 + m_2 \vec{G}_2 + m_3 \vec{G}_3 \tag{1.48}$$

On aura :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_i e^{i\vec{G}.\vec{r}} \tag{1.49}$$

Ce qui permet d'obtenir la fonction d'onde écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_i \, e^{i(\vec{k} + \vec{G}).\vec{r}} \tag{1.50}$$

En théorie, avec une telle décomposition, les équations de Kohn et Sham peuvent être résolues. En pratique les choses ne sont pas aussi simples, deux considérations font obstacle : l'existence en nombre infini de vecteurs \vec{G} d'une part, et de vecteurs \vec{k} appartenant à la première zone de Brillouin, d'autre part.

Pour pallier le premier problème, le nombre d'ondes planes nécessaires pour décrire une fonction d'onde est déterminé par une énergie de coupure notée E_{cut} qui permet de limiter la base $\vec{k} + \vec{G}$ aux ondes planes dont le vecteur d'onde vérifie :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \tag{1.51}$$

où m est la masse d'électrons, et où la base peut être étendue en augmentant E_{cut} , ce qui permet d'améliorer la précision du calcul, mais en contrepartie, le rendement sera plus couteux en terme de temps.

Le deuxième problème est résolu en discrétisant la zone de Brillouin et on supposant que l'évolution des bandes entre deux points-k est continue. C'est ce qu'on désigne par le terme échantillonnage des points-k. De nombreuses procédures existent pour générer les maillages des points-k plus ou moins fins ou denses pour une intégration précise de la zone de Brillouin. On peut citer celle de Chadi et Cohen [39] et son extension par Monkhorst et Pack [40] que nous avons utilisée.

Les ondes planes combinent un certain nombre de caractéristiques intéressantes. Elles permettent tout d'abord l'usage massif des transformées de Fourier rapides (FFT, Fast Fourier Transform) ce qui leur confère une grande efficacité d'utilisation, puisque ce type d'opération est implémenté avec un haut degré d'optimisation sur la quasi-totalité des machines. Aussi, il n'y a pas de problèmes de superposition de bases puisqu'elles décrivent de façon uniforme l'espace. Il est également facile de contrôler la convergence des propriétés physiques obtenues par les calculs, tout simplement en augmentant le nombre d'ondes planes.

Les ondes planes permettent aussi le calcul des forces agissant sur les atomes par le théorème de Hellmann-Feynman du fait de leur indépendance par rapport aux positions atomiques.

1.6 Les méthodes de calcul

Les recherches théoriques et experimentales dans le domaine des sciences des materiaux ont connu un grand progrès, grâce à l'apport précieux de la physique numérique, qui a permit la découverte de techniques de calculs performantes. Ces techniques sont basées sur des méthodes de calcul qui appartiennent à trois catégories.

- Les méthodes empiriques utilisant les données expérimentales.
- Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétées qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.

 Les méthodes ab initio (de premier principe), utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger.



FIGURE 1.3 — Représentation schématique des principaux choix d'implémentation de la DFT.

Dans le cadre de ces catégories, il existe plusieurs méthodes de calcul qui permettent de résoudre les équations de Kohn-sham, elles diffèrent par la forme du potentiel utilisée et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elles, les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO, Linear Combination of Atomics Orbitals) [41], permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW, Orthogonalized Planes Waves) [42] et leurs dérivées telles que la méethode des ondes planes et du pseudopotentiel (PW-PP, The Plane Wave Pseudopotential) [43] qui permet de mieux comprendre la nature de structure de bande des semiconducteurs. Les méthodes du type ondes planes augmentées (APW) [44,45]. De plus, les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [46], telles que la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW, The Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) [43], et la méthode des orbitales "mufin-tin" linéarisées (FPLMTO, The Full Potential Linear Mufin-Tin Orbital) [47], qui permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul. Dans la suite de ce chapitre notre étude s'intéresse qu'à l'approche pseudopotentiel ab initio basée sur les premiers principes de la mécanique quantique, où l'ajustement à l'éxpérience est remplacé par une résolution auto-cohérente (self-consistante) de l'équation de Schrödinger, qui nenécessite que des paramètres libres tels que, paramètre du réseau et les numéros atomiques pour générer les pseudopotentiels utilisée dans notre étude.

1.6.1 Méthode des pseudopotentiels

1.6.1.1 Présentation

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 ψ 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 [48,49]. 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 noeud dans la région de coeur définie par un rayon de coupure r_c qui est optimisé pour chaque orbitale. Au-delà de la région de coeur, 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 :

$$V_{ps}(r) = V_{el-nu}(r)$$

$$\psi_{ps}(r) = \psi(r)$$
(1.52)

pour $||r|| > r_c$

Considérons le pseudopotentiel modèle remplaçant celui du noyau et des électrons de coeur, qui, au delà de la région de coeur se réduit au potentiel de Coulomb : $-Z_{ion}/r$.

Le pseudopotentiel est écrit de façon générale comme un développement sur les harmoniques sphériques $|Y_{l,m}\rangle$, soit :

$$V_{ps} = \sum l, m |Y_{l,m}\rangle V_l(r) \rangle Y_{l,m} | \qquad (1.53)$$



FIGURE 1.4 — Pseudopotentiel à norme conservée (type Trouillier-Martins) et pseudo-fonction associée pour l'orbitale atomique 3p du silicium.

Ce terme est local pour la variable 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 coeur et vérifie $V_l(r) \rightarrow \frac{-Z_{ion}}{r}$ lorsque $r \rightarrow \infty$. On peut alors décomposer V_{ps} sous la forme :

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

$$(1.54)$$

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. C'est l'approche ab-initio utilisée dans le cadre de cette thèse.

1.6.1.2 Exemples de pseudopotentiels

a. 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 coeur génère la même densité que la vraie fonction d'onde. Cette idée conduit à définir un ensemble de critères nécessaires à la construction d'un bon pseudopotentiel [50] :

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 coeur r_c .

- La charge intégrée dans la zone de coeur est conservée :

$$\int_{0}^{r_{c}} r^{2} \left|\varphi_{n,l}(r)\right|^{2} dr = \int_{0}^{r_{c}} r^{2} \left|\varphi_{n,l}^{ps}(r)\right|^{2} dr \qquad (1.55)$$

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 : $D(\varepsilon, r) = \frac{\partial ln\varphi_{n,l}(r)}{\partial ln(r)}$ vérifie en r_c :

$$D(\varepsilon, r_c) = D^{ps}(\varepsilon, r_c) \tag{1.56}$$

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. Les potentiels à norme conservée obéissent au mieux à cette exigence ce qui explique leur utilisation dans cette thèse. Sur la figure suivante (1.5) on illustre que les pseudopotentiels de Trouillier et Martins [51] assurent une meilleure et plus rapide convergence d'énergie totale.



FIGURE 1.5 — Convergence de l'énergie totale par cellule unité en fonction de l'énergie de coupure du diamant pour différents pseudopotentiels à norme conservée.
 Le potentiel de Trouillier-Martins est ici le plus efficace.

b. Pseudopotentiels Ultrasoft

On vient de voir que les pseudopotentiels à norme conservée sont bien transférables, mais ceci est souvent au prix d'une 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 coeur : 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 [52] a proposé une méthode de



FIGURE 1.6 — Application de la méthode de Vanderbilt pour un état 2p de l'oxygène : pour le potentiel ultrasoft, la charge intégrée n'est pas conservée.

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, comme l'illustre la figure (1.6). Ainsi, afin de construire la densité électronique, on doit augmenter la pseudodensité par une fonction adéquate localisée dans la région de coeur. Ceci se traduit par :

$$n(r) = \sum_{i} |\phi_{i}(r)|^{2} + \sum_{l,m} \langle \phi_{i} | \beta_{l} \rangle Q_{l,m}(r) \langle \beta_{m} | \phi_{i} \rangle$$
(1.57)

où les fonctions β_l sont des projecteurs localisés dans la région du coeur et $Q_{l,m}(r)$ 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 plus grand 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 dévéloppé la méthode PAW avec une approche pseudopotentiels 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.

c. Formalisme PAW

L'idée de la méthode PAW 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 coeurs 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 coeur, il y a beaucoup d'électrons dans un faible volume. Les fonctions d'ondes oscillent rapidement entraînant de fortes variations d'amplitude de la densité de charge électronique totale. À 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.

-À l'intérieur des coeurs, 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.

1.6.1.3 Expression de l'énergie totale dans l'approche pseudo-potentiel

Dans le cadre de l'approche pseudopotentiel, l'expression de l'énergie totale présentée à l'équation 1.34 est légèrement modifiée pour prendre en compte le terme non local introduit à l'équation 1.54. En tenant compte de l'interaction nucléon-nucléon, l'énergie de Kohn-Sham s'écrit alors :

$$E\left[\{R\}, n(r)\right] = E\left[\{R\}, \{\phi_i\}\right] = \sum_i \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle + \sum_{i,j} \left\langle \phi_i \left| \delta V_{nl} \right| \phi_i \right\rangle + \sum_j \int V_{loc,l}(r) n(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr' dr + E_{xc}\left[n\right] + E_{nu-nu}(\{R\}) + E_{cor}$$
(1.58)

 E_{cor} est une correction étant donné que le pseudopotentiel n'est pas parfaitement colombien [53]. En effet, pour un système à j ions de charge Z_j , elle se met sous la forme :

$$E_{cor} = \left(\sum_{j} \alpha_{j}\right) \frac{N_{el}}{\Omega} \text{ avec } \alpha_{j} = \int \left[V_{loc,j}\left(r\right) + \frac{Z_{j}}{r}\right] 4\pi r^{2} dr \qquad (1.59)$$

Ainsi, les différents termes de l'équation 1.58 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 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 nucléonnucléon en deux termes dont le calcul converge rapidement, l'un dans l'espace réel, l'autre dans l'espace réciproque.

1.6.2 Codes utilisés

Le code Quantum ESPRESSO

Quantum ESPRESSO est une suite de codes de calcul, pour les structures électroniques et la modélisation de matériaux, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, une base d'ondes planes et les pseudo-potentiels. Cette suite de codes est construite autour de l'usage des conditions aux limites périodiques qui permet de traiter les systèmes cristallins. Les systèmes finis sont aussi traités en utilisant des super-cellules. Quantum ESPRESSO peut être utilisé, aussi bien pour les métaux que pour les isolants. Les coeurs atomiques peuvent être représentés par des pseudo-potentiels à norme conservés (NCPPs), Ultrasoft (USPPs). Plusieurs fonctions d'échange-corrélation sont disponibles (LDA,GGA, ou plus avancées Hubbard U corrections, meta-GGA et fonctionnelles hybrides).

1.7 Conclusion

Dans ce chapitre la méthodologie suivie tout au long de ce travail a été présenté. Les bases de la DFT et les différentes approximations nécessaire pour le calcul de l'énergie et de la fonctionnelle d'échange-corrélation ont été rappelés. La DFT utilise les équations de la mécanique quantique pour développer un modèle auto-cohérent pour résoudre l'équation de Schrödinger dans l'état fondamental. Dans ce travail, les calculs DFT ont été effectués en utilisant une approche pseudo-potentielle à l'aide du code Quantum esspresso pour déterminer les propriétés de nos systèmes.

Chapitre 2 Polytypisme, Dopage dans les semiconducteurs du groupe III-V : Etat de l'art

Je suis de ceux qui pensent que la science est d'une grande beauté. Un scientifique dans son laboratoire est non seulement un technicien : il est aussi un enfant placé devant des phénomènes naturels qui l'impressionnent comme des contes de fées.

– Marie Curie –

Sommaire

2.1	Intr	oduction			49
2.2	\mathbf{Les}	Semi-con	ducteurs	III-V	49
	2.2.1	Présentat	ion des cor	nposés III-V	49
		2.2.1.1	Proprié	tés remarquables des III-V et leurs applications	52
		c 2	2.2.1.1.1	Energie de bande interdite	53
		6 2	2.2.1.1.2	Applications potentielles des semiconducteurs III-V	54
2.3	Dop	age et en	eux		58
2.4	Poly	vtypisme o	lans les n	anofils III-V	58
	2.4.1	La Physic	lue du poly	m vtypisme	60
		2.4.1.1	Introdu	action	60
		2.4.1.2	Nomena	latures des polytypes	61
	2.4.2	Théories	et origines	du polytypisme	63
		2.4.2.1	Théorie	e cinétique	65
		2.4.2.2	Théorie	$e thermodynamique \ldots \ldots$	65

2.5	Objectifs de la thèse																																	ſ	68
4.0	Objecting de la these	•	•	•	•	•	•	•	 •	•	•	٠	•	•	٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠	•	٠	٠	•	•	•	•	•	•	•	٠	•		J

2.1 Introduction

Ce chapitre présente l'état de l'art sur les semiconducteurs III-V massif. La première section de ce chapitre passe en revue les particularités des structures qui se cristallisent dans les deux phases de blende de zinc et würtzite ainsi que leurs propriétés électroniques en centre zone de Brillouin pour des semiconducteurs à différentes dimensionnalités. La seconde section présente les différentes startégies adoptées par les chercheurs afin de modifier et d'adapter la structure électronique de ces matériaux aux applications désirées. Nous nous intéresserons en particulier au dopage et au polytypisme. La troisième section de ce manuscrit présente le sujet d'étude de cette thèse. Pour cela, nous verrons quels sont les matériaux étudiés.

2.2 Les Semi-conducteurs III-V

La nature nous offre différents types d'atomes et de structures cristallines et amorphes mais il faut l'intelligence humaine pour les assembler artificiellement afin de réaliser de nouvelles structures fonctionnelles. Les matériaux de choix pour l'optoélectronique sont les semiconducteurs III-V et les percées récentes en techniques de fabrication et de caractérisation ont mis l'ingénierie quantique à un niveau sans précédent, créant des détecteurs de lumière et des émetteurs sur une très large gamme spectrale allant de $0.2 \ mm$ à $300 \ mm$. Dans ce contexte, l'azote sert de meilleur élément en colonne V pour le côté courte longueur d'onde du spectre électromagnétique tandis que les composés utilisant l'infrarouge du phosphore ou de l'arsenic permettent de créer des diodes lasers et LEDs que nous connaissons aujourd'hui [54].

2.2.1 Présentation des composés III-V

Les semiconducteurs III-V sont constitués d'un élément des colonnes IIIb et Vb du tableau périodique de Mendeleïev, regroupant un extrait de cette classification en figure 2.1 (les chiffres en haut et en bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). Leurs énergies de gap sont inférieures à 3 eV environ. Au-delà, ils sont considérés comme des isolants. D'un point de vue applicatif, ils ont permis l'apparition de nouveaux appareils électroniques tels que les transistors de puissance de nos téléphones portables, les diodes électroluminescentes pour les afficheurs, les diodes lasers de nos lecteurs de DVD

D'autre part, en combinant différents éléments III ou V, il est possible de for-



FIGURE 2.1 — Tableau périodique de Mendeleïev avec le regroupement des éléments de la colonne IIIA et VA.

mer des composés alliés ternaires (comme l' $Al_xGa_{1-x}N$, le GaInAs, ...), quaternaires (AlGaInN, GaInAsP, ...) dont les propriétés physico-chimiques sont diverses par rapport aux binaires, et pouvant être, par conséquent, utilisés pour une ingénierie des matériaux dans des domaines spécifiques de l'électronique et l'optique. Par exemple il est possible de réaliser des matériaux dont la largeur de bande interdite, et donc les propriétés optiques, varient dans une très large gamme de longueurs d'onde (Figure 2.2). Il est à noter que dans une même colonne, quand la masse atomique augmente (du haut vers le bas), l'élément considéré donne un composé III-V à bande interdite plus petite, et une masse effective d'électrons plus faible. Par exemple, les cristaux semiconduteurs contenant du bore ou de l'aluminium sont moins intéressants que le gallium ou l'indium pour l'optique rapide.



FIGURE 2.2 — La longueur d'onde, le gap énergétique et le paramètre du réseau des matériaux semiconducteurs les plus communs..

Dans cette thèse, nous étudierons les propriétés structurales et électroniques des cristaux GaP, GaAs, et du GaAsP en phases 3C, 2H, 4H, 6H. La phase 6H étant prédominante dans les fils quantiques de semiconducteurs III-V [55]. En effet, Il est observé que la croissance de nanofils n'est pas uniforme en phase et diffère sensiblement selon les techniques d'élaboration et les températures mises en jeu [56]. Par exemple pour ceux à base de GaAs et InP [57], l'épitaxie par jets moléculaires, avec des températures de croissance élevées de l'ordre de 600 °C, produit des structures de forme cylindrique dans la phase hexagonale. Mais à plus faible température de croissance, environ 400 °C, de nombreuses fautes d'empilement sont constatées avec des segments cubiques qui se trouvent insérés dans la phase hexagonale en début de croissance. D'autre part, la croissance de fils GaAs par dépôt chimique en phase vapeur, à partir d'un précurseur métal-organique, a permis de stabiliser la structure cubique sous fort flux d'arséniure et à haute température [58]. Les semiconducteurs III-V peuvent se présenter sous deux phases cristallographiques : würtzite (WZ) et zinc-blende (ZB).

Ces phases dépendent des conditions thermodynamiques, par exemple pour les nitrures d'éléments III la structure WZ est la plus stable thermodynamiquement en raison de la petite taille de l'anion. De manière générale, les deux phases partagent en commun un rapport stoechiométrique de 1 :1, une coordinence d'ordre quatre pour chaque ion, un environnement tétraédrique du premier ordre et 12 atomes deuxièmes proches voisins de même espèce. Elles sont donc similaires, ce qui est aisément constaté quand on les observe suivant les directions cristallographiques [0001] et [111] avec une séquence d'empilement des tétraèdres, respectivement pour la WZ et la ZB comme : ...ABA... (figure 2.4) et ...ABCABC... (figure 2.3).



FIGURE 2.3 — a) Structure blende de zinc. b) Projection de la structure sur le plan (001). c) Représentation polyédrale de la coordination tétraèdrique dans cette structure.

2.2.1.1 Propriétés remarquables des III-V et leurs applications

Les matériaux III-V sont principalement employés dans l'électronique (traitement de signaux électriques) et la photonique (signaux optiques) pour la transmission d'information. L'intérêt de ces matériaux III-V par rapport au Si, matériau phare de la microélectronique, se justifie par deux propriétés remarquables : une mobilité des électrons élevée et un gap direct que nous allons développer dans la partie suivante .



FIGURE 2.4 — a) Structure würtzite. b) Projection de la maille élémentaire sur le plan (001). c) Représentation polyédrale de la coordination tétraédrique dans la structure würtzite.

2.2.1.1.1 Energie de bande interdite Les semi-conducteurs sont divisés en deux familles : les matériaux à « gap direct » et à « gap indirect ». Si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont alignés sur le même vecteur d'onde k, alors la bande interdite est dite directe (« gap direct »), comme illustré sur la figure 2.5 pour le GaAs. C'est le cas de nombreux matériaux III-V. Au contraire, s'ils possèdent des vecteurs d'onde différents alors la bande interdite est indirecte (« gap indirect »), comme pour le Si. Un photon dont l'énergie est proche de celle de la bande interdite, peut produire facilement une paire électron-trou dans un semi-conducteur direct, car il n'a pas besoin d'énergie pour modifier son vecteur d'onde. L'énergie du photon est directement liée à l'énergie du gap :

$$\bar{h}\omega = E_g \tag{2.1}$$

Alors que dans un semi-conducteur indirect, il faut satisfaire la conservation de l'énergie et du vecteur d'onde k. Ceci n'est possible que si un phonon d'énergie $\bar{h}\omega(q)$ et de vecteur d'onde q participe à la transition « en fournissant le vecteur d'onde qui manque ». La transition n'est possible que si l'énergie du photon est suffisante pour exciter un



FIGURE 2.5 — Structures de bandes du GaAs et du Si à 300°K montrant le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction en fonction du vecteur d'onde k.

électron dans la bande de conduction et créer un phonon

$$\bar{h}\omega = E_g + \bar{h}\omega(q) \tag{2.2}$$

La création d'une paire électron-trou est donc plus lente dans un semi-conducteur indirect. C'est pourquoi les matériaux III-V présentant un gap direct sont utilisés pour les dispositifs optiques plutôt que le Si.

2.2.1.1.2 Applications potentielles des semiconducteurs III-V Des semiconducteurs binaires comme l'arséniure de gallium (GaAs), le nitrure de gallium (GaN), le phosphure d'indium (InP), mais également les alliages ternaires et quaternaires qui en découlent, présentent des propriétés très intéressantes pour les applications optoélectroniques. Ces matériaux ont la particularité d'être à gap direct et de favoriser les transitions électroniques pour l'émission de lumière. Parmis les nombreuses applications optoélectroniques qu'offrent ces matériaux, dans ce travail une attention particulière sera portée aux diodes électroluminescentes (LEDs), technologie en plein essor depuis le début des années 2000.

a. Les diodes électroluminescentes (LEDs)

Une LED élémentaire est défini par les performances des matériaux semi-conducteurs la constituant. Ces matériaux, ou alliages de matériaux, sont donc choisis pour avoir de très bonnes performances en émission de lumière. De plus, la taille et le dopage des couches aux propriétés semi-conductrices jouent un rôle important dans les performances. Cette partie rappellera brièvement les choix technologiques historiques effectués pour atteindre des performances optimales dans une zone spectrale précise afin d'aboutir à la création de lumière dite « blanche ».

En 1907, Joseph Henry Round rapporte pour la première fois, sans en comprendre le principe physique, l'émission de lumière lors du passage d'un courant asymétrique aux travers de cristaux de Carbure de silicium (SiC) utilisés pour amplifier les signaux radio [59]. En 1929, lors de ses recherches sur les amplificateurs, Oleg Losev redécouvre le phénomène dans des cristaux de SiC et ZnO [60]. Il publie 43 articles, dépose 16 brevets sur les LEDs et donne le juste principe physique en se basant sur les travaux d'Einstein sur l'effet photoélectrique. En 1955, Rubin Braunstein découvre l'émission infrarouge des LEDs à arséniure de gallium (AsGa). Puis en 1962, Nick Holonyak invente la première LED émettant dans le rouge à base du phospho-arséniure de gallium (GaP_xAs_{1-x}) [61]. George Craford mit au point la première LED jaune en 1969. Dans les années qui suivirent, les progrès réalisés dans la technologie des semi-conducteurs permirent le développement d'une LED verte de faible efficacité par un dopage de phosphure de gallium (GaP) avec de l'azote. Au début des années 1990, Shuji Nakamura développe une technique de croissance de cristaux par épitaxie en phase vapeur, appelée « two flow » MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), lui permettant de fabriquer une hétérojonction efficace InGaN/AlGaN [62]. En novembre 1993, la société Nichia annonça la création de la première LED bleue haute luminosité au cours d'une conférence de presse à Tokyo [63, 64]. Cette découverte ouvrira la voie à la production de composants de puissance et de lumière blanche et sera récompensée par le prix Nobel de physique attribué aux chercheurs Isamu Akasaki, Hiroshi Amano et Shuji Nakamura en 2014. Aujourd'hui, la technologie LED a envahi notre quotidien et s'impose comme la source d'éclairage du XXI^{me} siècle. Des LEDs performantes émettant à différentes longueurs d'onde dans les domaines de



Shuji Nakamura

FIGURE 2.6 — Prix Nobel attribué aux chercheurs Isamu Akasaki, Hiroshi Amano et Shuji Nakamura en 2014 pour l'invention de diodes émettrices de lumière bleue.

l'infrarouge, du visible et de l'ultraviolet proche sont aujourd'hui réalisables (Tableau 2.1).

a.1 Variation du rendement avec la longueur d'onde : le Green Gap

La réalisation de LEDs bleues à base de nitrure est aujourd'hui bien maîtrisée (IQE de l'ordre de 90% en laboratoire), et les LEDs phosphures permettent une émission rouge intense. Cependant, les performances des LEDs et diodes laser dans la gamme intermédiaire sont loin d'atteindre le même niveau : les LEDs vertes à l'état de l'art atteignent dans certaines conditions les 200 lm/W environ, approximativement la même valeur que pour le rouge. Cependant, étant donné la différence de sensibilité de l'oeil (maximale dans le vert), cela traduit une grande différence de performance énergétique. On fait souvent référence à cette situation sous le terme de « Green Gap », qu'on peut traduire approximativement par « Fossé Vert » : bien que la raison précise n'en soit pas connue, l'éfficacité quantique interne des LEDs InGaN/GaN diminue drastiquement quand le taux d'indium dans la zone active augmente. Actuellement, les meilleures LEDs vertes commerciales sont basées sur l'association d'une LED bleue et de phosphores verts (Osram).

Afin d'améliorer les propriétés optoélectroniques de ces matériaux, de nombreux

Couleur	Longueur d'onde (nm)	Semi-conducteur utilisé
Infrarouge	$\lambda > 760$	Arséniure de gallium-aluminium $(Al_xGa_{1-x}As)$
Dougo	$610 < \lambda < 760$	Arséniure de gallium-aluminium $(Al_xGa_{1-x}As)$
nouge		Phospho-arséniure de gallium $(GaAs_{1-x}P_x)$
Orange	$590 < \lambda < 610$	Phospho-arséniure de gallium $(GaAs_{1-x}P_x)$
Jaune	$570 < \lambda < 590$	Phospho-arséniure de gallium $(GaAs_{1-x}P_x)$
Vont	$500 < \lambda < 570$	Phosphure de gallium (GaP)
vert		Nitrure de gallium/indium $(In_xGa_{1-x}N)$
Dlou	$450 < \lambda < 500$	Séléniure de zinc (ZnSe)
Dieu		Nitrure de gallium/indium $(In_xGa_{1-x}N)$
		Carbure de silicium (SiC)
Violet	$400 < \lambda < 450$	Nitrure de gallium (GaN)
Illtravialat	$\lambda < 400$	Diamant (C)
Oltraviolet		Nitrure d'aluminium (AlN)
		Nitrure d'aluminium/gallium $Al_xGa_{1-x}N$)

TABLEAU2.1 — Exemples de semi-conducteurs utilisés dans la composition des
LEDs actuelles.



FIGURE 2.7 — Ensemble de LED de couleur © Image credit Elumino

travaux ont consisté à doper les semiconducteurs III-V. Les éléments introduits permettront d'émettre de la lumière dans différents domaines de longueur d'onde avec un rendement qui peut être très élevé.

2.3 Dopage et enjeux

Le terme dopage est souvent associé aux semiconducteurs. Dans ce cas, il s'agit de l'addition délibérée d'impuretés afin d'améliorer les qualités du semiconducteur. Ceci permet selon le cas, de faire apparaitre des niveaux donneurs ou accepteurs d'électrons dans le gap du matériau et ainsi de modifier sa conductivité. Les semiconduteurs III-V peuvent être dopés par substitution avec des atomes de B, Al, Ga ou Tl (accepteurs) ou de P, As, Sb ou Bi (donneurs). Le dopage ne permet pas uniquement de modifier les propriétés électroniques d'un matériau mais peut aussi changer ses propriétés mécaniques, de transport (thermique), optiques, magnétiques. Par extension, on peut parler de dopage dans le cas général de l'addition d'un élément (ou plus généralement d'une entité) en faible quantité à un matériau. Le dopage ne se limite alors pas aux semiconducteurs et peut se faire de différentes façons : par substitution, lorsqu'un atome du matériau initial est remplacé ou par *intercalation*, lorsque le dopant est simplement ajouté au matériau à tel point que l'on ne garde pas forcément trace de ces caractéristiques initiales : le matériau dopé peut être considéré véritablement comme un nouveau matériau. La finalité du dopage, ce qui fait son intérêt, est l'obtention d'une classe de matériaux dont on pourra ajuster les propriétés à loisir et de façon contrôlée [2]. Il est évident qu'un changement de structure s'accompagne d'une modification de la structure de bandes, ce qui offrent donc de nouvelles possibilités en terme d'ingénierie de bande. C'est pour cette raison les chercheurs se sont dirigés vers d'autres stratégies que les méthodes conventionelles (alliage, dopage...etc) appelées polytypisme.

2.4 Polytypisme dans les nanofils III-V

Depuis les deux dernières décennies, les nanomatériaux et nanostructures font l'objet de travaux de recherche et de développements industriels considérables et toujours en expansion dans tous les secteurs stratégiques de développement économique (énergie, environnement, médecine, électronique). Cet engouement s'explique par l'apparition de nouveaux phénomènes physiques liés aux effets de taille et aux nombreuses multi-fonctionnalités originales qui en découlent.

Les nanofils (NFs) à base de semiconducteurs III-V constituent une nouvelle classe de matériaux à l'échelle nanométrique, et présentent un potentiel exceptionnel comme nanocomposants à intégrer dans les futurs dispositifs et systèmes électroniques et optoélectroniques. Les progrès futurs de ces dispositifs dépendront de la fabrication des nanofils avec un contrôle précis de leur morphologie, de leur structure cristalline, de leur composition, de leur dopage, et de leur efficacité quantique. Les nanofils de semiconducteurs III-V adoptent souvent la structure cristalline hexagonale würtzite [65–67] bien que la structure standard de ces matériaux est la structure cubique sphalerite. Ceci explique la richesse de la littérature en études de la phase cubique alors que, pour les matériaux würtzite, plusieurs questions étaient restées en suspens dans la communauté des semiconducteurs, telles que leurs structure électroniques. En effet, il est évident qu'un changement de structure s'accompagne d'une modification de la structure de bandes, ces nanomatériaux innovants offrent donc de nouvelles possibilités en terme d'ingénierie de bande dans des nanofils chimiquement homogènes. C'est probablement la raison pour laquelle les nanofils des groupes III-V ont plus largement attiré l'attention des chercheurs.

De plus, lors de la croissance des nanofils III-V, des défauts cristallographiques tels que les macles, les défauts d'empilement, et le mélange de phases cristallines entre structures blende de zinc (cubique, 3C) et würtzite (hexagonale, 2H) a été observé. De manière intéressante, le mode de croissance particulier des NFs catalysés permet la réalisation de phases originales, 4H ou 6H. C'est ce qu'on appelle "le polytypisme dans les nanofils semiconducteurs". En l'occurrence, le polytype hexagonal résultant présenterai de par son arrangement atomique de nouvelles propriétés électroniques et optiques d'autant plus intéressantes par rapport à la phase 3C. Un gap direct a été récemment calculé pour la phase 2H [68] dans les semiconduteurs III-V AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb. De plus un gap direct légèrement plus étroit que la phase 3C a été simulé pour le GaAs-2H [69] et mesuré expérimentalement [70], de même pour le GaP-2H [3]. En l'occurence, l'incorporation de l'Aluminium ou l'Arsenique dans le nanofil GaP-2H a permis d'ajuster la longueur d'onde d'émission dans le visible (555 - 690nm). En effet, le dopage est une voie à explorer pour parvenir à adapter comme on le désire les propriétés électriques, magnétiques, optiques, mécaniques, ...etc de ces matériaux. Pourquoi alors ne pas combiné à la fois les intérêts du dopage et ceux des nanostructures pour obtenir des nouveaux matériaux.

Les caractéristiques, les propriétés optique et électrique de ces nouvelles nanostructures laissent entrevoir de nombreuses opportunités de développements technologiques et pourraient, entre autres, offrir de nouvelle propriétés beaucoup plus intéressantes que celle de leurs formes massive. Dans la section suivante nous allons faire un état de l'art sur la physique du polytypisme.

2.4.1 La Physique du polytypisme

2.4.1.1 Introduction

En 1912, Baumhauer a découvert une nouvelle propriété cristallographique le polytypisme qui caractérise les structures en couches ou empilement compact. Le polytypisme peut être défini comme la faculté d'admettre un nombre quasi illimité de modifications structurales matérialisées chacune par des variations dans l'empilement de feuillets ou de modules élémentaires selon une seule direction qui est la normale au module d'empilement, selon l'axe c [71]. 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 [71]. 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. Pour décrire les différents polytypes, des nomenclatures spécifiques ont été introduites. Dans un souci de concision, seulement les deux plus connues seront détaillées : la notation ABC et la notation de Ramsdell.

2.4.1.2 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.

a. Notation ABC

a.1 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 ... ABCABC ... et la structure würtzite de séquence ...ABAB... sont les deux séquences d'empilements périodiques les plus simples, la figure 2.8 est une représentation de ces deux polytypes.



FIGURE 2.8 — Polytypes de base des semiconduteurs III-V : (a) structure zincblende (b) structure hexagonale compacte.

a.2 Les tétraèdres ABC : Smith, Jepps et Page [72] 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 2.9 (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 2.9(b). Smith et al [72] ont choisi de rajouter au lettres ...ABC... 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 2.10.



FIGURE 2.9 — Notation ABC tétraèdre des Polytypes de base de semiconduteur
III-V : (a) structure zincblende (b) structure hexagonale compacte.

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.

b. Notation de Ramsdell

En 1947, Ramsdell [73] introduit une notation qui fait apparaitre la symétrie cristalline dans



FIGURE 2.10 — Notation ABC des polytypes en considérant (a) les bicouches et (b) les tétraèdres.

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 ...ABCACB... a une période de 6 couches et cristallise dans un réseau hexagonal, la notation de Ramsdell sera donc 6H. La notation de Ramsdell ne précise pas l'empilement relatif des bicouches mais est plus courte. C'est cette notation qui a été choisie dans ce document pour décrire les matériaux étudiés dans les quatres polytypes 3C, 2H, 4H, 6H figure 2.11.

2.4.2 Théories et origines du polytypisme

Dans cette partie, nous présenterons les principales théories du polytypisme. Elles peuvent être séparées en deux catégories : les théories cinétiques (de croissance) et les théories thermodynamiques (ou d'équilibre) [74]. 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.



 $\pmb{FIGURE~2.11}$ — Notations des principaux polytypes : (a) 2H, (b) 3C, (c) 4H, (d)

2.4.2.1 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 [75]. 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).

2.4.2.2 Théorie thermodynamique

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).

b. Modèle ANNNI

Le modèle d'interaction ANNNI (Axial next-nearest-neighbour Ising model) est également une approche thermodynamique du polytypisme qui prend en compte l'énergie d'interaction entre les unités élémentaires de la structure. Ce modèle a été initialement développé dans le cadre de l'étude de transition de phases magnétiques par Elliott [75] et a été adapté pour la première fois au polytypisme par Smith et al. en 1984 [72]. 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 [76]. 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 $A \to B, B \to C$, $C \rightarrow A$ 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 ...ABCACB... 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 [77]. 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 :

$$NE = NE_0 - \sum_{i,n} J_n \sigma_i \sigma_{i+n} \tag{2.3}$$

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 2.3 :

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

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

$$\Delta E(6H) = \frac{2}{3}J_1 + \frac{4}{3}J_2 + 2J_3$$
(2.4)



FIGURE 2.12 — Représentation schématique de l'intéraction intercouche.

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 [78]. 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 [79]. L'énergie de formation E_f de défaut d'empilement par deux cellules élémentaires perpendiculaires à la direction d'empilement, et donnée par [80] :

$$\Delta E_f(ISF) = 2J_1 + 4J_2 + 4J_3$$

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

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

(2.5)

2.5 Objectifs de la thèse

La figure 2.13 montre un classement des composés S-C selon leur groupe (III-V et II-VI pour les deux premières colonnes) et leur énergie de gap. Sur la gauche est indiquée la courbe de sensibilité de l'oeil humain. Les matériaux à gap direct sont soulignés en hachuré. En pratique ce sont les composés III-V qui sont choisis en raison de leur facilité de fabrication. Le problème est que les seuls composés III-V à avoir un gap dans le visible sont le GaP et l'AlAs qui ont tout deux un gap indirect. Le GaAs et l'InP ont un gap direct mais il émettent dans le proche infra-rouge. L'idée est alors de synthétiser des alliages ternaires afin de pallier à toutes ces limitations. L'idée de l'alliage ternaire est de réaliser un composé dans lequel



deux éléments de même valence se trouvent ensembles, en une proportion donnée x, liés à l'élément de la valence complémentaire. Le but de cette thèse était de créer un alliage ternaire à base de GaP et de GaAs comme parents, nous avons choisi le GaAs pour la conversion du gap indirect vers le direct, l'autre en GaP pour la conversion de longueurs d'onde de l'infrarouge vers le visible. Dans notre étude les éléments As et P de valence V sont mélangés et combinés au Gallium de valence III pour donner un nouveau matériau semi-conducteur. Il

s'agit donc d'un travail exploratoire pour donner des premières informations sur les propriétés structurales, électronique, élastiques, mécaniques, dynamiques des polytypes 3C, 6H, 4H, 2H qui pourraient nous renseigner sur les applications potentielles de ces matériaux en s'appuyant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Un travail publié a déjà été mené sur le dopage du phosphure de gallium avec les éléments In, As, Sb [81]. En effet à l'issue de ces travaux il a été montré que le gap de GaP-3C et qui était initialement indirect s'est converti en gap direct après l'ajout de ces atomes dopants. En revanche, de nombreuses questions sur l'effet du polytypisme sur les propriétés du GaP et du GaAsP restent ouvertes. En effet la littérature sur le sujet est très limitée ce qui nous a poussé à analyser en profondeur et d'une façon parallèle et le polytypisme, et le dopage sur les propriétés du GaP.

Chapitre **3** Résultats et Discussions

Soit A un succès dans la vie : Alors A = x + y + z, où x = travailler, y = s'amuser, z = setaire. – Albert Einstein –

Sommaire

3.1	Étue	de structu	rrale, mécanique, électronique et dynamique du GaAs, du	
	GaP	, et du Ga	aP dopé As fonction du polytypisme	71
	3.1.1	Présentati	ion et intérêt des composés étudiés	71
	3.1.2	Méthode (de calcul	71
	3.1.3	Propriétés	$\operatorname{s}\operatorname{structurales}$	73
		3.1.3.1	Relaxation structurale	77
		3.1.3.2	Stabilité énergétique	81
	3.1.4	Les propri	iétés optoélectroniques	83
		3.1.4.1	Structures de bandes	83
		3.1.4.2	Longeur d'onde d'émission	91
		3.1.4.3	Densité d'états électroniques	91
	3.1.5	Propriétés	Mécaniques	108
	3.1.6	Propriétés	s thermodynamique (Modèle d'Ising)	114
		3.1.6.1	Diagramme de phase des polytypes	114
		3.1.6.2	Défaut d'empilement	115
	3.1.7	Propriétés	dynamiques	117
		3.1.7.1	Introduction	117
		3.1.7.2	Détails techniques	118
		3.1.7.3	Le spectre de dispersion de phonon pour les composés GaAs,	
			GaP, GaAsP	119
		3.1.7.4	Les propriétés diélectriques	120

3.1 Étude structurale, mécanique, électronique et dynamique du GaAs, du GaP, et du GaP dopé As fonction du polytypisme

3.1.1 Présentation et intérêt des composés étudiés

Nous nous intéressons à l'étude des semiconducteurs III-V GaAs, GaP dans les polytypes hexagonaux 6H, 4H, 2H en plus de leurs structure fondamentale 3C. L'attrait s'explique par les propriétés remarquables de ces matériaux sur différents points. Nous obtenons des type et largeurs de gap différents de celles de leurs structures fondamentales. Lorsqu'une petite fraction (1/4) d'As est ajoutée aux matrices des semiconducteurs GaP dans les quatres polytypes 3C, 2H, 4H, 6H, nous obtenons une largeur de bande interdite différente à celle du GaP, cela ouvre la possibilité de réaliser des matériaux dont la largeur de bande interdite, et donc les propriétés optiques, varient dans une très large gamme de longueurs d'onde d'où l'intérêt pour des applications dans le domaine de l'optoélectronique.

3.1.2 Méthode de calcul

Dans le présent travail, nous avons calculé par la méthode du pseudopotentiel couplée aux ondes planes, implémentée dans le code *PWSCF*, les propriétés structurales des composés GaAs, GaP et GaAsP dans les phases 3C, 2H, 4H, 6H. On a utilisé l'approximation de la densité locale pour l'énergie d'échange et de corrélation (LDA). L'interaction entre les électrons de valence et les ions est décrite par des pseudo-potentiels de type (PAW) pour les matériaux étudiés. Ces pseudo-potentiels sont inclus dans le code ou ils ont été construits par des calculs non relativistes.

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

 Un choix sur l'énergie de coupure E_{cut-off} (cutoff energy) qui fixe la taille de la base d'ondes planes utilisée dans le calcul et permet une approximation correcte des fonctions propres;

- Un échantillonnage de la première zone de Brillouin par des points k suffisamment nombreux ;
- Un nombre suffisant de bandes électroniques ou bandes de phonon.

Dans tous les calculs d'énergie totale, un pseudo-potentiel de type PAW a été utilisé pour traiter le potentiel observé par les électrons de valence en raison du noyau et des électrons du noyau gelé. Les configurations électroniques Ga : $3d^{10}4s^24p^1$; P : $3s^23p^33d^{-2}$; As $3d^{10}4s^24p^34d^{-2}$ ont été explicitement traités comme des états électroniques de valence. Les fonctions d'onde électronique de valence ont été étendues à un ensemble de bases d'ondes planes tronquées à une énergie plane maximale(énergie de coupure) de 80 Ry et une énergie de coupure de 600 Ry a été incluse pour l'expansion de la densité de charge. La zone de Brillouin(BZ) a été échantillonnée en $29 \times 29 \times 29$ (3C), $16 \times 16 \times 8$ (2H), $16 \times 16 \times 8$ (4H), $16 \times 16 \times 10$ (6H) k points irréductible de Monkhorst-Pack. Pour des points k et l'énergie de coupure $E_{cut-off}$ nous avons effectué des testes de convergence de l'énergie totale E_{tot} des composés GaP et GaAsP en fonction du nombre de points k dans la première zone de Brillouin et en fonction du paramètre de coupure $E_{cut-off}$, afin d'assurer des calculs suffisamment précis. La géométrie entièrement optimisée a été réalisée avec les critères de convergence suivants :(i) la différence d'énergie totale entre deux itérations consécutives doit être inférieure à $10^{-4} eV/atome$, (ii) la force maximale appliquée à tout atome doit être inférieure à $10^{-5} eV/\text{Å}$. La détermination de la géométrie d'équilibre, est réalisée grâce à la minimisation de l'énergie totale et à la relaxation des atomes [82].

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 3.1, [83], pour déterminer le paramètre de maille d'équilibre ainsi que le module de compressibilité.

$$B(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V(\frac{V}{V_0})B' - V_0 \right] + \frac{B}{B_0}(V - V_0)$$
(3.1)

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), la relaxation des atomes est prise en compte [77].
- L'optimisation du paramètre interne u pour la valeur optimale (a, c) obtenue dans l'étape précédente.

- L'optimisation de l'énergie E = E(a, c) pour la valeur du paramètre interne u optimisé.
- L'appliquation de l'équation de Murnaghan [83] 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 .

Pour décrire des solides infinis par calcul de structure électronique, une cellule élémentaire est répétée périodiquement dans les trois directions de l'espace. La supercellule est l'agrandissement de la maille unitaire dans les trois directions de l'espace dans laquelle est introduit le dopant. Dans nos calculs sur le GaAsP, nous utilisons respectivement des supercellules de 8 atomes $(1 \times 1 \times 4)$, 8 atomes $(1 \times 1 \times 2)$, 8 atomes $(1 \times 1 \times 1)$ et 24 atomes $(1 \times 1 \times 2)$ pour les polytypes 3C, 2H, 4H, 6H. On obtient les supercellules représentées sur la figure 3.1. Dans ce travail de thèse, la concentration x de l'Arsenic inséré dans le $GaP_{1-x}As_x$ est égale à 0.25 dans les quatres polytypes 3C, 2H, 4H, 6H.

3.1.3 Propriétés structurales

L'énergie totale E = E(a, c) calculée sur une grille régulière (a, c) est représentée sur la figure 3.2. Nous avons regroupé les résultats de l'optimisation structurales dans le tableau 3.1 pour les composés étudiés. Dans ces mêmes tableaux, une comparaison est faite entre les résultats théoriques provenant de travaux disponibles.

La figure 3.3 montre l'évolution 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'augmentation de l'hexagonalité. La constante de réseau latérale a diminue, alors que le rapport c/a augmente avec l'augmentation de l'hexagonalité h. Les mêmes tendances ont été trouvées pour les matériaux III-V [77] (par exemple, le paramètre a diminue tandis que le rapport (c/a) augmente par rapport à h, et cela sauf pour les composés III-N nitrures qui présentent une tendance opposée [77]). Les constantes de réseaux calculées pour les polytypes 3C, 6H, 4H, 2H des composés binaires GaAs et GaP sont en bon accord avec les valeurs rapportées par d'autres résultats expérimentaux et théoriques. Cependant, à notre connaissance, aucunes valeurs expérimentale ou bien théorique

	Polytype		a(Å)	2c/(pa)	$\Delta E(meV)$	$B_0(\text{GPa})$	B'_0
	2H	Present	3.955	1.649	23.3	73.8	4.61
		Cal^a	3.956	1.646	23.1	74.7	
	$4\mathrm{H}$	Present	3.962	1.640	10.6	73.91	4.61
Cala		Cal^a	3.961	1.639	10.4	74.4	
GaAS	6H	Present	3.963	1.638	6.8	73.93	4.63
		Cal^a	3.963	1.637	6.3	74.4	
	$3\mathrm{C}$	Present	3.969	1.633	0.0	74.06	4.61
		Cal^a	3.967	1.633	0.0	73.9	
	2H	Present	3.801	1.649	18.0	89.45	4.44
		Cal^a	3.807	1.644	16.1	91.0	
	$4\mathrm{H}$	Present	3.807	1.641	7.2	89.54	4.45
CaD		Cal^a	3.809	1.639	5.9	90.8	
Gar	6H	Present	3.809	1.638	4.5	89.58	4.47
		Cal^a	3.812	1.637	3.8	88.9	
	$3\mathrm{C}$	Present	3.816	1.633	0.0	89.78	4.51
		Cal^a	3.818	1.633	0.0	88.6	
	2H	Present	3.839	1.650	86.5	85.12	4.53
CaAcD	$4\mathrm{H}$	Present	3.845	1.641	37.7	85.18	4.52
GaASr	6H	Present	3.844	1.639	27.3	86.62	4.51
	$3\mathrm{C}$	Present	3.853	1.633	0.0	85.58	4.50
			^a Référe	ence [84]			

TABLEAU 3.1 — Propriétes structurales, énergetiques et élastiques des polytypes des composés GaAs, GaP, GaAsP. Les paramètres de maille du réseau cubique sont donnés par $a = a_0/\sqrt{2}$ et $c = a_0\sqrt{4/3}$.



FIGURE 3.1 — Empilement dans la direction (001)des polytypes 3C, 2H, 4H, 6H pour le GaAsP.

n'est disponible pour comparaison pour le GaAsP dans les quatres polytypes.

En général, on voit que la présence de l'atome Arsenic dans le GaP n'affecte pas la structure tétraédrique et le rapport des paramètres de maille (c/a) change légerement dans le GaAsP en comparaison au GaP (voir tableau 3.3). En effet, dans une structure cristalline GaP de type wurtzite, les électrons de la bande de valence sont plus attirés par le phosphore que par l'aluminium ou le gallium à cause de sa forte électronégativité. Cette attraction entraîne la déformation de la structure tétraédrique et le rapport des paramètres de maille (c/a) devient plus important que la valeur attendue (c/a = 1.633). En outre, l'électronégativité dans le Phosphore et l'Arsenic est presque similaire selon l'échelle de Pauling, ce qui fait que l'ajout de l'atome As dans le GaP ne présente aucune influence sur le paramètre c/a.



FIGURE 3.2 — Lignes isoénergétiques des énergies totales E(c, a) par paire (cationanion) des polytypes 2H, 4H et 6H du composé GaAsP.

La comparaison entre nos résultats et celles d'autres des calculs ab-initio antérieurs montre qu'ils sont nettement proches et de qualité équivalente, cela valident les pseudo-potentiels utilisés. L'étude sur ces composés a permis de fixer les conditions d'exploitations du code PWscf, conditions qui seront reprises pour la suite des calculs (calcul des propriétés électroniques, élastiques, mécaniques et dynamiques).

Les modules de compressibilité calculés varient faiblement avec l'héxagonalité, cela indique que ce paramètre est insensible à l'hexagonalité.

3.1.3.1 Relaxation structurale

L'étude des structures non centro-symétriques caractérisées par la présence des paramètres internes nécessite un calcul précis de la relaxation structurale. Dans le but de déterminer les paramètres internes des polytypes WZ étudiés, chaque structure a été relaxée jusqu'à ce que toutes les forces de Hellman-Feynman agissant sur chaque atome soient réduites à des valeurs inférieures à $10^{-5} eV/\text{\AA}$.

Les positions atomiques des polytypes hexagonaux considérés dans cette étude (2H, 4H et 6H) peuvent être décrites en utilisant les vecteurs primitifs [84]. Les formules générales des sites anioniques et cationiques sont les suivantes :

$$(0,0,u), \qquad \left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},v\right), \qquad \left(\frac{2}{3},\frac{1}{3},w\right)$$

Pour le polytype 2H nous obtenons les deux positions suivantes :

$$u(C) = 0,$$
 $u(A) = \frac{3}{8} + \varepsilon(1)$

Oú ε est un paramètre sans unité qui mesure la déviation par rapport à la position idéale. Dans les cas du polytype 4H, nous trouvons 4 positions :

$$u(C) = 0,$$

 $u(A) = \frac{3}{16} + \varepsilon(1)$
 $v(C) = \frac{1}{4} + \delta(2),$
 $v(A) = \frac{7}{16} + \varepsilon(2)$



FIGURE 3.3 — Variation du paramètre de maille a et du rapport c/a fonction de l'hexagonalité des composés GaAs, GaP, GaAsP.

Les positions (C et A) que nous pouvons obtenir dans le cas d'un polytype de type 6H sont :

$$u(C) = 0, u(A) = \frac{1}{8} + \varepsilon(1)$$

$$v(C) = \frac{1}{6} + \delta(2), v(A) = \frac{7}{24} + \varepsilon(2)$$

$$w(C) = \frac{1}{3} + \delta(3), w(A) = \frac{11}{24} + \varepsilon(3)$$

Les atomes (Ga, et As(P)) constituant ces polytypes (2H, 4H et 6H) doivent suivre un ensemble de restrictions imposées par les opérations de symétries du groupe d'espace (C_{6v}^4). Elles sont confinées dans le plan (xy) et ne peuvent bouger librement de leurs positions d'équilibre que dans la direction perpendiculaire à ce plan.

La déformation locale de la structure würtzite(WZ) est donnée par la déviation du paramètre interne u par rapport à sa valeur idéal $u_0 = \frac{3}{8} = 0.375$, cette déviation nous donne des informations sur le changement de la géométrie de la molécule tétragonale (schématisée sur la figure 3.4). Le polytype WZ (2H) de GaAsP montrent un paramètre interne $u < u_0$. Les paramètres internes u_i des polytypes WZ (6H, 4H et 2H) sont regroupés dans le tableau 3.3 comparés avec les valeurs idéales.

Dans certains cas, la modification de la géométrie de la molécule se traduit par une distortion



FIGURE 3.4 — Géométrie tétragonale d'une molécule Zn-O dans l'environnement hexagonal et cubique.

	Polytype	Paramètres internes u	Présent calcul	valeur idéal
	$2\mathrm{H}$	u_1	0.3745	0.3750
		u_1	0.1877	0.1875
	$4\mathrm{H}$	u_2	0.2505	0.2500
		u_3	0.4369	0.4375
GaAs		u_1	0.1251	0.1250
		u_2	0.1669	0.1666
	$6 \mathrm{H}$	u_3	0.2915	0.2916
		u_4	0.3335	0.3333
		u_5	0.4580	0.4583
	$2\mathrm{H}$	u_1	0.3746	0.3750
		u_1	0.1883	0.1875
	$4\mathrm{H}$	u_2	0.2501	0.2500
		u_3	0.4374	0.4375
GaP		u_1	0.1252	0.1250
		u_2	0.1670	0.1666
	6H	u_3	0.2916	0.2916
		u_4	0.3333	0.3333
		u_5	0.4579	0.4583
	$2\mathrm{H}$	u_1	0.3745	0.3750
		u_1	0.1871	0.1875
	$4\mathrm{H}$	u_2	0.2561	0.2500
		u_3	0.4405	0.4375
GaAsP		u_1	0.1285	0.1250
		u_2	0.1690	0.1666
	6H	u_3	0.2925	0.2916
		u_4	0.3329	0.3333
		u_5	0.4564	0.4583

interne (changement de la longueur des liaisons et des angles), cette distortion peut être décrite par les relations suivantes :

$$\triangle(c/a) = c/a - \sqrt{8/3} \tag{3.2}$$

 et

$$\triangle(u) = u - 3/8 \tag{3.3}$$

Bien que les déviations $\triangle(c/a)$ et $\triangle(u)$ sont faibles, elles peuvent affecter considérablement la répartition spatiale des charges positives et celle des charges négatives. Par conséquent, elles renforcent la polarisation spontanée (P_s) à travers le champ électrique interne. Les relations 3.2 et 3.3 sont reliées par :

$$\triangle(u) = -C\triangle(c/a) \tag{3.4}$$

La relation 3.4 traduit la variation du paramètre interne $\triangle(u)$ induite par le changement du volume (exprimé en terme de variation du paramètre d'anisotropie globale c/a). La constante C agit comme un paramètre caractérisant l'élongation de la liaison [85].

Les valeurs calculées C = 0.03, 0.024, 0.028 pour le polytype 2H des composés GaAs, GaP, GaAsP respectivement sont très faibles et comparables à celle obtenues pour les matériaux III-V instables dans la structure hexagonale .

La relaxation structurale des structures hexagonales (6H, 4H et 2H) engendre des déviations des atomes par rapport à leurs positions d'équilibres le long de l'axe c, les déviations considérées dans notre étude sont indiquées dans la figure 3.5.

Nous listons dans le tableau 3.3 les déviations $\varepsilon(i)$ et $\delta(i)$ produites par la relaxation (minimisations des forces Hellman-Feynman) structurales des polytypes wurtzite du composé GaAsP.

3.1.3.2 Stabilité énergétique

La différence des énergies totales calculées par paire pour le GaAs et GaP entre les polytypes hexagonaux et le polytype 3C(ZB) sont listées dans le tableau 3.1. Ces valeurs comparées favorablement avec les résultats théoriques antérieurs [84]. En revanche les valeurs obtenues



FIGURE 3.5 — Représentation schématique de la projection d'une cellule unitaire du polytype cubique (3C) et des polytypes würtzite (6H, 4H et 2H) illustrant les déviations $\varepsilon(i)$ et $\delta(i)$ suivant l'axe c.

	2H		$4\mathrm{H}$		$6\mathrm{H}$				
	$\varepsilon(1)$	$\varepsilon(1)$	$\varepsilon(2)$	$\delta(2)$	$\varepsilon(1)$	$\varepsilon(2)$	$\varepsilon(3)$	$\delta(2)$	$\delta(3)$
GaAs	-5.38	1.65	-6.19	4.93	0.77	-1.62	-3.03	2.59	1.36
GaP	-3.85	7.81	-1.12	0.51	2.36	0.39	-3.88	3.43	-0.31
GaAsP	-4.80	-4.14	30.41	61.08	35.05	8.60	-19.19	23.83	-4.27

TABLEAU 3.3 — Paramètres de maille internes $\varepsilon(i)$ et $\delta(i)$ (i=1,2...,p/2) des polytypes 2H, 4H et 6H des composés GaAs, GaP et GaAsP en unités 10⁻⁴.

pour le GaAsP sont prédictive puisqu'il n'existe aucune valeur théorique ou bien expérimentale dans la littérature.

La figure 3.6 représente la variation de l'énergie totale par paire des différents polytypes relatifs à la structure 3C en fonction de l'hexagonalité. La variation de l'énergie totale montre une forte linéarité en fonction de l'hexagonalité pour le GaAs, le GaP, et le GaAsP. Dans chaque polytype, l'énergie totale calculée suit l'ordre suivant : $E_{3C} < E_{6H} < E_{4H} < E_{2H}$. Le polytype cubique 3C est le plus stable, suivie par les polytypes 6H, 4H et 2H. De plus on remarque aussi, une faible différence d'énergie entre les polytypes 3C et 2H. Les énergies calculées pour la structure 6H relative à la structure 3C du GaAs, du GaP et du GaAsP sont respectivement de 6.8 meV, 4.5 meV et 27.3 meV. Ces résultats indiquent une forte chance pour la formation de polytype d'héxagonalité < 50%. D'un point de vue thermodynamique, la tendance de formation de la structure hexagonale doit être plus prononcée pour le GaP comme le montre la figure 3.6, comparée aux deux autres matériaux, GaAs et GaAsP.



FIGURE 3.6 — Variation de l'énergie de totale par paire des différents polytypes relatifs à la structure 3C fonction de l'ordre de l'hexagonalité h.

3.1.4 Les propriétés optoélectroniques

3.1.4.1 Structures de bandes

Théoriquement, il est connu que le calcul de la structure de bandes via la DFT par l'approximation de la densité locale LDA ou par celle du gradient généralisé GGA présente une certaine limitation dans la détermination de la valeur du gap, qui est sous-estimé par rapport aux mesures expérimentales. Pour remédier à ce problème, d'autres approximations ou corrections ont été proposées qui peuvent fournir des valeurs du gap plus proches des mesures expérimentales, ce qui permet de donner une description correcte des propriétés électroniques des matériaux. Particulièrement dans cette étude, nous avons utilisé la correction $LDA - \frac{1}{2}$ implémentée dans le code Quantum ESPRESSO. Il a été démontré que la technique $LDA - \frac{1}{2}$ donne de bons résultats pour les solides, les alliages, les interfaces, les matériaux 2D et les impuretées. Elle peut atteindre la précision d'une approximation hybride coûteuse en termes de temps de calcul telle que l'approximation GW. Les structures de bandes électroniques des matériaux GaP, GaAs, GaAsP calculées en utilisant l'approximation $LDA - \frac{1}{2}$ sont illustrées dans les figures 3.7, 3.8 et , 3.9.

Les valeurs obtenues pour les énergies de gaps électroniques pour les quatres polytypes des matériaux GaAs, GaP, GaAsP sont rassemblées dans le tableau 3.4.

En analysant les structures de bandes obtenues du GaP (Figure 3.7) dans les polytypes hexagonaux 2H, 4H, 6H, on observe que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point de haute symétrie Γ . L'apparition des gaps électroniques pour toutes les structures de bandes confirme le caractère semiconducteur des polytypes hexagonaux du GaP. Nous constatons qu'ils présentent tous un gap direct $(\Gamma \rightarrow \Gamma)$ de 2.329 eV, 2.285 eV et 2.134 eV respectivement pour les structures 6H, 4H, et 2H. Cependant la phase cubique de GaP présente un gap indirect de 2.39 $eV \ \Gamma \rightarrow X$. Les bandes interdites directes (E_q) diminuent linéairement et légerement avec l'hexagonalité h du polytype (Figure 3.10). La variation du gap direct (E_g) est plutôt dépendante de la phase crystalline que peut adopter le matériau GaP et pas des polytypes hexagonaux. Certains paramètres des alliages sont souvent basés sur une interpolation linéaire de ceux des composés parents, tels que le paramètre du réseau, le module de compressibilité..., mais d'autres tels que le gap énergétique dévie légèrement de la linéarité par un terme correctif appelé "bowing" ou paramètre de courbure b. Le fitting ou l'ajustement quadratique de la courbe de variation non linéaire de l'énergie de gap E_g en fonction de l'héxagonalité h pour le GaP donne un paramètre de courbure égale à 0.64 eV.

Toutes les structures de bandes des polytypes 3C, 6H, 4H et 2H de GaAs montrent une bande interdite directe $\Gamma \rightarrow \Gamma$. Les résultats expérimentaux rapportent que le *GaAs* dans sa phase hexagonale (2H) est un semi-conducteur direct avec un écart d'environ 1.444 eV([88]), et 1.46 eV([87]) à température ambiante, ce qui est en excellent accord avec notre



 ${\it Figure}~3.7$ — Structures de bandes du composé GaP en utilisant l'approximation

 $LDA - \frac{1}{2}.$



FIGURE 3.8 — Structures de bandes des composées GaAs en utilisant l'approximation $LDA - \frac{1}{2}$.



FIGURE 3.9 — Structures de bandes des composées GaAsP en utilisant l'approximation $LDA - \frac{1}{2}$.

	Polytype		$E_g(eV)$
GaAs	2H	Present	1.429
		$Expt^d$	1.46
		$Expt^{e}$	1.444
	$4\mathrm{H}$	Present	1.407
		Cal^g	1.443
	6H	Present	1.351
		Cal^{g}	1.439
	$3\mathrm{C}$	Present	1.378
		$Expt^{f}$	$1.425 \ 1.519$
		$Expt^{f}$	1.519
	2H	$\mathbf{Present}$	2.134
GaP		$Expt^{a}$	2.09-2.11
		$Expt^{b}$	2.19
	$4\mathrm{H}$	$\mathbf{Present}$	2.285
		Cal^c	2.267
	6H	$\mathbf{Present}$	2.329
		Cal^c	2.322
	$3\mathrm{C}$	$\mathbf{Present}$	2.7016
		Cal^c	2.79
GaAsP	2H	$\mathbf{Present}$	1.70
	$4\mathrm{H}$	$\mathbf{Present}$	1.82
	6H	Present	1.845_{Γ}
		Present	1.845_{A}
	3C	Present	2.25_{Γ}
		Present	$2.23_{\Gamma-X}$

^{*a*}Référence [3], ^{*b*}Référence [86], ^{*c*}Référence [84], ^{*d*}Référence [87], ^{*e*}Référence [88], ^{*f*}Référence [87], ^{*g*}Référence [84].

 ${\it TABLEAU}$ 3.4 — L'énergie du gap électroniques $E_g(eV)$ des matériaux GaAs, GaP, GaAsP.

valeur de 1.429 eV. Selon la Figure 3.10, il est clair que la bande interdite directe (E_g) n'est pas affectée par rapport au changement des phases polytypes du GaAs.

La figure 3.9 illustre les structures de bande calculées par l'approximation $LDA - \frac{1}{2}$, le long des lignes de haute symétrie pour le GaAsP. En analysant ces structures, on observe que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point de haute symétrie Γ . Les énergies des gaps de GaAsP dans les polytypes 3C, 6H, 4H, 2H sont données dans le Tableau 3.4.

Notons que les énergies de gap des composées binaires parents (GaAs, GaP dans le polytype 2H) sont très proches de celles obtenues expérimentalement par l'utilisation de la méthode $LDA - \frac{1}{2}$ (qui est capable de prédire des gaps d'énergie en bon accord avec les mesures expérimentales), ou on a obtenu pour le gap électronique les valeurs de $2.134 \ eV$ en excellent accord avec les valeurs mesurées $2.09 - 2.11 \ eV$ [3], $2.19 \ eV$ [86] pour le GaP(2H) et de $1.429 \ eV$ en très bon accord aussi avec les valeurs mesurées $1.444 \ eV$ [88], et $1.46 \ eV$ [87] pour le GaAs(2H). Dans ces conditions, nous pouvons dire que les énergies de gap obtenues pour notre alliage GaAsP peuvent servir de référence pour les travaux futurs sur ces matériaux. En effet, à notre connaissance, aucun résultat expérimental ou bien théorique concernant l'énergie de gap de GaAsP n'est disponible dans la littérature.

Nous voyons clairement l'effet de l'introduction de l'As sur la structure de bande lorsque nous la comparons à celle de GaP reportée dans la Figure 3.9. Le minimum de la bande de conduction est repoussé vers les basses énergies, entrainant une diminution de E_g dans tout les quatres polytypes.

La variation de l'énergie du gap E_g de GaAsP en fonction de l'hexagonalité est présentée sur la figure 3.10. Nous remarquons que la variation de E_g montre la même tendance que le gap du GaP. La différence d'énergie entre la phase 2H et la phase 3C est $\Delta E_g = E_g(2H) - E_g(3C) \sim 546 meV$. En revanche la différence d'énergie de gap ΔE_g trouvée entre le polytype 2H et le polytype 3C pour le GaAs(51meV) est la plus faible en comparaison de celle du GaP(570meV) et du GaAsP(546meV). Cela ouvre donc la voie de l'utilisation du matériaux GaAs pour l'ingénierie du gap en utilisant un seul matériau et en modifiant uniquement l'ordre d'empilement. Une telle propriété offre plusieurs avantages pour les architectures quantiques de type I basées sur des matériaux iso-structuraux utilisés pour la réalisation des émetteurs de la lumière tels que les lasers et les LED.



3.1.4.2 Longeur d'onde d'émission

La figure 3.11 représente les longueurs d'ondes d'émissions des matériaux étudiés. Des émissions de 582 nm (jaune-orangé), 543 nm (vert-jaune), 533 nm (vert) ont été atteintes pour le GaP dans les polytypes 2H, 4H, 6H respectivement, ouvrant la voie à l'émission dans le vert. En effet les polytypes hexagonaux dans le GaP nous permettent de s'afranchir de la dépendance du gap indirect dans sa structure d'équilibre 3C on le convertissant en un gap direct.

L'incorporation de l'Arsenic dans le GaP (3C) ne change pas la nature du gap indirect du GaP. Cependant, pour la phase hexagonale, l'ajout de l'Arsenic offre la possibilité également de modifier le gap électronique indirect à un gap direct. Les longueurs d'onde émise par les polytypes hexagonaux 6H, 4H, 2H sont égales à 672 nm, 680 nm, 729 nm respectivement, ce qui correspond à une émission dans le rouge.

La fourchette de longueurs d'onde des polytypes de GaAs correspond à une émission dans le proche infrarouge. En effet, de nombreuses applications nécessitent des sources laser émettant dans l'infrarouge : la spectroscopie avec la détection de polluants (lidars atmosphériques), la sécurité et en particulier les contre- mesures optroniques, la médecine pour l'imagerie de tissus et la chirurgie, etc.

La figure 3.12 représente la variation de la longeur d'onde d'émission des matériaux étudiés fonction de l'héxagonalité. On peux constater que dans la mesure ou l'héxagonalité augmente, la longueur d'onde d'émission dans le GaP s'étale d'une émission dans le vert dans le polytype 6H vers une émission dans le jaune-orangé.

L'alliage GaAsP pourrait donc permettre d'atteindre des longueurs d'ondes plus élevées pouvant atteindre le rouge.

3.1.4.3 Densité d'états électroniques

La densité d'états électroniques (DOS : Density of States), définie comme étant le nombre d'états par unité d'énergie, et décrit la distribution des états électroniques du système en fonction de l'énergie. Elle est directement liée à la structure de bandes, on peut la considérer comme un moyen de déchiffrement. La détermination des spectres de densité d'états totale et partielle nous permet de :



FIGURE 3.11 — Longeur d'onde d'émission des composés GaP, GaAs, GaAsP dans les polytypes 3C, 2H, 4H, 6H.



 $\begin{array}{l} \textit{Figure 3.12} \ - \ \text{Variation de la longeur d'onde d'émission fonction de l'hexagonalité} \\ & \text{des composés GaAs, GaP, GaAsP.} \end{array}$

- Mieux comprendre la structure de bande.
- Connaître la nature et les états responsables des liaisons.
- Connaître le type d'hybridation.
- Evaluer la contribution des états électronique des atomes dans chaque bande d'énergie.

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) obtenues pour les quatres polytypes 3C, 6H, 4H, 2H des matériaux étudiés GaAs, GaP, GaAsP en utilisant l'approximation LDA sont présentées dans les figures 3.13, 3.14, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.19, 3.20, 3.21, 3.22, 3.23, 3.24 respectivement, la position 0 eV sur l'axe des énergies indique le plus haut niveau d'énergie occupé de la bande de valence. Les densités d'états du polytype cubique 3C et les trois polytypes hexagonaux 6H, 4H, 2H se ressemblent pour le GaAs et le GaP. Nous pouvons distinguer trois régions importantes séparées par des espaces : deux dans la bande de valence BV1 et BV2 et une dans la bande de conduction.

Pour le GaAs :

- La première partie (BV2) (entre -15 eV et -10.2 eV) est caractérisée par la présence de deux régions située dans le côté inférieur de l'énergie DOS. On remarque dans la première région un pic (entre -14.96 eV(3C) et -14.78 eV(3C)) due à une forte contribution des états d de Ga et une très faible contribution des états s de As. Les états constituants la deuxième région proviennent de l'orbitale p de As avec une faible contributions des états s, p, d de Ga.
- La deuxième partie (BV1) (entre -6.85 eV et le sommet de la bande de valence) est due essentiellement aux états p de As avec une faible contribution des états s et p de Ga.
- La troisième partie (au-delà du minimum de la bande de conduction) résulte généralement des états p de Ga et une faible contribution des états p de As.

Pour le GaP :

- La première partie (BV2) (entre -15.02 eV(2H) et -9.8 eV(2H)) est caractérisée par la présence de deux régions située dans le côté inférieur de l'énergie DOS. On remarque dans la première région un pic (entre -15.02 eV(2H) et -14.72 eV(2H)) due à une forte contribution des états d de Ga. Les états constituants la deuxième région proviennent de l'orbitale s de P avec une faible contributions des états p de Ga.
- La deuxième partie (BV1) (entre -7.4 eV et le sommet de la bande de valence) est due essentiellement aux états p de P avec une faible contribution des états p de Ga.

 Quant à la bande de conduction (BC), les états forgeant cette bande, émanent de la contribution de l'orbitale p de Ga et une faible contribution des états p de P.

Contrairement aux densités d'état calculées des quatres polytypes de GaAs et GaP, les densités d'états calculées pour le GaAsP nous indiquent que les bandes de valence et de conductions ne sont pas formées par les mêmes contributions observées pour le polytype cubique 3C, et les potypes hexagonaux 6H, 4H, 2H. En effet nous avons constatés d'après les figures 3.21, 3.22, 3.23, 3.24, ce qui suit :

Pour le GaAsP(3C) :

- La première partie (BV2) (entre -15.53 eV et -10.35 eV) est caractérisée par la présence de deux régions située dans le côté inférieur de l'énergie DOS. On remarque dans la première région un pic (entre -15.53 eV et -15.31 eV) qui a pour origine, principalement l'orbitale d de Ga. Les états constituants la deuxième région proviennent de l'orbitale s de As avec une faible contributions des états s de P et p de Ga.
- La deuxième partie (BV1) (entre -7.43 eV et le sommet de la bande de valence) est due essentiellement aux états s de Ga et p de As et avec une faible contribution des états p de P.
- La troisième partie (au-delà du minimum de la bande de conduction) résulte généralement des états p de Ga et une contribution moyenne des états p de As et une faible contribution des états p de P.

Pour le GaAsP(2H), GaAsP(4H), GaAsP(6H):

- La première partie (BV2) (entre -15.64 eV(2H) et -9.7 eV(2H)) est caractérisée par la présence de deux régions située dans le côté inférieur de l'énergie DOS. On remarque dans la première région un pic (entre -15.64 eV et -15.52 eV(2H)) dominé principalement par la forte contribution des états d de Ga. Les états constituants la deuxième région proviennent de l'orbitale p de Ga et s de P avec une faible contributions des états s de As.
- La deuxième partie (BV1) (entre -7.9 eV(2H) et le sommet de la bande de valence) est due essentiellement aux états s, p de Ga et les états p de P et avec une contribution faible des états p de As.
- La troisième partie (au-delà du minimum de la bande de conduction) résulte généralement des états p de Ga et une contribution moyenne des états p de P et une faible contribution des états p de As.



FIGURE 3.13 — Densité d'états totale et partielle du polytype 3C de GaAs.



FIGURE 3.14 — Densité d'états totale et partielle du polytype 6H de GaAs.


FIGURE 3.15 — Densité d'états totale et partielle du polytype 4H de GaAs.



FIGURE 3.16 — Densité d'états totale et partielle du polytype 2H de GaAs.



FIGURE 3.17 — Densité d'états totale et partielle du polytype 3C de GaP.



FIGURE 3.18 — Densité d'états totale et partielle du polytype 6H de GaP.



FIGURE 3.19 — Densité d'états totale et partielle du polytype 4H de GaP.



 $FIGURE \ 3.20$ — Densité d'états totale et partielle du polytype 2H de GaP.



FIGURE 3.21 — Densité d'états totale et partielle du polytype 3C de GaAsP.



FIGURE 3.22 — Densité d'états totale et partielle du polytype 6H de GaAsP.



FIGURE 3.23 — Densité d'états totale et partielle du polytype 4H de GaAsP.



FIGURE 3.24 — Densité d'états totale et partielle du polytype 2H de GaAsP.

3.1.5 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 de GaP, GaAs, GaAsP pour ces divers polytypes, nous avons examiné l'influence de différentes phases polytypiques sur les propriétés mécaniques de ces matériaux. Nous avons donc calculé les constantes (C_{ij}), résumées sur le tableau 3.5.

Les constantes élastiques donnent des informations cruciales sur la stabilité mécanique dans les structures zinc blende et würtzite. Born et Huang [89] ont donné des critères de stabilité auxquels doivent satisfaire les constantes élastiques à pression nulle. Le système cubique est caractérisé par trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} , avec trois critères de stabilité :

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{44} > 0, (3.5)$$

Le système hexagonal est caractérisé par cinq constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} C_{13} , C_{33} et C_{44} , avec trois critères de stabilité :

$$C_{11} > |C_{12}|, 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}), C_{44} > 0$$
(3.6)

Selon les critères ci-dessus, les valeurs des C_{ij} de GaP, GaAs, GaAsP montrent que la phase würtzite (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 type WZ; 4H et 6H sont également mécaniquement stables en raison de la satisfaction des critères mécaniques.

A partir du tableau 3.5, nous constatons que l'ensemble des constantes élastiques C_{ij} satisfont les critères de stabilité de Born-Huang [90], indiquant que les composés étudiés sont mécaniquement stables. On constate de plus que les constantes élastiques des composés binaires GaP, GaAs sont en bon accord avec les données trouvées dans la littérature [91], ce qui donne une bonne approche prédictive pour les propriétés mécaniques des alliages étudiés. Nos alliages sont caractérisés par des valeurs de C_{11} ; C_{22} ; et C_{33} plus

	Polytype	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
GaAs	2H	149.81	45.91	30.21	171.63	38.17	51.95
	$4\mathrm{H}$	148.66	45.08	31.01	165.90	40.11	51.79
	$6 \mathrm{H}$	143.93	42.61	30.72	154.38	40.26	50.66
	$3\mathrm{C}$	124.58	60.56			59.34	
	2H	201.91	84.46	76.42	242.80	44.03	58.72
CaD	$4\mathrm{H}$	177.14	52.71	36.74	197.62	49.01	62.21
Gar	$6 \mathrm{H}$	176.03	53.01	38.23	194.49	49.59	61.51
	$3\mathrm{C}$	168.47	90.04			72.36	
	$2\mathrm{H}$	163.27	53.73	36.31	190.52	42.32	54.77
GaAsP	$4\mathrm{H}$	167.89	50.55	35.52	190.65	45.85	58.67
	$6 \mathrm{H}$	169.41	55.20	39.76	182.07	45.20	52.61
	$3\mathrm{C}$	135.5	61.01			67.62	

TABLEAU 3.5Constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa) pour les phases 3C, 6H,4H, 2H des matériaux GaP, GaAs, GaAsP.

élevées par rapport aux autres constantes, signifiant ainsi qu'ils sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'aux autres déformations telles que le cisaillement. Pour décrire le comportement élastique d'un matériau, on détermine souvent le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G) et le facteur d'anisotropie de Zener (A) [92]. Ces paramètres sont obtenus en utilisant les constantes C_{ij} dans le cadre de l'approximation de Voigt [93] et de l'approximation de Reuss [94].

— La structure cubique :

Le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G) et le facteur d'anisotropie de Zener (A) dans les structures cubiques ont été calculés à partir des formules suivantes :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \tag{3.7}$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \tag{3.8}$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}}$$
(3.9)

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R)$$
(3.10)

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \tag{3.11}$$

— La structure hexagonale :

Toujours en se servant des deux approximations de Voigt [93] et de Reuss [94], le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G) et le facteur d'anisotropie de Zener (A) pour les structures hexagonales ont été calculés à partir des formules suivantes :

$$B_V = \frac{2}{9} \left[C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2}C_{33} \right]$$
(3.12)

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}}$$
(3.13)

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \tag{3.14}$$

$$G_V = \frac{1}{30} \left[7C_{11} - 5C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33} + 12C_{44} \right]$$
(3.15)

$$G_R = \frac{5}{2} \left[\frac{((C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2)C_{44}C_{66}}{3B_V C_{44}C_{66} + \left[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \right] (C_{44} + C_{66})} \right]$$
(3.16)

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \tag{3.17}$$

$$A = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \tag{3.18}$$

Quant au module de Young E, le coefficient de Poisson (v) et micro-dureté (H) sont obtenus directement à partir des formules [95] :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \tag{3.19}$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \tag{3.20}$$

$$H = \frac{(1-2\nu)E}{6(1+\nu)}$$
(3.21)

Le module de Young (E) nous permet de caractériser la déformation élastique d'un matériau subi à une contrainte de compression ou traction. La variation de E en fonction de h présentée sur la figure 3.25 nous montre que E ne présente pas une tendance clair. La résistance à une contrainte de déformation plastique est évaluée par le module de cisaillement (G). Une telle déformation pourrait être dûe à la flexion des liaisons qui résulte du changement au niveau de la nature des liaisons entre les atomes. Le GaP(4H) présente la valeur du module de cisaillement la plus élevée ce qui montre que c'est le matériaux le plus rigide parmi ceux étudiés.

Le tableau 3.6 regroupe les valeurs calculées, du module de compressibilité (B), du module de Young (E), du module de cisaillement (G), de la micro-dureté (H), du coefficient de Poisson (ν), et du facteur d'anisotropie (A) de GaAs, GaP et de GaAsP dans les phases 2H, 4H, 6H, 3C.

Le coefficient de Poisson ν qui renseigne sur la fragilité d'un matériau donné, est généralement égal à 1/3 pour les matériaux ductiles et inférieur à cette valeur pour les matériaux fragiles (brittle materials). De plus les matériaux fragiles ont d'habitude un rapport de Poisson faible ($\nu < 0.26$).

Les résultats montrent que les valeurs du coefficient de Poisson sont toutes largement inférieures à 1/3 et varient entre 0.23 et 0.25 ce qui confirme la fragilité de ces matéraiux étudiés, excepté pour le GaAs-3C, le GaP-3C et le GaP-2H, ou leurs coéfficients de poisson sont égales à 0.26, 0.29, 0.31 respectivement, suggérant la forte ductilité relative de ces polytypes. Les résultats montrent également que la valeur du coefficient de Poisson diminue lorsque l'Arsenic est introduit dans le GaP-3C et GaP-2H, ceci montre que le GaPAs-3C et le GaPAs-2H sont plus fragiles que le GaP-3C et le GaP-2H. Cependant le GaAsP-6H est plus ductile que le GaP-6H. Afin d'examiner la ductilité et la fragilité d'un matériau, Pugh [96,97] pose une relation empirique où le rapport B/G (module de Pugh) entre les modules de compressibilité et de cisaillement est un indicateur du comportement plastique du matériau. Ainsi si (B/G > 1.75) le matériau est ductile sinon si (B/G < 1.75) le matériau est dur et fragile. On constate que le rapport B/G est supérieur à 1.75 pour le GaP dans les deux phases polytypes 2H et 3C et pour le GaAs-3C, ce qui suggère que le GaP-2H(3C) et le GaAs-3C sont ductiles, ce qui indique que ces

	Polytype		B(GPa)	G(GPa)	ν	Е	Η	А
GaAs	2H	Présent	75.98	48.74	0.24	120.47	8.59	0.58
	$4\mathrm{H}$	Présent	75.27	49.24	0.23	121.28	8.82	0.64
	$6 \mathrm{H}$	Présent	72.26	48.14	0.23	118.18	8.75	0.68
	$3\mathrm{C}$	Présent	81.90	46.32	0.26	116.92	7.35	1.85
	$2\mathrm{H}$	Présent	124.32	55.38	0.31	144.65	7.16	0.60
CaD	$4\mathrm{H}$	Présent	89.36	59.45	0.23	145.98	10.79	0.65
GaP	$6 \mathrm{H}$	Présent	89.50	59.13	0.23	145.37	10.67	0.67
	$3\mathrm{C}$	Présent	116.18	56.59	0.29	146.06	7.90	1.85
	$2\mathrm{H}$	Présent	85.50	52.73	0.24	131.21	8.99	0.60
GaAsP	$4\mathrm{H}$	Présent	85.50	56.06	0.23	138.01	10.05	0.64
	$6 \mathrm{H}$	Présent	85.80	52.47	0.25	130.76	8.88	0.69
	$3\mathrm{C}$	Présent	85.84	53.23	0.24	132.33	9.12	1.82

TABLEAU 3.6 — Le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), le coefficient de Poisson (ν), le module de Young (E), la micro-dureté (H), et le facteur d'anisotropie (A) de GaAs, GaP, GaAsP.

matériaux présentent la capacité à bloquer la propagation des défauts cristallins. Pour les phases polytypes 4H, 6H du GaP, et 2H, 4H, 6H du GaAs et du GaAsP, le rapport B/G est inférieur à la valeur critique 1.75. Ceci montre que ces matériaux sont dur et plus fragiles que le GaP-2H(3C) et le GaAs-3C et confirme l'explication donnée basée sur le coefficient de Poisson.

Pour un cristal isotrope, on a A = 1 et l'écart par rapport à 1 est une mesure du degré d'anisotropie. Si A < 1 le cristal est plus rigide le long de la direction < 100 > du cube, alors que si A > 1, il est plus rigide le long des axes < 111 > [98]. Le facteur d'anisotropie des matériaux étudié est reporté dans le Tableau 3.6 . Il a été trouvé que A < 1 pour tout les matériaux et dans tout les polytypes, indiquant ainsi qu'ils sont élastiquement anisotropes, excepté pour le GaAs (3C), le GaP(3C), le GaAsP(3C) ou A > 1, ce qui indique qu'ils sont plus rigides suivant les directions diagonales < 111 >.

La figure 3.25 montre la variation du module de Compressibilité (B), le module d'Young (E), le module de Cisaillement (G) et le coéfficient de Poisson (ν) par rapport au pour-

centage d'hexagonallité h des polytypes GaAs, GaP, GaAsP, on remarque une variation relative faible des ces paramètres, ce qui traduit leur relative insensibilité par rapport à l'héxagonalité h. La seul tendance commune constatée pour ces quatres polytypes pour le GaAs, le GaP, et le GaAsP est la vaiation du facteur d'anisotropie de Zener (A) par rapport à l'héxagonalité.



FIGURE 3.25 — La variation du module de compressibilité (B), du module d'Young
(E), du module de Cisaillement (G), du coefficient de Poisson (ν) et du facteur d'Anisotropie (A) fonction de l'hexagonalité h des composés GaAs, GaP, GaAsP.

3.1.6 Propriétés thermodynamique (Modèle d'Ising)

Les quatres 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 NearestNeighbour Ising [80]). Le principe de ce modèle a été décrit dans le chapitre 2. 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) [76,99,100]. 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 3.7. Dans le modèle ANNNI, la différence d'énergie entre les polytypes 2H et 3C est donnée par l'équation 3.22.

$$\Delta E_{2H-3C} = 2J_1 + 2J_3 \approx 2J_1 \ (J_3/J_1 \approx 5.10^{-3}) \tag{3.22}$$

		J_1	J_2	J_3	J_1/J_2	J_3/J_2		
GaAs	Présent	11.80	-0.54	-0.15	-21.68	0.28		
	Cal^a	12.03	-0.58	-0.48	-20.74	0.83		
GaP	Présent	9.21	-0.887	-0.217	-10.38	0.24		
	Cal^a	8.35	-1.07	-0.10	-7.80	0.093		
GaPAs	Présent	10.40	-0.696	0.413	-14.93	-0.59		
^a Référence [84]								

TABLEAU 3.7 — Paramètre d'interaction J_i (en meV par paire cation-anion) obte-
nue grâce au modèle d'Ising (ANNNI)

3.1.6.1 Diagramme de phase des polytypes

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 clairement inférieurs à J_1 (Tableau 3.7)). On note aussi que l'intéraction entre les troisièmes proches voisins jouent un faible rôle dans ces polytypes.

Comme il a été démontré précédemment dans plusieurs études [84, 101], la tendance observée concernant le signe de J_1 est la suivante. Pour $J_1 > 0$ la structure cristalline adopte la phase ZB, tandis que pour un $J_1 < 0$, c'est la structure hexagonale qui est la plus stable [84]. La valeur positive de J_1 pour le GaAsP indique que le polytype 3C est la structure dominante parmi les polytypes étudiés. Le diagramme de phase du modele ANNNI pour le GaAs, le GaP, le GaAsP ainsi que pour les matériaux III-V, III-N [84], et les matériaux Zn-VI [101], est tracé sur la figure 3.26. Conformément aux rapports d'interaction J_1/J_2 et J_3/J_2 , 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. Nos résultats pour le GaAs sont conformes à ce qui est présent dans la litérature. 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 würtzite comme structure fondamentale. Le GaAsP apparait dans la région de stabilité du domaine 3C, confirmant que la structure ZB est toujours la structure la plus stable après l'incorporation de l'atome As dans le GaP.

Comme le montre la figure 3.26 le GaP est plus proche de la frontière de phase 3C-6H et aussi de la région multi-phase que tous les autres composés étudiés. Dans ce cas particulier, le GaP doit montrer une forte fluctuation d'empilement dans les nanotubes sous les conditions d'équilibre, et donc une forte tendance à croître dans le polytype hexagonal comme nanotube. L'occurrence de la structure würtzite a été confirmé aussi par d'autre travaux expérimentaux. En revanche, l'incorporation de l'atome As dans le GaP diminue la possibilité de l'apparition du polytypisme par rapport au GaP.

3.1.6.2 Défaut d'empilement

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). L'énergie de défaut d'empilement $\gamma(ISF/ESF)$ est le rapport entre l'énergie $E_f(ISF)$ et l'énergie $E_f(ESF)$ (obtenue de l'équation 2.5) sur la surface d'un atome $\sqrt{3}a_0^2/4$ dans le plan (111). Leurs valeurs sont présentées dans le tableau 3.8. Les études effectuées sur les polytypes III-V [84], concernant les énergies



FIGURE 3.26 — Diagramme de phase des polytypes 2H, 4H, 6H et 3C, avec le modèle ANNNI. Diagramme de phase d'équilibre des éléments GaAs, GaP, GaAsP.
Pour comparaison, les diagramme de phases des structures d'équilibre des éléments : 4H-SiC, 3C-III-V [84]

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. Les énergies de défaut d'empilement intrinsèques calculées pour le GaAs, le GaP sont proche des résultats antérieurs [84]. 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 pour ces matériaux.

Le GaP possède l'énergie de formation la plus faible, suivie par le GaAsP et le GaAs. D'un point de vue thermodynamique, il est plus facile de générer des défauts d'empilement dans le GaP que dans le GaAs et le GaAsP.

		ESF		IS	SF	TSF				
		$E_f \gamma$		E_f	γ	E_f	γ			
GaAs	Présent	39.64	46.55	44.42	52.17	20.52	24.09			
	Cal^a	39.7	46.7	43.9	51.6					
GaP	Présent	28.00	35.57	32.42	41.19	13.56	17.24			
	Cal^a	24.00	30.10	28.70	36.0					
GaAsP	Présent	39.34	49.04	40.47	50.45	20.49	25.55			
	^a Référence [84]									

TABLEAU 3.8 — Energie de formation des défauts d'empilement E_f (en meV/atom) et γ (en mJ/m_2).

3.1.7 Propriétés dynamiques

3.1.7.1 Introduction

Dans la physique de la matière condensée l'étude des phonons prend une part importante, ils sont essentiels dans la compréhension de la conductivitée électrique ou thermique et la capacité calorique d'un matériau, ils permettent aussi de caractériser la stabilitée dynamique du matériau. Dans un cristal, les atomes vibrent autour de leurs positions d'équilibre sous l'effet de la température. Le phonon est une quasi-particule caractérisée par un vecteur d'onde k et une pulsation ω , qui est un quantum d'énergie avec un mode normal de vibration (un mode dans lequel chaque élément d'un réseau vibre à la même fréquence) d'une fréquence qui cède ou absorbe de l'énergie. Pour un cristal à plusieurs atomes, il existe deux types de phonons : les phonons acoustiques pour lesquels les atomes vibrent en phase, correspondant aux ondes sonores dans le cristal, et les phonons optiques pour lesquels les atomes vibrent en opposition de phase, ils sont appelées optiques parce que dans les cristaux ioniques ils sont très facilement excités par des ondes lumineuses. Dans le but d'évaluer les propriétés dynamiques des systèmes étudiés, nous avons utilisé les constantes de réseaux obtenues dans les étapes d'optimisation précédentes, rapportées dans les Tableaux 3.1 afin de calculer leurs fréquences de vibration dans l'esprit de la méthode implémentée dans le code PWscf.

3.1.7.2 Détails techniques

La technique de réponse linéaire de la DFPT implémentée dans le code PWscf, est utilisée pour le calcul de la matrice dynamique, en des points k de la zone de Brillouin. Les propriétés vibrationnelles des composés étudiés sont calculées dans les mêmes conditions, cependant pour des raisons de calcul numérique, les calculs sont toujours restreints à un petit nombre de vecteurs d'ondes, en effet avec un échantillonnage de taille $4 \times 4 \times 4$ (3C), $4 \times 4 \times 3$ (2H), et $4 \times 4 \times 2$ (4H) on obtient 8 à 10 points q pour la partie irréductible de la zone de Brillouin de ces polytypes, et 4 points pour le polytype $6H (4 \times 4 \times 1)$. Une technique d'interpolation mathématique doit alors être utilisée pour déduire les courbes de dispersion de phonon complètes à partir de la connaissance de la matrice dynamique sur une grille de points q finie. Cette dernière s'obtient à partir des coefficients de forces interatomiques. Ces coefficients sont les dérivées secondes de l'énergie du système par rapport au déplacement d'un atome dans une direction par rapport au déplacement d'un autre atome dans une autre direction. Ces coefficients sont aussi communément appelées les 2DTE (pour Second Derivative of the Total Energy). En diagonalisant la matrice dynamique, on peut en déduire les différents modes de phonons et leurs fréquences en q. Ses valeurs propres ω^2 correspondent aux carrés des fréquences propres de vibration en ce point.

Quand la structure de référence correspond à une phase stable, les atomes sont dans leurs positions d'équilibre et l'énergie est minimale. La courbure de l'énergie en ce point dans n'importe quelle direction de l'espace est donc positive, donnant lieu à des ω^2 positifs et donc à des pulsations réelles. A l'inverse, $\omega^2 < 0$ conduit à une fréquence ω imaginaire et correspond à une courbure négative, c'est l'indication que la structure de référence choisie n'était pas stable.

A partir de la connaissance de la matrice dynamique, il est possible de reconstruire les courbes de dispersion des phonons en utilisant l'interpolation de Fourier qui est basée sur le choix d'une grille de points k de Monkhorst-Pack [40] . Le calcul de ces courbes offre une vue complète des stabilités dynamiques des matériaux, pour déterminer leur état fondamental. Pour une maille élémentaire qui contient N atomes, les courbes de dispersion sont constituées de 3N branches, dont 3 branches acoustiques et 3N - 3 branches optiques.

3.1.7.3 Le spectre de dispersion de phonon pour les composés GaAs, GaP, GaAsP

Nous avons présenté dans les figures 3.27, 3.28, 3.29 les courbes de dispersion des phonons le long des principales directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin et les densités d'états des phonons pour le GaAs, le GaP, le GaAsP pour leur état d'équilibre. Les principales caractéristiques des spectres de dispersion des phonons obtenus pour le GaAs, le GaP et le GaAsP sont les suivantes :

- Aucun mode de phonon imaginaire n'est trouvé dans toute les zones de Brillouin (c'est-à-dire que toutes les fréquences sont positives) pour le GaAs, le GaP et le GaAsP. L'absence de fréquences imaginaires confirme donc leurs stabilités dynamiques, en plus de leurs stabilités mécaniques.
- Par l'application de la règle de 3N modes, nous avons trouvé qu'il y a 24 modes de dispersion pour les polytypes 2H, 4H, 3C qui contiennent 8 atomes par maille, et 36 modes pour le polytype 6H qui contiet 12 atomes par maille.
- Faute de ressources informatiques pouvant simuler les phonons de 24 atomes/maille élémentaire, nous avons calculé les phonons de GaAsP(6H) pour uniquement 12 atomes par maille élémentaire.
- On observe dans la plus part des graphes l'apparition d'une bande de fréquence interdite, qui dépend du rapport des masses des atomes, lorsque ce rapport est proche de 1 (tel que le rapport de masse entre le Gallium et l'Arsenic), les branches se confondent au bord de la zone de brillouin. Cependant, un gap clairement ouvert

est observé entre les branches de fréquences hautes et basses pour le cas du GaP, ceci est due au grand rapport des masses entre les deux atomes Ga et P. L'incorporation de l'Arsenic dans le GaP, fait rétrécir le gap de phonon obtenus par rapport gap de GaP.

— La phase Zinc-Blend (3C)de GaAs et GaP qui ont une structure stable à température ambiante sont trouvées donc dynamiquement stables. De plus, les nouvelles phases hexagonales (les polytypes 2H, 4H et 6H) de GaAs, GaP sont trouvées aussi dynamiquement stables.

3.1.7.4 Les propriétés diélectriques

Pour compléter l'étude des propriétés dynamiques et dans le cadre de la DFPT, on a également pu déduire les tenseurs de constante diélectrique statiques et haute fréquence et des charges effectives de Born, leurs connaissance est nécessaire pour décrire la contribution des interactions dipolaires, qui modèlent les constantes de force à longue portée. 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 $q \rightarrow 0$ 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^{ime} atome sous la condition de champ électrique macroscopique E nul :



FIGURE 3.27 — Les courbes de dispersion de phonon et densité d'état de phonon (PDOS) de GaAs pour les polytypes 2H, 4H, 6H et 3C.



FIGURE 3.28 — Les courbes de dispersion de phonon et densité d'état de phonon (PDOS) de GaP pour les polytypes 2H, 4H, 6H et 3C.



FIGURE 3.29 — Les courbes de dispersion de phonon et densité d'état de phonon (PDOS) de GaAsP pour les polytypes 2H, 4H, 6H et 3C.

$$Z^*_{\alpha\beta}(k) = \Omega_0 \frac{\partial P_\alpha}{\partial \tau_\beta(k))} |_{E=0}$$
(3.23)

 $Z^*_{\alpha\beta}(k)$ 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 :

$$\varepsilon_{\alpha\beta}(\infty) = 1 + 4\pi \frac{\partial P_{\alpha}}{\partial E_{\beta}} \tag{3.24}$$

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 Z^* et ε^{∞} sont isotropes et c'est dû à la symétrie de la cellule. Cependant pour la structure würtzite, Z^* et ε^{∞} 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 figures 3.30 représentent la variation de la charge effective de Born et la constante diélectrique des composés GaP, GaAs et GaAsP, en fonction de l'héxagonalité. Comme il est montré dans ces figures, la charge effective de Born des composés GaAs, GaP a le même comportement. En effet elle montre une faible dépendance au polytypisme. Un comportement particulier est observé pour le GaAsP, en effet on remarque que la charge effective de Born diminue d'une manière quadratique avec l'augmentation de l'hexagonalité. Nos résultats concernant le tenseur diélectrique ε^{∞} montre une forte sensibilité au polytypisme pour tout les matériaux. En effet le tenseur diélectrique diminue linéairement avec l'hexagonalité pour le GaAsP.

Nous terminons par l'analyse des degrés de l'anisotropie des phases hexagonales (2H, 4H et 6H), ΔZ et $\Delta \varepsilon$ qui sont données par les équations 3.25 et 3.26 et qui sont répertoriés dans le tableau 3.9.

$$\Delta Z^* = \frac{\left|Z_{\parallel}^* - Z_{\perp}^*\right|}{Z^*} \tag{3.25}$$

$$\Delta \varepsilon(\infty) = \frac{\left|\varepsilon_{\parallel}(\infty) - \varepsilon_{\perp}(\infty)\right|}{\varepsilon(\infty)} \tag{3.26}$$

A partir des résultats obtenus, on remarque de faibles valeurs de l'anisotropie de charge effective de Born ΔZ^* et celle de la constante diélectrique $\Delta \varepsilon(\infty)$ pour tous les polytypes



FIGURE 3.30 — Variation de la charge effective de Born Z^* et la constante diélectrique ε^{∞} en fonction de l'Hexagonalité.

	Polytype	Référence	Z^*_{\perp}	Z^*_{\parallel}	Z^*	ΔZ	ε^∞_\perp	$\varepsilon_{\parallel}^{\infty}$	ε^{∞}	$\Delta \varepsilon$
GaAs	$2\mathrm{H}$	Présent	3.55	4.16	3.75	0.162	10.51	11.25	10.76	0.06
	$4\mathrm{H}$	Présent	3.77	4.24	3.93	0.119	11.10	12.70	11.63	0.137
	$6 \mathrm{H}$	Présent	3.79	4.09	3.89	0.07	11.18	11.70	11.35	0.04
	$3\mathrm{C}$	Présent	5.26	5.26	5.26	0	15.97	15.97	15.97	0
	$2\mathrm{H}$	Présent	2.68	3.31	2.89	0.218	8.91	10.90	9.57	0.208
	$4\mathrm{H}$	Présent	3.29	3.63	3.40	0.09	9.37	10.77	9.84	0.142
GaP	$6\mathrm{H}$	Présent	3.29	3.53	3.37	0.07	9.38	10.16	9.64	0.08
	$3\mathrm{C}$	Présent	4.07	4.07	4.07	0	11.45	11.45	11.45	0
GaAsP	$2\mathrm{H}$	Présent	3.21	4.00	3.47	0.227	9.46	11.11	10.01	0.164
	$4\mathrm{H}$	Présent	2.00	2.15	2.05	0.073	9.79	11.26	10.28	0.143
	$6\mathrm{H}$	Présent	3.31	3.68	3.43	0.107	9.87	11.11	10.29	0.119
	$3\mathrm{C}$	Présent	5.24	5.24	5.24	0	14.42	14.42	14.42	0

TABLEAU 3.9 — Charge effective de Born Z^* , Constante diélectrique à haute fréquance ε^{∞} et l'anisotropie de la charge effective de Born ΔZ et de la Constante diélectrique $\Delta \varepsilon$ des polytypes 2H, 4H, 6H, 3C de GaAs, GaP, GaAsP.

hexagonaux. Dans les polytypes 6H(GaAs, GaP) et 4H(GaAsP) l'anisotropie est la plus faible. Cepandant, parmi toutes les valeurs des anisotropies, celle de la phase 2H est la plus élevée pour tout les matériaux étudiés.

La figure 3.31 représentent la variation de l'anisotropie de la charge effective de Born et l'anisotropie de la constante diélectrique des composés GaP, GaAs et GaAsP, en fonction de l'héxagonalité. On remarque que l'anisotropie de la charge effective de Born des composés GaP, GaAs augmente linéairement avec l'héxagonalité. L'anisotropie de la constante diélectrique de GaP et GaAsP croient avec l'augmentation de l'héxagonalité.



FIGURE 3.31 — Variation de la charge effective de Born Z^* et la constante diélectrique ε^{∞} en fonction de l'Hexagonalité.

Conclusion générale

Curiosité, doute et tâtonnement, voilà les trois éléments primordiaux dans toute recherche scientifique. – Ahmed Khiat –

L'originalité de ce travail a été d'explorer l'impact du polytypisme sur les propriétés structurales, électronique, élastiques, mécaniques et dynamiques des matériaux GaAs, GaP, et GaP dopé As dans l'optique d'améliorer le gap indirect de GaP et réaliser des LEDs éfficaces dans la gamme jaune-vert. Dans le chapitre 2, nous avons détaillé l'intérêt d'incorporer les atomes dopants dans les semiconducteurs, et le rôle primordiale du polytypisme en offrant la possibilité d'améliorer les différentes propriétés des matériaux. La co-intégration des semi-conducteurs GaP et GaAs permettrait de profiter, à la fois du gap direct dans le GaAs et l'émission dans le GaP. Grâce au formalisme de la DFT et en utilisant la méthode du pseudopotentiel implémentée dans le code Quantum ESPRESSO, nous avons étudiée la stabilité structurale de ces matériaux pour les quatres polytypes à savoir, la phase cubique 3C, et les phases hexagonales 2H, 4H et 6H. De plus nous avons calculée leurs propriétés structurales, thermodynamiques, mécaniques et dynamiques. Ensuite, nous avons étudiés la variation de ces paramètres en fonction du polytypisme. Nous résumons les résultats obtenus dans les points suivants :

Pour les propriétés structurales : Un bon accord entre les résultats théoriques et les mesures expérimentales est obtenu pour le paramètre de réseau a et le paramètre d'anisotropie globale c/a des quatres phases polytypiques du GaP et du GaAs. En revanche les paramètres de réseau obtenus pour le GaAsP sont prédictives puisqu'aucune valeur expérimentale ou bien théorique n'est disponible dans la littérature. Pour les paramètres structuraux, nos résultats ont montré une dépendance des paramètres de réseau a et c par rapport à l'hexagonalité pour tout les polytypes étudiés. La constante de réseau latérale a diminue, alors que le rapport c/a augmente avec l'augmentation de l'hexagonalité h.

- Pour la stabilité structurale : L'étude sur la stabilité structurale montre que le GaAs et le GaP favorise la phase 3C comme structure fondamentale, ce qui est conforme avec les calculs théoriques et les mesures expérimentales. L'incorporation de l'Arsenic dans le GaP ne change pas l'état fondamentale du GaP, elle reste toujours la phase 3C. Il a été constaté également que les polytypes würtzite 6H, 4H et 2H entrent en compétition avec la phase cubique pour la stabilité de l'état fondamental. Vu les très faibles écarts énergétique entre la phase cubique (3C) et würtzite (6H, 4H, 2H) trouvée pour le GaAs, le GaP et le GaAsP, ceci explique donc la présence du polytypisme dans ces matériaux.
- Pour la stabilité thermodynamique (modèle d'Ising) : En s'appuyant sur le modèle d'Ising (ANNNI), qui permet d'étudier la formation des empilements des polytypes dans les composés III-V ciblés par notre étude, nous avons pu expliquer la forte dépendance au polytypisme observée dans ces composés, ceci en calculant les énergies d'interactions des bicouches des plus proches voisins J_1 , J_2 et J_3 . Le signe positif de la valeur calculée de J_1 implique que le polytype 3C est la structure dominante parmi les polytypes étudiés. On a aussi trouvé que l'énergie de formation de défaut d'empilement de GaP est la plus faible, suivie par le GaAsP et le GaAs. D'un point de vue thermodynamique, il est plus facile de générer des défauts d'empilement dans le GaP que dans le GaAsP ou dans le GaAs. De plus 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 pour ces matériaux.
- Pour la stabilité mécanique : L'étude des propriétés mécanique a révélé que les constantes élastiques (C_{ij}) satisfont les critères de stabilité mécaniques dévoilant aussi que tous les polytypes du GaAs, du GaP, et du GaAsP sont mécaniquement stables. A partir des constantes élastiques calculées, nous avons étudié leur comportement fragililté/ductilité, en plus leurs stabilités mécaniques. En général, on voit que le polytype 2H du GaP améliore sa ductilité par rapport au polytype 3C qui est considéré comme fragile.
- Pour les Propriétés électroniques : L'aspect le plus important de ce travail consiste à déterminer de façon correcte la variation du gap en fonction du polytypisme. Remarquablement, nos calculs trouvent un gap direct pour les polytypes hexagonaux du GaP (gap indirect dans son état fondamentale). Aussi pour le GaAs nous avons obtenue un gap direct pour les structures, cubique (3C) et hexagonales (2H, 4H, 6H). De plus, les valeurs du gap calculées des phases 2H et 3C des composés binaires parents GaAs et GaP sont

en bon accord avec les valeurs théoriques et les mesures expérimentales. Les polytypes 6H, 4H, 2H de GaAsP partagent la même nature du gap (directe en Γ). Le caractère direct de ces bandes interdites n'est pas affecté par rapport au changement de phases des polytypes excepté pour le GaP/GaAsP (3C (gap indirect) \rightarrow 2H(gap direct)).

- Pour la stabilité dynamique : La théorie (DFPT), nous a permis d'étudier les propriétés vibrationnelles de nos composés à pression nulle. Nous avons déterminé les fréquences des modes de vibration présentant des valeurs non imaginaires à partir des courbes de dispersion des phonons de chaque polytype (2H, 4H, 6H, 3C), dans les directions de hautes symétries de la zone de Brillouin. La comparaison de nos résultats de calculs des fréquences de vibrations, avec ceux de la littérature disponibles donne des résultats très comparables ce qui confirme la fiabilité de notre méthode utilisée. Il est important de souligner que, à notre connaissance, excepté pour le GaAs(3C, 2H), le GaP(3C, 2H), la communauté scientifique ne dispose d'aucune valeur expérimentale ou bien théorique des fréquences de phonon des composés GaP, GaAs, GaAsP.
- Pour les propriétés diélectriques : La DFPT nous a permis également de déterminer les propriétés diélectriques (charges effectives de Born, ainsi que les constantes diélectriques statiques et hautes fréquences) de nos composés à pression nulle. Nos résultats de calculs de la charge effective de Born et les constantes diélectriques dans les quatres polytypes du GaAsP et les deux polytypes 4H et 6H de GaAs et GaP, sont prédictifs, puisqu'il n'existe aucuns résultats expérimentaux ou théoriques pour comparaison.

Après avoir prouver théoriquement que les matériaux étudiés peuvent se stabiliser dans les polytypes hexagonaux en plus de leurs structure fondamentale cubique zinc-Blende, ils présentent également un gap direct, avec une émission dans le vert pour le cas de GaP (2H, 4H, 6H) ce qui pourraient apporter une réponse au problème du green gap. Maintenant en terme de perspective il faut synthétiser ces matériaux et prévoir une future étude sur l'incorporation de l'Arsenic avec différente concentrations afin d'étendre les longueurs d'onde et ouvrir la possibilité de les utiliser pour diverses applications, sachant que nous avons déja mené une étude en incorporant le Nitrure, l'Antimoniure dans le GaP mais les résultats n'étaient pas aussi satisfaisant que l'Arsenic, cela dans le but d'une amélioration et un meilleur contrôle des propriétés liées à la structure électronique. On pourra conclure que les résultats obtenus en étudiant l'influence du polytypisme sur les propriétés du composé GaP, et du GaAsP sont très prometteurs.

Bibliographie

- M. R. Krames, O. B. Shchekin, R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, L. Zhou, G. Harbers, and M. G. Craford, "Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting," *Journal of display technology*, vol. 3, no. 2, pp. 160–175, 2007. iv, 9
- F. Bechstedt and A. Belabbes, "Structure, energetics, and electronic states of iii-v compound polytypes," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 25, no. 27, p. 273201, 2013. vii, 74, 77, 81, 88, 114, 115, 116, 117
- [3] F. Tournus, Étude du dopage de matériaux covalents cages nanostructurés. PhD thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, 2003. 7, 58
- [4] S. Assali, I. Zardo, S. Plissard, D. Kriegner, M. Verheijen, G. Bauer, A. Meijerink, A. Belabbes, F. Bechstedt, J. Haverkort, *et al.*, "Direct band gap wurtzite gallium phosphide nanowires," *Nano letters*, vol. 13, no. 4, pp. 1559–1563, 2013. 8, 60, 88, 89
- [5] L. G. Ferreira, M. Marques, and L. K. Teles, "Approximation to density functional theory for the calculation of band gaps of semiconductors," *Physical Review B*, vol. 78, no. 12, p. 125116, 2008. 10, 34
- [6] L. G. Ferreira, R. R. Pelá, L. K. Teles, M. Marques, M. Ribeiro Jr, and J. Furthmüller, "The lda-1/2 technique : Recent developments," in *AIP Conference Proceedings*, vol. 1566, pp. 27–28, American Institute of Physics, 2013. 10
- [7] I. Guilhon, L. Teles, M. Marques, R. R. Pelá, and F. Bechstedt, "Influence of structure and thermodynamic stability on electronic properties of two-dimensional sic, sige, and gec alloys," *Physical Review B*, vol. 92, no. 7, p. 075435, 2015. 10
- [8] C. F. Richardson and N. W. Ashcroft, "Dynamical local-field factors and effective interactions in the three-dimensional electron liquid," *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 8170–8181, Sep 1994. 14

- [9] S. Moroni, D. M. Ceperley, and G. Senatore, "Static response and local field factor of the electron gas," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, pp. 689–692, Jul 1995. 14
- [10] E. Schrödinger, "An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules," *Phys. Rev.*, vol. 28, pp. 1049–1070, Dec 1926. 16
- [11] J. Oppenheimer and M. Born, "On the quantum theory of molecules," Ann. Physik, vol. 84, p. 458, 1927. 17
- [12] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical* Society, vol. 24, pp. 89–110, Cambridge university press, 1928.
- [13] P. Dirac, The Principles of Quantum Mechanics. Comparative Pathobiology Studies in the Postmodern Theory of Education, Clarendon Press, 1981. 21
- [14] W. Pauli, General Principles of Quantum Mechanics. Springer-Verlag, 1980. 21
- [15] V. Fock, "Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems," Zeitschrift für Physik, vol. 61, no. 1-2, pp. 126–148, 1930. 21
- [16] M. Head-Gordon, R. J. Rico, M. Oumi, and T. J. Lee, "A doubles correction to electronic excited states from configuration interaction in the space of single substitutions," *Chemical Physics Letters*, vol. 219, no. 1-2, pp. 21–29, 1994. 23
- [17] D. Maurice and M. Head-Gordon, "Analytical second derivatives for excited electronic states using the single excitation configuration interaction method : theory and application to benzo [a] pyrene and chalcone," *Molecular Physics*, vol. 96, no. 10, pp. 1533–1541, 1999. 23
- [18] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," in Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society, vol. 23, pp. 542-548, Cambridge University Press, 1927.
 23
- [19] E. Fermi, "Statistical method to determine some properties of atoms," Rend. Accad. Naz. Lincei, vol. 6, no. 602-607, p. 5, 1927. 23
- [20] E. Teller, "On the stability of molecules in the thomas-fermi theory," *Reviews of Modern Physics*, vol. 34, no. 4, p. 627, 1962. 24
- [21] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964. 24

- [22] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965. 24, 27, 32
- M. Levy, "Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem," Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. 76, no. 12, pp. 6062–6065, 1979.
 25
- [24] M. Levy, "Electron densities in search of hamiltonians," *Physical Review A*, vol. 26, no. 3, p. 1200, 1982. 25
- [25] M. Petersilka, U. Gossmann, and E. Gross, "Excitation energies from time-dependent density-functional theory," *Physical review letters*, vol. 76, no. 8, p. 1212, 1996. 27
- [26] A. Görling, "Density-functional theory for excited states," *Physical Review A*, vol. 54, no. 5, p. 3912, 1996. 27
- [27] L. Hedin, "New method for calculating the one-particle green's function with application to the electron-gas problem," *Physical Review*, vol. 139, no. 3A, p. A796, 1965. 27
- [28] A. Berghout, Etude ab initio de composés et d'alliages ternaires II-IV à base de béryllium. PhD thesis, Université Paul Verlaine-Metz, 2007. 27
- [29] J. Perdew, E. McMullen, and A. Zunger, "Density-functional theory of the correlation energy in atoms and ions : a simple analytic model and a challenge," *Physical Review* A, vol. 23, no. 6, p. 2785, 1981. 32
- [30] R. O. Jones and O. Gunnarsson, "The density functional formalism, its applications and prospects," *Reviews of Modern Physics*, vol. 61, no. 3, p. 689, 1989. 33
- [31] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, and R. Car, "Generalized-gradient approximations to density-functional theory : A comparative study for atoms and solids," *Physical Review B*, vol. 53, no. 3, p. 1180, 1996. 33
- [32] L. G. Ferreira, M. Marques, and L. 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*, vol. 1, no. 3, p. 032119, 2011. 34
- [33] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Physical review A*, vol. 38, no. 6, p. 3098, 1988. 35
- [34] J. P. Perdew and W. Yue, "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy : Generalized gradient approximation," *Physical review B*, vol. 33, no. 12, p. 8800, 1986. 35
- [35] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electrongas correlation energy," *Physical review B*, vol. 45, no. 23, p. 13244, 1992. 35
- [36] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996. 35
- [37] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Erratum : generalized gradient approximation made simple phys," *Rev. Lett*, vol. 78, p. 1396, 1997. 35
- [38] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, et al., "Solid state physics," 1976. 35
- [39] F. Bloch, "Quantum mechanics of electrons in crystal lattices," Z. Phys, vol. 52, pp. 555–600, 1928.
- [40] D. J. Chadi and M. L. Cohen, "Special points in the brillouin zone," *Physical Review B*, vol. 8, no. 12, p. 5747, 1973. 37
- [41] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for brillouin-zone integrations," *Physical review B*, vol. 13, no. 12, p. 5188, 1976. 37, 119
- [42] J. C. Slater, Quantum theory of molecules and solids. 2. Symmetry and energy bands in crystals. MacGraw-Hill, 1965. 38
- [43] C. Herring, "A new method for calculating wave functions in crystals," *Physical Review*, vol. 57, no. 12, p. 1169, 1940.
- [44] D. J. Singh and L. Nordstrom, Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method.
 Springer Science & Business Media, 2006. 38, 39
- [45] J. C. Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Physical Review*, vol. 51, no. 10, p. 846, 1937. 38
- [46] J. Slater, "Suggestions from solid-state theory regarding molecular calculations," The Journal of Chemical Physics, vol. 43, no. 10, pp. S228–S228, 1965. 38
- [47] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. 12, no. 8, p. 3060, 1975.
- [48] H. L. Skriver, The LMTO method : muffin-tin orbitals and electronic structure, vol. 41.
 Springer Science & Business Media, 2012. 39
- [49] E. Antončík, "Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method," Journal of Physics and Chemistry of solids, vol. 10, no. 4, pp. 314-320, 1959.
- [50] J. C. Phillips and L. Kleinman, "New method for calculating wave functions in crystals and molecules," *Physical Review*, vol. 116, no. 2, p. 287, 1959. 39

- [51] D. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, "Norm-conserving pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. 43, no. 20, p. 1494, 1979. 41
- [52] N. Troullier and J. L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations," *Physical review B*, vol. 43, no. 3, p. 1993, 1991. 42
- [53] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Physical review B*, vol. 41, no. 11, p. 7892, 1990. 43
- [54] M. Yin and M. L. Cohen, "Theory of ab initio pseudopotential calculations," *Physical review B*, vol. 25, no. 12, p. 7403, 1982. 45
- [55] S. L. Chuang and S. L. Chuang, "Physics of optoelectronic devices," 1995. 49
- [56] J.-C. Harmand, F. Glas, and G. Patriarche, "Growth kinetics of a single inp 1- x as x nanowire," *Physical Review B*, vol. 81, no. 23, p. 235436, 2010. 51
- [57] F. Glas, M. R. Ramdani, G. Patriarche, and J.-C. Harmand, "Predictive modeling of self-catalyzed iii-v nanowire growth," *Physical Review B*, vol. 88, no. 19, p. 195304, 2013.
 51
- [58] J.-M. Jancu, K. Gauthron, L. Largeau, G. Patriarche, J.-C. Harmand, and P. Voisin,
 "Type ii heterostructures formed by zinc-blende inclusions in inp and gaas wurtzite nanowires," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 4, p. 041910, 2010. 51
- [59] S. Ren, N. Zhao, S. C. Crawford, M. Tambe, V. Bulovicl, and S. Gradecak, "Heterojunction photovoltaics using gaas nanowires and conjugated polymers," *Nano letters*, vol. 11, no. 2, pp. 408–413, 2011. 51
- [60] H. J. Round, "A note on carborundum," in Semiconductor Devices : Pioneering Papers, pp. 879–879, World Scientific, 1991. 55
- [61] N. Zheludev, "The life and times of the ledâa 100-year history," Nature photonics, vol. 1, no. 4, pp. 189–192, 2007. 55
- [62] N. Holonyak Jr and S. F. Bevacqua, "Coherent (visible) light emission from ga (as1- x p x) junctions," Applied Physics Letters, vol. 1, no. 4, pp. 82–83, 1962. 55
- [63] S. Nakamura, Y. Harada, and M. Seno, "Novel metalorganic chemical vapor deposition system for gan growth," *Applied physics letters*, vol. 58, no. 18, pp. 2021–2023, 1991. 55
- [64] S. Nakamura, M. S. M. Senoh, and T. M. T. Mukai, "P-gan/n-ingan/n-gan doubleheterostructure blue-light-emitting diodes," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 1A, p. L8, 1993. 55

- [65] S. Nakamura, S. Pearton, and G. Fasol, "The blue laser diode. the complete story," 2001.
 55
- [66] M. Koguchi, H. Kakibayashi, M. Yazawa, K. H. K. Hiruma, and T. K. T. Katsuyama, "Crystal structure change of gaas and inas whiskers from zinc-blende to wurtzite type," Japanese journal of applied physics, vol. 31, no. 7R, p. 2061, 1992. 59
- [67] M. Mattila, T. Hakkarainen, M. Mulot, and H. Lipsanen, "Crystal-structure-dependent photoluminescence from inp nanowires," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 6, p. 1580, 2006.
 59
- [68] K. Tomioka, J. Motohisa, S. Hara, and T. Fukui, "Crystallographic structure of inas nanowires studied by transmission electron microscopy," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 46, no. 12L, p. L1102, 2007. 59
- [69] A. De and C. E. Pryor, "Predicted band structures of iii-v semiconductors in the wurtzite phase," *Physical Review B*, vol. 81, no. 15, p. 155210, 2010. 59
- [70] A. Belabbes, C. Panse, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, "Electronic bands of iii-v semiconductor polytypes and their alignment," *Physical Review B*, vol. 86, no. 7, p. 075208, 2012. 59
- [71] D. Spirkoska, J. Arbiol, A. Gustafsson, S. Conesa-Boj, F. Glas, I. Zardo, M. Heigoldt, M. Gass, A. L. Bleloch, S. Estrade, *et al.*, "Structural and optical properties of high quality zinc-blende/wurtzite gaas nanowire heterostructures," *Physical Review B*, vol. 80, no. 24, p. 245325, 2009. 59
- [72] M. Jullien, Polytypisme, ordre d'empilement et interstratification dans la cookeite et les phyllosilicates non micacés du métamorphisme. Influence de la pression. PhD thesis, Université Rennes 1, 1995. 60
- [73] D. J. Smith, N. Jepps, and T. Page, "Observations of silicon carbide by high resolution transmission electron microscopy," *Journal of Microscopy*, vol. 114, no. 1, pp. 1–18, 1978. 61, 62, 66
- [74] L. S. Ramsdell, "Studies on silicon carbide," American Mineralogist : Journal of Earth and Planetary Materials, vol. 32, no. 1-2, pp. 64–82, 1947. 62
- [75] N. Jepps and T. Page, "Polytypic transformations in silicon carbide," Progress in crystal growth and characterization, vol. 7, no. 1-4, pp. 259–307, 1983. 63
- [76] D. Dompoint, Etude de la transition 3C-6H au sein de monocristaux de 3C-SiC : approche par diffusion diffuse des rayons X. PhD thesis, Limoges, 2012. 65, 66

- [77] P. Käckell, B. Wenzien, and F. Bechstedt, "Electronic properties of cubic and hexagonal sic polytypes from ab initio calculations," *Physical Review B*, vol. 50, no. 15, p. 10761, 1994. 66, 114
- [78] F. Bechstedt, P. Käckell, A. Zywietz, K. Karch, B. Adolph, K. Tenelsen, and J. Furthmüller, "Polytypism and properties of silicon carbide," *physica status solidi* (b), vol. 202, no. 1, pp. 35–62, 1997. 66, 72, 73
- [79] C. Panse, D. Kriegner, and F. Bechstedt, "Polytypism of gaas, inp, inas, and insb : an ab initio study," *Physical Review B*, vol. 84, no. 7, p. 075217, 2011. 67
- [80] C. Raffy, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, "Properties of hexagonal polytypes of group-iv elements from first-principles calculations," *Physical Review B*, vol. 66, no. 7, p. 075201, 2002. 67
- [81] J. Von Boehm and P. Bak, "Devil's stairs and the commensurate-commensurate transitions in cesb," *Physical Review Letters*, vol. 42, no. 2, p. 122, 1979. 67, 114
- [82] X. Lu, X. Gao, C. Li, J. Ren, X. Guo, and P. La, "Electronic structure and optical properties of doped gallium phosphide : A first-principles simulation," *Physics Letters* A, vol. 381, no. 35, pp. 2986–2992, 2017. 69
- [83] N. Benyahia, A. Menad, A. Zaoui, and M. Ferhat, "Crystal phase induced direct band-gap modifications in bulk gap and gaasp," *Solid State Communications*, vol. 341, p. 114584, 2022. 72
- [84] F. D. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. 30, no. 9, pp. 244–247, 1944. 72, 73
- [85] P. Lawætz, "Stability of the wurtzite structure," *Physical Review B*, vol. 5, pp. 4039–4045, 1972.
- [86] B. C. da Silva, O. D. Couto, H. T. Obata, M. M. de Lima, F. D. Bonani, C. E. de Oliveira, G. M. Sipahi, F. Iikawa, and M. A. Cotta, "Optical absorption exhibits pseudo-direct band gap of wurtzite gallium phosphide," *Scientific reports*, vol. 10, no. 1, pp. 1–7, 2020. 88, 89
- [87] P. Kusch, S. Breuer, M. Ramsteiner, L. Geelhaar, H. Riechert, and S. Reich, "Band gap of wurtzite gaas : a resonant raman study," *Physical Review B*, vol. 86, no. 7, p. 075317, 2012. 84, 88, 89
- [88] L. Ahtapodov, J. Todorovic, P. Olk, T. Mjåland, P. Slåttnes, D. L. Dheeraj, A. T. van Helvoort, B.-O. Fimland, and H. Weman, "A story told by a single nanowire : optical

properties of wurtzite gaas," *Nano letters*, vol. 12, no. 12, pp. 6090–6095, 2012. 84, 88, 89

- [89] M. Born and K. Huang, "Dynamical theory of crystal lattices oxford classic texts in the physical sciences, clarendon," 1988. 108
- [90] G. Kresse and J. FurthmÄ¹₄ller, "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set," *Computational Materials Science*, vol. 6, no. 1, pp. 15–50, 1996. 108
- [91] B. K. Agrawal, P. Yadav, S. Kumar, and S. Agrawal, "First-principles calculation of ga-based semiconductors," *Physical Review B*, vol. 52, no. 7, p. 4896, 1995. 108
- [92] E. Olzi, F. Matacotta, and P. Å etina, "The role of niobium in the processing of laves phase superconducting wires," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 139, no. 1, pp. 123–132, 1988. TMS Symposium on Niobium and Niobium Alloys in Superconducting Applications. 109
- [93] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965. 109, 110
- [94] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 17953–17979, Dec 1994. 109, 110
- [95] S. Edward, O. Anderson, and S. Schreiber, "Elastic constants and their measurement," 1974. 110
- [96] S. Pugh, "Xcii. relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine* and Journal of Science, vol. 45, no. 367, pp. 823-843, 1954. 111
- [97] V. Bannikov, I. Shein, and A. Ivanovskii, "Elastic properties of antiperovskite-type nirich nitrides mnni3 (m= zn, cd, mg, al, ga, in, sn, sb, pd, cu, ag and pt) as predicted from first-principles calculations," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 405, no. 22, pp. 4615– 4619, 2010. 111
- [98] R. E. Newnham, Properties of materials : anisotropy, symmetry, structure. Oxford University Press on Demand, 2005. 112
- [99] C. Cheng, R. Needs, and V. Heine, "Inter-layer interactions and the origin of sic polytypes," Journal of Physics C: Solid State Physics, vol. 21, no. 6, p. 1049, 1988. 114
- [100] J. Shaw and V. Heine, "The nature of interplanar interactions in sic polytypes," Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 2, no. 19, p. 4351, 1990. 114

[101] F. Boutaiba, A. Belabbes, M. Ferhat, and F. Bechstedt, "Polytypism in zns, znse, and znte : first-principles study," *Physical Review B*, vol. 89, no. 24, p. 245308, 2014. 115



Contents lists available at ScienceDirect

Solid State Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ssc

Crystal phase induced direct band-gap modifications in bulk GaP and GaAsP

N. Benyahia^a, A. Menad^a, A. Zaoui^{b,*}, M. Ferhat^a

^a Département de Génie Physique, (LPMF). Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Mohamed Boudiaf, Oran, Algeria
 ^b Univ. Lille, IMT Lille Douai, Univ. Artois, JUNIA, ULR 4515 - LGCgE, Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement, 59000, Lille, France

ARTICLE INFO	A B S T R A C T		
Communicated by A Nikita	Wurtzite III-phosphide GaP and GaAsP compounds have shown tunable direct band-gap making them promising candidates in a variety of future ontoelectronic and photonic devices. We explore here, through DFT their cor-		
Keywords: GaAsP DFT Structural stability Thermodynamic stability Band structure	responding electronic structure properties of bulk cubic and wurtzite polytypes. It is shown that the calculated weak positive formation enthalpy of GaAsP crystal-phases suggest slight thermodynamical instability. In addition, from accurate quasiparticle (local density approximation-1/2) we predict a direct band-gap for WZ 2H, 4H, and 6H polytypes of GaP and GaAsP. The emitted wavelength can be then tuned across an important range of the visible light yellow-green spectrum for GaP (2.13eV(2H)-2.33eV(4H)) and the visible light red spectrum for GaAsP (1.64eV(6H) to 1.82eV(4H)).		

III-V semiconductors nanowires (Nws) [1,2], the emerging of ideal building components of novel nanoscale devices, have recently attracted important attention due to the fascinating fundamental investigations and unprecedented potential technological application that these Nws enable.

III-V Nws typically show polytypism that is the intermixing of cubic zinc blende (ZB) and hexagonal wurtzite (WZ) crystal phases. Indeed, the WZ structure is often absent in bulk non-nitrides III-V compounds; while it can be obtained in NWs. Interestingly, Nws can be easily switched between these phases by varying the temperature and growth conditions.

The resulting change of atomic stacking sequence (i.e., WZ vs ZB crystal phases) impacts considerably the transport and the optical properties, which creates strong opportunities for designing modulate nanowire structures with new electronic properties, and to extend band structure engineering.

Of particular interest is gallium phosphide (GaP) with an indirect gap of 2.3eV, in spite of the fact that GaP has the smallest lattice mismatch to Si, and it is therefore one of the best candidates for integration of optoelectronic and photonic based on III-V materials. However cubic-GaP has indirect band gap, which results in a low radiative efficiency and requires a relatively large absorption depth.

Recently, GaP nanowire with WZ structure has been successfully grown by vapor-liquid-solid (VLS) mechanism [3–6], Au chemical beam

epitaxy (CBE) [7], and molecular-beam epitaxy (MBE) [8]. Photoluminescence excitation spectroscopy (PLE) demonstrates the conversion of the indirect nature of the band-gap of bulk-ZB-GaP to a NWs-WZ direct band-gap of 2.09–2.11eV [4] and ~2.19eV [6]; whereas resonance Raman (RR) spectroscopy measurements give a higher direct band-gap of 2.47eV [7]. In addition, it was demonstrated experimentally that by the incorporation of arsenic (As) in GaP Nws, the emitted wavelength is tuned across an important range of the visible light spectrum [9], since its band-gap can be tuned from the near-infrared (E_g = 1.42eV, λ = 873.12 nm) to visible region (Eg = 2.3eV, λ = 539.06 nm). Moreover, GaAsP NWs systems have great potential for light emitting diodes, optoelectronic and photovoltaics applications.

In view of the above, and despite the numerous above-mentioned advantages of GaP, many questions remain unaddressed regarding the doping effects of As on the electronic-structure properties of WZ GaP. Knowledge on the material properties of the bulk phase of GaAs/GaP materials is the first step towards the optimization of device performances and the design of new Nws-based devices. Moreover, the knowledge about the electronic structure properties of WZ-GaAsP systems is quite limited in the literature.

Herein, we explore the structure, and electronic properties of cubic and wurtzite 2H, 4H and 6H bulk form of GaAs/GaP systems by applying the state-of-the-art first-principles pseudopotential calculations.

Calculations have been performed within the framework of the

https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114584

^{*} Corresponding author. E-mail address: azaoui@polytech-lille.fr (A. Zaoui).

Received 1 August 2021; Received in revised form 1 November 2021; Accepted 9 November 2021 Available online 11 November 2021 0038-1098/© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.



Fig. 1. Isoenergies lines of the total energy E(c, a) of crystal phases of GaAsP.

Table 1

Structural (*a*, *c*), and Bulk modulus (*B*₀) of crystal structures for cubic and WZ polytypes (2H, 4H and 6H) of GaAs, GaP and GaAsP. The lattice constants are given referred to the corresponding hexagonal unit cell, i.e., $a = a_0/\sqrt{2}$ and $c = a_0/\sqrt{3}$. *p* is the number of bilayers per unit cell *p* (*p* = 2(2H), *p* = 4(4H), and *p* = 6(6H)).

Material	Polytype	a(Å)	2c/(Pa)	$B_0(GPa)$
GaAs	2H	3.955	1.649	73.80
	4H	3.962	1.640	73.91
	6H	3.963	1.638	73.93
	3C	3.969	1.633	74.06
GaP	2H	3.801	1.649	89.45
	4H	3.807	1.641	89.54
	6H	3.809	1.638	89.58
	3C	3.816	1.633	89.78
GaPAs	2H	3.839	1.650	85.12
	4H	3.845	1.641	85.18
	6H	3.844	1.639	86.62
	Cubic	3.853	1.633	85.6

density functional theory (DFT) [10], as implemented in the *ab initio* plane-wave pseudopotential Quantum ESPRESSO code [11]. The projector-augmented wave pseudopotential (PAW) [12] was used to represent the ion-electron interaction. The local density approximation (LDA) [13] is used to describe the exchange and correlation potentials. Single-particle Kohn-Sham wave function was extended using the plane wave with cutoff energy of 60Ry along a cutoff of 500Ry for the augmentation charges. A convergence test was done before handling the main parts of the work. It confirms the value used is widely enough to ensure the convergence. For GaAsP systems we used cubic supercell of GaP (8 atoms), and WZ supercells of GaP 2H (8 atoms), 4H(8 atoms) and 6H (24 atoms) by replacing one As atom with one P atom. A Monkhorst-Pack [MP] [14] *k*-points sampling of: $4 \times 4 \times 4$ (cubic), $4 \times 4 \times 3$ (2H), $4 \times 4 \times 2$ (4H), and $4 \times 4 \times 2$ (6H) were employed to sample the

Brillouin zone. A convergence test was achieved in order to confirm the number of k-points necessary to accomplish each study. These settings ensure energy convergence within 10^{-4} eV/cell. Atomic degrees of freedom are relaxed until the maximum forces on all atoms had fallen below 10^{-5} eV/Å.

The energy equilibrium structural parameters of the 3C(ZB-phase), 2H, 4H and 6H polytypes of GaP, GaAs and the cubic, 2H, 4H and 6H polytypes of GaAsP systems are obtained by minimizing the total energy with respect to the lattice constants (a, and c) and the structural parameter u. The minimum of the total energy E = E(a,c) (Fig. 1, for GaAsP systems) is then derived for the equilibrium a_{eq} , c_{eq} together with the corresponding internal-cell parameters. For the cubic phase (GaAsP) and 3C (GaP and GaAs) phase only the lattice constant a has to be optimized.

The results of the structural optimization for GaAs, GaP and GaAsP compounds are given in Table I for the four polytypes. The polytypes are ordered according to their hexagonality *H* defined as the fraction of the number of the hexagonal bilayers to the total number of bilayers per unit cell: $H = \frac{h}{h+c}$

where *h* and *c* are the number of hexagonal and cubic stacking respectively. Between the most extreme polytype 2H with H = 100% and 3C (Only for GaP and GaAs) with H = 0, one finds the intermediate hexagonal polytypes 4H (H = 50%) and 6H (H = 33%).

Experimental data of the structure properties of WZ polytypes of GaP and GaAs are generally not available. However, recently, structural characterization of WZ GaP and GaAs Nws was obtained [15]. The present calculated equilibrium lattice parameters *a* and *c* of 2H-GaP are in excellent agreement with X-ray diffraction data [15], the deviation do not exceed ~ 1% for *a* and ~0.1% for *c*. Moreover, the X-ray diffraction measurements [16] of the ratio interplanar spacing $\frac{d_{WZ}}{d_{ZB}} \sim 1.60$ of GaAs nanowires agree perfectly with our calculated value of 1.60.

The c/a ratio increases with increasing hexagonality H, for GaP, GaAs and GaAsP systems, which corresponds to an increasing



Fig. 2. Quasiparticle (LDA-1/2) band structures of GaP polytypes.

deformation of the bonding tetrahedra that are stretched along the c axis. The lattice constant a decreases with rising hexagonality and exhibits a minimum for 4H polytype only for GaAsP systems. In contrast, the bulk modulus of GaP, GaAs and GaAsP materials show a very weak dependence on the polytype.

The physical properties as indicator of the possibility of synthesis of GaAsP systems is the formation energy ΔH , which describes the energy required to from the GaP-GaAs systems with respect to the ZB binary GaP and GaAs. The calculated ΔH for the cubic and WZ 6H, 4H and 2H polytypes are respectively 8.54meV/pair, 35.87meV/pair, 46.22 meV/pair and 95.06 meV/pair. The calculated enthalpy of formation for the four phases is in the order: E(2H) > E(4H) > E(6H) > E(cubic). The WZ polytypes are found energetically less stable than the cubic crystal. In all cases we found $\Delta H > 0$, which suggests phase separation into the binary GaAs and GaP. However, ΔH is found extremely small, suggesting that the GaAsP crystals are thermodynamically slightly unstable.

To gain better insight into the physical factors controlling ΔH , we decompose the total formation energy $\Delta H = \Delta H$ (Chem) + ΔH (Elast) into 'chemical' (Chem) and 'elastic' (Elast) parts. For the cubic crystal for example, the calculated ΔH (Chem) and ΔH (Elast) are respectively 7.64meV/pair and 0.90 meV/pair. The calculated ΔH (Chem) and ΔH (Elast) show that chemical energy part is the main contribution to ΔH . Moreover, the excessively small ΔH (Chem) and ΔH (Elast) can be correlated to the small lattice parameter mismatch ($\frac{\Delta a}{a} \sim 4\%$) between the binary GaAs and GaP and with the low electronegativity mismatch between As and P (i.e., χ (P)- χ (As) ~0.01 within the Pauling scale [17]).

Indeed, various GaAsP Nws have been successfully synthesized recently. Cubic Nws have been synthesized by molecular beam epitaxy (MBE) [18], WZ-Nws of GaAsP compounds were grown by Aerotaxy technique [19], by MBE [20–22], by Au-assisted vapor-liquid-solid (VLS) [3] growth mode, and by vapor transport method [23].

The four studied cubic-wurtzite polytypes of GaAs/GaP systems considered here can be reasonably described by one-dimensional Ising-type model, more precisely the axial next-nearest-neighbor Ising (ANNNI) model [24]. Within the ANNNI model we can compute the parameters $J_{\rm ij}$ which describe the interaction energy between neighbor

layers. We restrict the J_i up to the third-neighbor bilayers (i.e., J_1 , J_2 , and J_3). The ANNNI J_i parameters have been computed according to Ref. [25] as:

$$J_{1} = \frac{\Delta E(2H)}{2} + \frac{\Delta E(4H)}{2} - 3 \frac{\Delta E(6H)}{4}$$
$$J_{2} = -\frac{\Delta E(2H)}{4} + \frac{\Delta E(4H)}{2}$$
$$J_{3} = -\frac{\Delta E(4H)}{2} + 3 \frac{\Delta E(6H)}{4}$$

Where ΔE is the total energy difference of polytype with respect to the cubic phase. The resulting layer-layer interaction energies (meV/pair) are $J_1 = 10.40$, $J_2 = 0.69$ and $J_3 = 0.41$. The nearest-neighbor interaction leads to the dominant parameter J_1 . The value of J_1 has the correct order of magnitude of III-V compounds. The J_1 parameter is positive, which correlates with the cubic-wurtzite phase-preference (i.e., $J_1 > 0$ ($J_1<0$) favors cubic (wurtzite) crystal). The second and third-nearest neighbor interaction J_2 and J_3 are found much smaller than J_1 , and valid the assumption that the long-range interaction in the polytypes considered here are small.

Important information can also be deduced from the ANNNI model in relation with the two-dimensional planar defects that can occur in crystalline materials. Given the layer-layer interaction energies one can estimate the stacking faults (SF) formation energies. The most common stacking faults are the intrinsic stacking fault (ISF), and the extrinsic stacking fault (ESF). The predicted stacking fault energies (per unit area) are γ (ESF) = 50.45 mJ/m², and γ (ISF) = 49 mJ/m². The calculated SF energies indicate that both intrinsic and extrinsic stacking faults energies are unstable.

It is well known that very often DFT-GGA seriously underestimates quasiparticles (QP) band-gap energies from the experimental ones of semiconductors and insulators, typically Kohn-Sham gap underestimates excited-states of solids by 50%–100%. Hence, we apply the LDA-1/2 technique [26] which leads to more accurate excited states,



Fig. 3. Quasiparticle (LDA-1/2) band structures of GaAs polytypes.



Fig. 4. Quasiparticle (LDA-1/2) band structures of GaAsP polytypes.

and rivals well with the results of the expensive many-body GW quasiparticle approach [27]. The QP self-energy effects are simulated by a hole excitation whose extent is derived by maximizing the fundamental energy gap of ZB GaAs and GaP.

The quasiparticle LDA-1/2 band structures of 3C and WZ polytypes (2H, 4H and 6H) of GaP are displayed in Fig. 2. We found that all WZ GaP-polytypes show a semiconductor character with a direct band gap

 $(\Gamma \rightarrow \Gamma)$ of 2.33eV, 2.285eV and 2.138eV for 6H, 4H and 2H polytypes respectively; while the cubic phase shows indirect band-gap of ~2.39 eV at X point. The calculated 2H band gap of GaP is in excellent agreement with the measured values of 2.09–2.11eV [4] and 2.19eV [6]. Whereas the directness nature of the band gap of GaP is found rather independent with WZ-polytypes, the strength of the direct gap is found dependent of the crystal phase that can adopt GaP. Fig. 5a shows the calculated direct



Fig. 5. Direct band-gap evolution as function of the hexagonality H of: a) GaP, b) GaAsP and c) GaAs.

energy gap as function of hexagonality *H*. E_g exhibits relatively strong dependence versus *H*, a fit of the curve give a band gap bowing of ~0.64eV. Our results agree with the screened exchange LDA [28] (QP (LDA-1/2) [29]) calculations for the direct nature of the band-gap of 2H (2.12eV) [29], and 4H(2.26eV) [29] WZ polytypes of GaP.

Considering now QP band structures of GaAs (Fig. 3), all polytypes are found direct semiconductors. QP(LDA-1/2) calculations support our findings [29]. The variation of the direct band gap of GaAs versus hexagonality H (Fig. 5c) expresses insignificant dependence. We predict a direct band gap of ~1.43 eV for 2H GaAs in very good agreement with the measured values of 1.46eV [30] and 1.444 eV [31].

The electronic LDA-1/2 band structures for cubic and WZ polytypes of GaAsP systems are presented in Fig. 4. The computed minimum LDA-1/2 band-gap of 2H, 4H and 6H polytypes of GaAsP systems are respectively 1.7eV, 1.82eV, and 1.64eV. We notice here that all those band-gaps are direct along $\Gamma \rightarrow \Gamma$ direction ($E_g(D)$). In addition, indirect $E_{g}(I)$ ($\Gamma \rightarrow A$) band gap is close to the $\Gamma \rightarrow \Gamma$ optical transitions. $E_{g}(D)$ is comparable to $E_{g}(I)$ to within ~0.01eV, ~0.002eV, ~0.05eV, and ~0.08eV for the cubic, and WZ 6H, 4H and 2H polytypes respectively. The cubic phase divulges indirect nature of the band gap at the R point $(E_g(I) \sim 2.23 \text{ eV})$. The evolution of $E_g(D)$ versus the stacking sequence is given in Fig. 5b. $E_g(D)$ evinces relative weak dependence versus H. Interestingly, as found for WZ-polytypes of GaP, the direct nature of the band-gap for GaAs/GaP systems is preserved for all WZ polytypes. Moreover, the gap energy with direct transition in WZ polytypes of GaAsP, is ranging from 1.64eV(λ = 756 nm)(6H) to 1.82eV(λ = 681.23 nm)(4H), suggesting that the emission wavelength can be tuned across the visible-red light spectrum.

To conclude, using the state-of-the-art first principles DFT theory within plane-wave pseudopotential method, we have investigated the structural energetic and electronic properties of cubic and hexagonal (2H, 4H, and 6H) polytypes of GaAsP systems. WZ polytypes are found energetically less stable than in the cubic phase. Moreover, the calculated weak positive formation energy of cubic-WZ polytypes of GaAsP compounds suggests relative weak thermodynamic instability. The results show excellent agreement with the available experimental measurements for structural parameters and band gaps for WZ polytypes of GaP and GaAs. Using the one-dimensional Ising-type (ANNNI) model we have also determined the layer-layer interaction and stacking fault energies of GaAsP materials. Most importantly, QP(LDA-1/2) band structure of WZ GaAsP systems evidence direct band semiconductor behavior with gap energies of 1.64eV(6H), 1.82eV(4H), and 1.7eV(2H), which are promising candidates for light emission across an important range of visible light spectrum.

Novelty statement

The authors declare that the present work is completely new and it is not sent or under consideration elsewhere.

Declaration of competing interest

The authors declare that there is no conflict of interest.

References

- [1] W. Lu, C.M. Lieber, Nat. Mater. 6 (2007) 841.
- [2] P. Yang, R. Yan, M. Fardy, Nano Lett. 10 (2010) 1529.
- [3] J.P. Boulanger, R.R. LaPierre, J. Cryst. Growth 332 (2011) 21.
- [4] S. Assali, I. Zardo, S. Plissard, D. Kriegner, M.A. Verheijen, G. Bauer, A. Meijerink, A. Belabbes, F. Bechstedt, J.E.M. Haverkort, E.P.A.M. Bakkers, Nano Lett. 13 (2013) 1559.
- [5] A. Dobrovolsky, S. Sukrittanon, Y.J. Kuang, C.W. Tu, W.M. Chen, I.A. Buyanova, Appl. Phys. Lett. 105 (2014) 193102.
- [6] B.C. da Silva, O.D.D. Coutou Jr., H.T. Obata, M.M. de Lima, F.D. Bonani, C.E. de Oliveira, G.M. Sipahi, F. likawa, M.A. Cotta, Sci. Rep. 10 (2020) 7904.
- [7] J.K. Panda, A. Roy, M. Gemmi, E. Husanu, A. Li, D. Ercolani, L. Sorba, Appl. Phys. Lett. 103 (2013), 023108.
- [8] A.D. Bolshakov, V.V. Fedorov, N.V. Sibirev, M.V. Fetisova, E.I. Moiseev, N. V. Kryzhanovskaya, O. Yu Koval, E.V. Ubyivovk, A.M. Mozharov, G.E. Cirlin, I. S. Mukhin, Phys. Status Solidi RRL 13 (2019) 1900350.
- [9] M. Ghasemi, E.D. Leshchenko, J. Johansson, 072001, Nanotechnology 32 (2021) (and references therein).
- [10] [a] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B 864;
 [b] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [11] S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gorconli, P. Giannozzi. https://www.pwscf.org.
- [12] A. Dal Corso, Phys. Rev. B 82 (2010), 075116.
- [13] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [14] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [15] D. Kriegner, S. Assali, A. Belabbes, T. Etzelstorfer, V. Holý, T. Schülli, F. Bechstedt, E.P.A.M. Bakkers, G. Bauer, J. Stangl, Phys. Rev. B 88 (2013) 115315.
- [16] M. Köhl, P. Schroth, A.A. Minkevitch, J.-W. Hornung, E. Dimakis, C. Somaschini, L. Geelhaar, T. Aschenbrenner, S. Lazarev, D. Grigoriev, U. Pietsch, T. Baumbach, J. Synchrotron Radiat. 22 (2015) 67.
- [17] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 3570.
- [18] Y. Zhang, H.A. Fonseka, M. Aagesen, J.A. Gott, A.M. Sanchez, J. Wu, D. Kim, P. Jurczak, S. Huo, H. Liu, Nano Lett. 17 (2017) 4946.
- [19] W. Metaferia, A.R. Persson, K. Mergenthaler, F. Yang, W. Zhang, A. Yartsev, R. Wallenhberg, M.-E. Pistol, K. Deppert, L. Samuelson, M.H. Magnusson, Nano Lett. 16 (2016) 5701.
- [20] O.D.D. Couto Jr., D. Sercombe, J. Puebla, L. Otubo, I.J. Luxmoore, M. Sich, T. J. Elliott, E.A. Chekhovich, L.R. Wilson, M.S. Skolnick, H.Y. Liu, A.I. Tartakouskii, Nano Lett. 12 (2012) 5269.
- [21] Y. Zhang, J. Wu, M. Aagesen, J. Holm, S. Hatch, M. Tang, S. Huo, H. Liu, Nano Lett. 14 (2014) 4542.
- [22] C. Himwas, S. Collin, P. Rale, N. Chauvin, G. Patriarche, F. Oehler, F.H. Julien, L. Travers, J.C. Harmand, M. Tchernycheva, Nanotechnology 28 (2017) 495707.
- [23] H.S. Im, C.S. Jung, K. Park, D.M. Jang, Y.R. Lim, J. Park, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 4546.
- [24] J. von Boehm, P. Bak, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 122.
- [25] J. Johansson, Z. Zanolli, K.A. Dick, Cryst. Growth Des. 16 (2016) 371.
- [26] L.G. Ferreira, M. Marques, L.K. Teles, Phys. Rev. B 78 (2008) 125116.
- [27] M.S. Hybersten, S.G. Louie, Phys. Rev. B 37 (1988) 2733.
- [28] T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito, A.J. Freeman, Appl. Phys. Lett. 104 (2014) 132101.
- [29] F. Bechstedt, A. Belabbes, J. Phys. Condens. Matter 25 (2013) 273201.
- [30] P. Kusch, S. Breuer, M. Ramsteiner, L. Geelhaar, H. Riechert, S. Reich, Phys. Rev. B 86 (2012), 075317.
- [31] L. Ahtapodov, J. Todorovic, P. Olk, T. Mjåland, P. Slåttnes, D.L. Dheeraj, A.T.J. van Helvoort, B.O. Fimland, H. Weman, Nano Lett. 12 (2012) 6090.