

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement et la Recherche Scientifique**  
**Université Ferhat Abbas-Sétif**

MEMOIRE

Présenté à la faculté des sciences

Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT ES SCIENCES**

Option : Physique du solide

Présenté par:

***Noudjoud LEBGA***

THEME

***Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap :***  
***Les composés B-V, les alliages  $Zn_xCd_{1-x}Se$  et  $ZnSe_{1-x}Te_x$ , le  $\beta$ -SiC***

Soutenu Publiquement le /12/2011

Devant la commission d'examen :

Le président	Abdelhamid Layadi	Prof. Université de Sétif , Algérie
Rapporteur	Khellil Bouamama	Prof. Université de Sétif, Algérie
Rapporteur	S. Mourad Chérif	Prof. Université Paris13, Villetaneuse, France
Co-rapporteur	Philippe Djemia	Prof. Université Paris13, Villetaneuse, France
Examineur	Bernard Bonello	Dr. (CNRS) Université UPMC, Paris, France
Examineur	Lefkaier Ibn Khaldoun	Prof. Université Laghouate algérie

## Remerciements

*Ce travail de recherche a été réalisé au laboratoire d'Optoélectronique & Composants, du département de physique de l'Université FERHAT ABBAS de Sétif sous la direction du Pr. K. Bouamama et laboratoire LSPM de l'université Paris13 en France sous la direction du Pr. M. Chérif et du Pr. P. Djemia. Je tiens avant tout de remercier du fond du cœur mes encadreurs de m'avoir proposé ce sujet, pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires. Aussi pour leurs disponibilités, leurs patiences, leurs suivis, leurs conseils et leurs soutiens constant tout au long de ce travail. Je leur exprime toute ma reconnaissance.*

*Je remercie vivement M<sup>r</sup> A. Layadi professeur à l'Université de Sétif pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.*

*Je remercie également Pr. I. Lefkaier et Dr. B. Bonello qui malgré leurs nombreuses occupations, ont bien voulu accorder une attention particulière à cette mémoire.*

*Mes remerciements s'adressent également à tous les collègues du département de physique de l'université de Sétif et du laboratoire LSPM de l'université Paris13.*

*Je souhaite remercier vivement Monsieur Patrik Fransieusi directeur du laboratoire PMTM pour les moyens informatiques importants dont il ma permis de bénéficier tout au long de cette mémoire.*

*Merci à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude, et ma grande affection à tous les membres de ma famille.*

**Résumé:** Le travail de thèse a fait l'objet d'une étude expérimentale et théorique sur les propriétés structurales et physiques des semiconducteurs à grand gap de structure cubique. Ce travail porte sur une étude uniquement numérique sur les composés au bore B-V, les alliages  $Zn_xCd_{1-x}Se$  et  $ZnSe_{1-x}Te_x$  qui utilise dans ce deuxième cas la méthode VCA (virtual crystal approximation) avec le code ABINIT. Dans le cas du  $\beta$ -SiC, nous avons fait une étude comparative entre les résultats numériques obtenus par calculs ab-initio avec ABINIT ou Wien2k, par la méthode DFT avec les approximations LDA ou GGA pour les potentiels atomiques, et les résultats expérimentaux majoritairement obtenus au laboratoire LSPM (Paris13, France) par des méthodes de spectroscopie optique : la diffusion de la lumière Brillouin, la diffusion Raman et la réflectométrie VIS-IR. Les propriétés physiques étudiées sont : le paramètre de maille, les constantes élastiques du second ordre ( $C_{ijkl}$ ), du troisième ordre ( $C_{ijklmn}$ ), les phonons en centre de zone ( $\Gamma$ ), le tenseur de permittivité ( $\epsilon_{ij}$ ) dans la gamme VIS-IR et le tenseur de photoélasticité ( $p_{ijkl}$ ). L'évolution des constantes élastiques ( $C_{ijkl}$ ) en fonction de la pression est aussi déterminée numériquement et les transformations de phases sont discutées en relation avec les conditions de stabilité mécanique.

**Abstract:** The thesis has been the subject of an experimental and theoretical study on the large band gap semiconductors with a cubic structure. This work deals with a numerical study only on the B-V compounds and the  $Zn_xCd_{1-x}Se$  and  $ZnSe_{1-x}Te_x$  alloys for which we employed the virtual crystal approximation provided with the ABINIT program. In the case of  $\beta$ -SiC, we made a comparative study between the numerical results obtained from ab-initio calculation using ABINIT or Wien2k within the Density Functional Theory framework with either Local Density Approximation or Generalized Gradient Approximation for the atomic potentials, and the experimental results obtained in the LSPM laboratory (Paris13, France). The experiments were carried out with the optical spectroscopy methods: Brillouin light scattering, Raman scattering and VIS-IR reflectometry. The physical properties studied are: the second and third order elastic constants, the phonons at the ( $\Gamma$ ) point, the permittivity and photoelastic tensors in the VIS-IR range. The variation of the elastic constants is also numerically studied and the phase transformations are discussed in relation to the mechanical stability criteria.

# Sommaire

<b>1. Introduction générale et motivations</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Introduction sur les semiconducteurs à grand gap</b>	<b>3</b>
<b>1.2 Structure cristalline et électronique</b>	<b>4</b>
<b>1.3 Les matériaux semiconducteurs étudiés dans ce travail</b>	<b>6</b>
<b>1.3.1 Les composés au bore de type B-V</b>	<b>6</b>
<b>1.3.2 L'alliage ternaire <math>Zn_xCd_{1-x}Se</math></b>	<b>6</b>
<b>1.3.3 L'alliage <math>ZnSe_{1-x}Te_x</math></b>	<b>7</b>
<b>1.3.4 Le carbure de silicium SiC</b>	<b>7</b>
<b>1.4. Méthodes utilisées dans les simulations numériques</b>	<b>9</b>
<b>1.4.1. Calculs ab-initio</b>	<b>9</b>
<b>1.4.2. Comparaison des Méthodes appliquées sur les alliages</b>	<b>10</b>
<b>2. Rappels des éléments théoriques</b>	<b>13</b>
<b>2.1. Introduction</b>	<b>13</b>
<b>2.2 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin</b>	<b>14</b>
<b>2.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer</b>	<b>16</b>
<b>2.2.2 L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock</b>	<b>17</b>
<b>2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b>	<b>21</b>
<b>2.3.1 Introduction</b>	<b>21</b>
<b>2.3.2 La DFT comme une théorie de plusieurs corps:Le théorème de hohenberg-Kohn</b>	<b>22</b>
<b>2.3.3 La DFT comme une théorie à un seul corps</b>	<b>25</b>
<b>2.3.3.1 Les équations de Kohn-Sham</b>	<b>25</b>

2.3.4. Approximation de la densité locale	29
2.3.5. Approximations de gradient généralisé	31
2.4 Méthode de pseudo-potentiel	31
2.4.1 Théorème de Bloch	32
2.4.2 Une base d'onde plane	33
2.4.3 L'approximation du cœur gelé	34
2.4.4 Le pseudopotentiel	34
2.4.5 Pseudopotentiel à norme conservée	35
2.4.6 Quelques exemples de pseudopotentiel à norme conservée	36
2.4.6.1 Pseudopotentiel de Troullier Marttin	36
2.4.6.2 Hartwigzen Geodecker Hutter pseudopotentiel	38
2.5 Energie totale:	39
2.5.1 Reformulation de l'énergie	40
2.5.2 Détermination des géométries d'équilibre	41
2.5.3. Détermination de l'état fondamental électronique par diagonalisation de l'Hamiltonien	42
2.6 Intégration sur la zone de Brillouin par la méthode des points spéciaux	44
2.6.1 Théorie générale	44
2.6.2 Génération de points spéciaux	48
A. Méthode de CHADI et COHEN	48
B. La méthode de MONKHORST et PACK	49
2.7 Les propriétés élastiques	50
2.7.1 Le tenseur de déformation	50
2.7.2 Le tenseur des contraintes	51

2.7.3	La loi de Hooke	51
2.7.4	Densité d'énergie élastique et constantes élastiques	53
2.7.5.	Application au diamant et validation du protocole de calcul	55
2.8	Les propriétés photoélastiques	57
2.8.1	La permittivité d'un solide $\epsilon$	57
2.8.2	Le tenseur des constantes photoélastiques	58
2.8.3.	Application au silicium Si et au diamant C	59
2.8.4	Un exemple qui motive la détermination des $P_{ij}$	61
3	La diffusion Brillouin pour caractériser les propriétés élastiques de matériaux massifs et de multicouhes	65
3.1	Introduction	65
3.2	La diffusion Brillouin : présentation et définition des différentes géométries	66
3.2.1	Le calcul de l'intensité de la lumière diffusée	66
3.2.2	Les matériaux massifs transparents	67
3.2.3	Les matériaux opaques	68
3.2.4.	Les empilements multicouhes	69
3.3	Illustrations de différentes situations en élasticité	71
3.3.1	Les matériaux massifs transparents : cas de la céramique $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)	71
3.3.2	Les matériaux opaques ou semi-opaques	72
3.3.3.	Un milieu anisotrope : le $\beta$ -SiC monocristallin en couche mince	74
3.4	Les couches et multicouhes	76
3.5.	Conclusion	77

<b>4 Résultats et discussions</b>	<b>81</b>
<b>4.1 Résultats numériques sur les composés B-V, <math>Zn_xCd_{1-x}Se</math> et <math>ZnSe_{1-x}Te_x</math></b>	<b>81</b>
<b>4.1.1 Dynamique du réseau et constantes diélectriques des semiconducteurs à base de bore</b>	
1. Le paramètre de maille	81
2. La dynamique du réseau et les propriétés diélectriques	82
a. BN et BP	82
b. BAs et BSb	86
c. BBi	88
3. Propriétés électroniques	88
<b>4.1.2 Propriétés élastiques et dynamique du réseau de l'alliage <math>Zn_xCd_{1-x}Se</math></b>	<b>90</b>
1. La variation de la constante de réseau en fonction de la composition	90
2. La variation de la dynamique du réseau et des propriétés diélectriques en fonction de la composition	91
3. La variation des propriétés élastiques en fonction de la concentration	95
<b>4.1.3 La dynamique du réseau de l'alliage <math>ZnSe_{1-x}Te_x</math></b>	<b>98</b>
1. La variation de la constante de réseau en fonction de la composition	99
2. La variation de la dynamique du réseau et des propriétés diélectriques en fonction de la composition	100
3. La variation des fréquences des phonons aux points de haute symétrie en fonction de la concentration	103
<b>4.2 Calculs ab initio et comparaison avec nos résultats expérimentaux</b>	<b>105</b>
<b>4.2.1 Les propriétés élastiques et la dynamique du réseau du <math>\beta</math>-SiC</b>	<b>106</b>
1. Le paramètre de la maille cristalline	106
2. La dynamique du réseau et les propriétés diélectriques	108
3. Les propriétés élastiques	120

<b>4.2.2 Les propriétés optiques et photoélastiques du <math>\beta</math>-SiC</b>	<b>131</b>
<b>1. La permittivité</b>	<b>131</b>
<b>2. Les constantes photoélastiques</b>	<b>133</b>
<b>5 Conclusions</b>	<b>142</b>

## **Introduction générale**

Ce travail de thèse contribue à l'étude des propriétés structurales, des propriétés élastiques et de la dynamique du réseau de semiconducteurs binaires et ternaires à large bande interdite. La majorité du travail est numérique et utilise les méthodes de calculs de premier principe implémentées dans le programme d'accès public : ABINIT. Ces semiconducteurs sont utilisés dans les applications technologiques des composants optoélectroniques à large bande interdite et peuvent présenter un grand potentiel pour le développement des diodes laser qui émettent dans le bleu-vert ou bien encore offrir de bonnes performances en milieu hostile, par exemple à haute température. Ils peuvent aussi être utilisés dans les structures à puits quantiques. Une attention particulière a porté sur l'étude combinée, numérique et expérimentale, des propriétés élastiques et optiques, ou couplées (i.e. photoélastiques) du carbure de silicium de structure cubique : le  $\beta$ -SiC.

Cette étude est au cœur des motivations de ce travail de co-tutelle entre nos deux universités et laboratoires : l'université de Fehrat Abbas et l'université Paris 13. Elle exploite les compétences bien établies des deux parties : le calcul ab-initio en Algérie, et les expériences de spectroscopie optique en France, comme : la diffusion Brillouin ou Raman, et la réflectométrie de la lumière UV-VIS-IR.

Le manuscrit est organisé comme suit:

Le premier chapitre présente une introduction sur les propriétés physiques des semiconducteurs à large bande interdite et sur leur application dans le domaine de l'optoélectronique.

Le deuxième chapitre présente les outils théoriques utilisés pour effectuer l'étude des propriétés structurales, des propriétés élastiques et de la dynamique de réseau de matériaux semiconducteurs formés d'alliages binaires ou ternaires, désordonnés ou ordonnés. Les calculs sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée à la théorie des pseudopotentiels pour le traitement de l'interaction électron de cœur-électron de valence. L'approximation de la densité Local (LDA) et l'approximation du Gradient Généralisé (GGA) sont utilisées pour le traitement de l'interaction électron-électron. On rappelle aussi succinctement la théorie de l'élasticité anisotrope : les tenseurs de déformation et de contrainte et la loi de Hooke, et on explique techniquement, comment nous pouvons calculer les constantes élastiques à l'aide du programme de calculs ab initio ABINIT.

# Introduction

---

Dans le troisième chapitre, une méthode expérimentale non-conventionnelle, utilisée dans ce travail pour l'étude des propriétés élastiques est décrite : il s'agit de la diffusion Brillouin. Les autres expériences de spectroscopie optique comme la diffusion Raman de la lumière et la réflectométrie UV-VIS-IR, sont considérées comme plus courantes et ne sont pas décrites dans ce chapitre. Elles ont été utilisées pour mesurer les fréquences de phonons et les fonctions de permittivité diélectrique, respectivement.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats uniquement théoriques obtenus sur les semiconducteurs binaires à base de Bore (B-V) et les alliages ternaires  $Zn_xCd_{1-x}Se$  et  $ZnTe_xSe_{1-x}$ , ainsi que les résultats expérimentaux et théoriques sur le carbure de silicium ( $\beta$ -SiC). Nous avons étudié dans le cas des alliages, la variation en fonction de la composition chimique ( $x$ ) des fréquences des phonons optiques et des phonons acoustiques, des coefficients diélectriques, de la charge dynamique effective et des constantes élastiques. Les constantes élastiques pour une super-cellule de 8 atomes avec  $x=0.25, 0.50$  et  $0.75$ , sont calculées pour le composé ordonné et comparées avec celles obtenues pour le même composé mais désordonné, par la méthode VCA, et les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature ou bien d'autres données théoriques. L'effet de la pression sur ces grandeurs physiques a aussi été étudié.

Nous terminons cette thèse par une conclusion générale et quelques perspectives de cette collaboration entre l'université Fehrat Abbas et l'université Paris 13.

# CHAPITRE 1

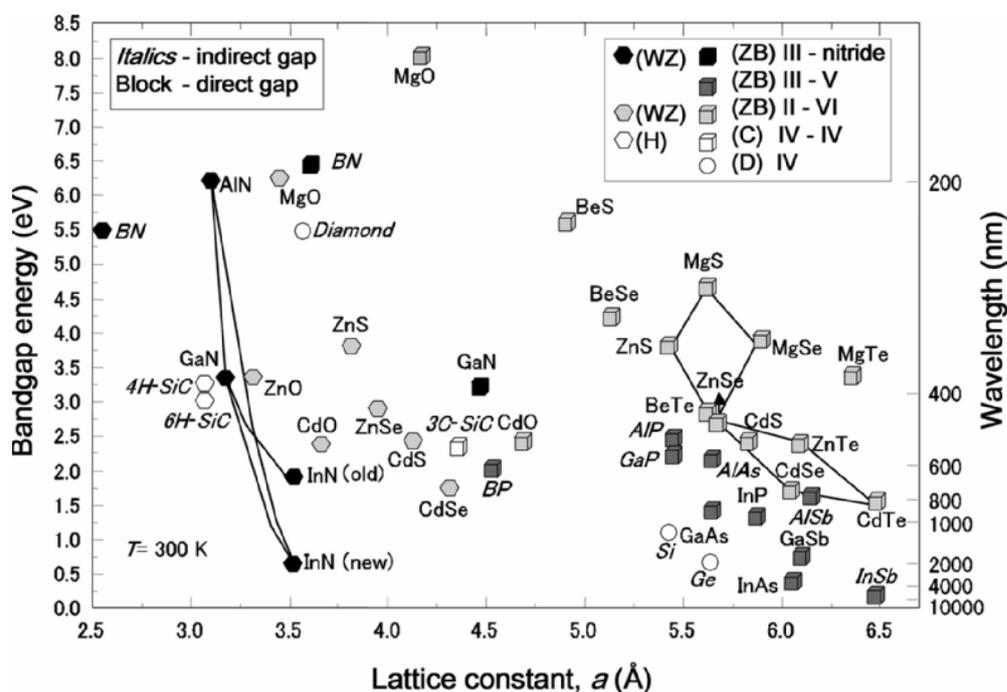
## Généralités sur les semiconducteurs à grand gap

---

## **1.1. Introduction**

Les semiconducteurs à grand gap, comme leur nom l'indique, sont ceux dont l'énergie de la largeur de la bande interdite est élevée. Cette énergie est reliée directement à l'émission/absorption d'une lumière de longueur d'onde caractéristique du matériau ou d'un assemblage de matériaux, utilisé pour la réalisation de composants optiques. Ces types de semiconducteurs présentent des longueurs d'ondes d'émission/absorption typiquement dans la gamme vert/bleu du spectre visible et dans le domaine de longueurs d'ondes plus courtes de la lumière, le violet/ultraviolet. Par exemple, la diode électroluminescente (DEL) bleu est une application bien connue des semiconducteurs à grand gap. Cependant, en général les semiconducteurs à grand gap peuvent être définis comme ayant un seuil d'absorption optique fondamentale dont la longueur d'onde soit plus courte que celle de la couleur rouge. Des exemples de composants optique sont : les diodes électroluminescente (DELs), les diodes laser, les photodiodes, les capteurs photoconducteur et les composants pour électromodulation. Les composants électroluminescents à base de semiconducteurs sont très petits, très légers, très efficaces et ont des durées de vie très longues comparativement à d'autres sources de lumières. En particulier, les semiconducteurs à grand gap ont connus une attention importante et continument croissante de la part de l'industrie électronique comme sources optiques pour l'affichage polychrome, pour l'émission (illumination) de lumière blanche, comme sources de lumière UV et UV/lointain, de diodes laser bleu-violet pour DVDs à haute densité, de composant électronique pour les applications de haute-puissance (haute tension), haute fréquence/haute puissance et de composants robustes dans des environnements difficile comme les hautes températures (quelques milliers de °C)

La figure 1.1, présente une comparaison des énergies des gaps et les paramètres des réseaux des semiconducteurs à grand gap et de quelques semiconducteurs bien connus.



**Fig. 1.1.** Energie des gaps, nature du gap (direct ou indirect), exemple d'alliage, et la structure cristalline de semiconducteurs à grand gap, à  $T=300\text{ K}$ .

Une énergie de gap de 2.25 eV correspond à une longueur d'onde 550 nm (émission de rayonnement de couleur verte), ainsi les semiconducteurs dont le gap est supérieur à 2eV (rouge) sont nommés semiconducteurs à grand gap.

L'intérêt de ces composés est encore renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par la combinaison d'éléments III-V ou II-VI. On obtient ainsi des alliages ternaires de type  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ ,  $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ... Ainsi, 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. Les alliages quaternaires  $\text{MgZnCdSe}$  [1] peuvent être déposés sur substrat InP avec des énergies de bande interdite dans la gamme du visible allant de 2.1 à 3.8 eV (590-326 nm). Cette gamme permet la fabrication de sources lumineuses pour le spectre du vert au jaune.

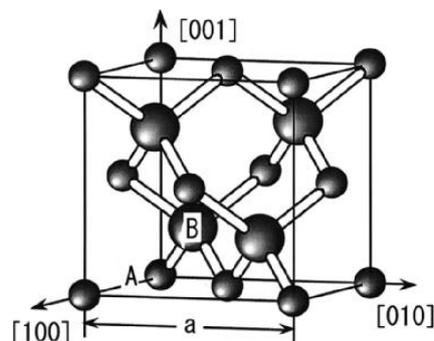
## 1.2. Structure cristalline et électronique

Dans les semiconducteurs II-VI, les électrons  $ns^2$  ( $n$  est le nombre quantique principal) des dernières orbitales des atomes du groupe II et les électrons  $ns^2p^4$  des atomes du groupe VI se réarrangent pour former les orbitales hybridées  $(2x)sp^3$ . Deux atomes adjacents (l'un du

groupe II et l'autre du groupe VI) partagent les deux électrons résultant dans chaque atome formant une coordination tétraédrale avec 8 atomes dans la couche externe. Cette configuration conduit à des atomes très stables avec des liaisons covalentes fortes. Dans les semiconducteurs composés d'un seul atome comme le silicium, la valeur maximale de la distribution électronique est localisée au centre de chaque atome. Dans le cas d'un cristal de composés semiconducteurs, la distribution électronique est localisée sur l'atome possédant la plus grande électronégativité, ce sont les atomes de groupe VI dans ce cas.

Dans les semiconducteurs III-V, les électrons  $ns^3$  des dernières orbitales des atomes de groupe III et les électrons  $ns^2p^3$  des atomes du groupe V se réarrangent pour former, eux aussi, les orbitales hybridées  $(2x)sp^3$ .

Les semi conducteurs de types II-VI et III-V ont généralement des structures cristallines de compacité maximale soit cubique (phase zinc blende), soit hexagonale (phase wurtzite). La structure zinc blende est représentée sur la figure 1.2 : elle est constituée de deux sous réseaux cubiques à faces centrées (cfc) interpénétrés (imbriqués), l'un étant formé par les éléments II (III dans le cas du type III-V) et l'autre par les éléments VI (V). Ces deux sous réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube d'un vecteur  $(a_0/4, a_0/4, a_0/4)$ ,  $a_0$  étant le paramètre cristallin. Chaque atome se trouve ainsi au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un atome de l'autre espèce. La structure cubique zinc blende, ayant le groupe ponctuel de symétrie  $F\bar{4}3m$  (216), elle possède 24 directions équivalentes pour une propriété physique donnée.



**Fig. 1.2.** Structure cristalline zinc blende

## **1.3 Les matériaux semiconducteurs étudiés dans ce travail**

### **1.3.1 Les composés au bore de type B-V**

Les semiconducteurs de type III-V à base de bore montrent un caractère covalent fort du au noyau de cœur très petit et à l'absence des électrons p dans l'atome de bore, comparativement aux autres composés III-V. Cela rend ce composé, un matériau potentiel pour les applications électroniques et optiques à haute température. Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons uniquement à la phase cubique qui est la structure zinc blende dont les propriétés mécaniques sont caractérisées par la liaison forte  $sp^3$ .

c-BN est un matériau dont la dureté est proche de celle du diamant. Il a aussi une structure de bande similaire à celle du diamant, un grand gap indirect qui vaut 6.3 eV et qui a suscité un grand intérêt pour des applications dans les composants en optoélectroniques. La synthèse des cristaux dopés de type n et p en ajoutant les impuretés appropriés, l'a rendu candidat pour la fabrication des jonctions p-n des diodes électroluminescentes opérant dans l'UV [2-4]. La croissance du monocristal de c-BN peut avoir lieu à haute pression, de l'ordre de 5 GPa, et à haute température de 1400° C en utilisant la méthode du gradient de température [5-7].

Le composé BP possède un paramètre de réseau petit et il présente une liaison covalente forte avec une ionicité petite. BP est mécaniquement rigide et a des constantes élastiques proche à celle de  $\beta$ -SiC. Il possède une température de fusion très élevée (voir tableau 1.1.), une température de Debye très grande et une conductivité thermique très élevée qui lui donnent des stabilités thermique et chimique très élevées [8]. BP a un grand gap indirect.

Le composé BAs peut être utilisé pour la fabrication des cellules solaires. C'est aussi un choix attractif pour les appareils exposés à des radiations qui peuvent sévèrement dégrader les propriétés électriques des semi-conducteurs classiques, causant le dysfonctionnement d'appareils. BAs a gap indirect de 1.5 eV

### **1.3.2 L'alliage ternaire $Zn_xCd_{1-x}Se$ :**

L'alliage  $Zn_xCd_{1-x}Se$  (ZCS) est un semiconducteur de type II-VI à large bande interdite qui a un grand potentiel pour le développement des diodes laser qui émettent dans le

bleu et le vert [9,10]. Il est aussi utilisé dans les structures à puits quantiques  $Zn_xCd_{1-x}Se/ZnSe$  [11] et dans les puits quantique double asymétrique  $Zn_{1-x}Mn_xSe/Zn_xCd_{1-x}Se$  [12].

### **1.3.3 L'alliage $ZnSe_{1-x}Te_x$**

L'alliage ternaire  $ZnSe_{1-x}Te_x$  est important pour des applications dans les composants optiques car il a un gap direct correspondant à une longueur d'onde de la lumière visible, selon la composition  $x$ , dans le domaine du bleu-vert. Dans la dernière décennie, des études expérimentales [13-15] ont été effectuées sur la croissance de cet alliage avec différents procédés de fabrication, ainsi que sur la caractérisation de ses propriétés physiques. Des études théoriques ont aussi été faites sur les propriétés de  $ZnSe_{1-x}Te_x$ .

### **1.3.4. Le carbure de silicium SiC:**

Le SiC fait partie des matériaux réfractaires à grand gap (voir tableau 1.1.). De ce fait il est très peu influencé par la température et peut travailler au-delà de 500 °C, alors que l'emploi du silicium reste limité à 300°C. Un autre avantage du SiC par rapport au silicium est son excellente conductivité thermique ( $5 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) proche de celle du cuivre et vaut 5 fois celle du Si. Elle permet en outre une évacuation rapide de la chaleur produite dans les dispositifs employés en microélectronique. Il devrait rapidement occuper une place prépondérante dans l'aéronautique, l'aérospatiale, les industries nucléaires et les automobiles. De plus, il est chimiquement inerte, car seules quelques bases concentrées, portées à haute température (KOH en fusion...), peuvent le dégrader. Il est insensible aux radiations et possède une dureté trois fois supérieure à celle du silicium. La mobilité relativement restreinte des porteurs de charges présente un inconvénient évident pour les applications à la microélectronique contrairement au diamant. En revanche, les valeurs assez élevées du champ de claquage et de la vitesse de dérive limite des électrons sont d'autres qualités du SiC (voir tableau 1.1.).

Une caractéristique intéressante du SiC est son existence possible sous de nombreux polytypes différents. Le SiC est constitué d'empilement de bicouches élémentaires Silicium-Carbone. Celles-ci sont identiques quelque soit la structure considérée. La différence se fait dans la manière de les empiler. Elles sont constituées d'un plan compact de silicium superposé à un plan de carbone. La maille élémentaire est constituée d'un tétraèdre de

carbone au centre de au centre duquel est placé un atome de Si. Il existe trois arrangements possibles entre les bicouches, notés A, B et C, comme le montre la figure 1.2. Il existe un seul polytype de structure cubique nommé 3C-SiC ou bien  $\beta$ -SiC, un grand nombre de polytypes de structure hexagonale : polytypes nommés 2H-, 4H-, 6H-SiC ect..., et un grand nombre de polytypes rhomboédriques nommés 15R-, 21R-, 27R-SiC etc... Ensemble, plus de 200 polytypes différents du carbure de silicium sont identifiés par «Laue patterns». Les polytypes hexagonaux et rhomboédriques sont collectivement référés comme  $\alpha$ -SiC.

**Tableau 1.1.** Propriétés physiques des trois principaux polytypes de SiC comparées à celles du silicium ou du diamant.

Matériau	Si	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC	Diamant
Gap (eV) à 300°K	1.12	2.4	3.2	2.9	5.5
Température de fusion (K)	1690	Sublimation 2850	Sublimation T> 2450		Change de phase
Paramètre de maille (nm)	0.543	0.434		a =0.31 c=1.51	
Conductivité thermique (Wcm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	1.5	5	4.9	4.9	20
Stabilité physique	Bonne	Excellente			
Température maximale d'utilisation (K)	600	1200	1720	1580	2800
Champ de claquage à 300 K (10 <sup>6</sup> Vcm <sup>-1</sup> )	0.37	4	4	4	7
Constante diélectrique	11.8	9.7	9.7	9.7	5.5
Durée de vie des minoritaires (s)	2.5 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-9</sup>			
Mobilité des électrons à 300 K (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	1400	750	800	370	2200
Mobilité des trous à 300 K (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	600	40	115	90	1600
Vitesse de dérive limite des électrons (10 <sup>7</sup> cms <sup>-1</sup> )	1	2.5	2.5	2.5	2.7
Dureté (kg.mm <sup>-2</sup> )	1150	3300	2930	2930	7000

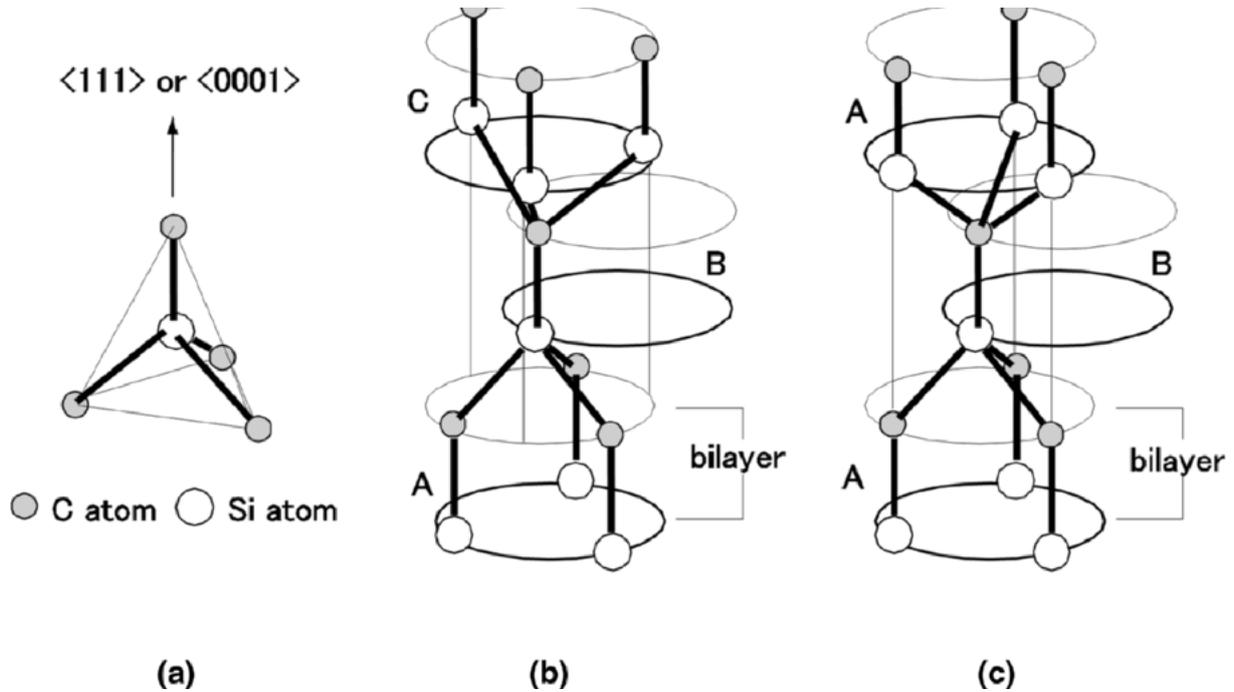


Fig. 1.2. Exemples d'empilements des feuillets SiC

## 1.4. Méthodes utilisées dans les simulations numériques

### 1.4.1. Calculs ab-initio

Les calculs sont effectués à l'aide de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité (DFPT) combinée à la méthode des pseudopotentiels, avec une base d'ondes planes (PPW). Cela est fait à l'aide du calcul auto-cohérent de la fonction réponse à une perturbation définie par l'application d'un champ électrique ou d'un déplacement d'ions [16]. Dans nos calculs, nous avons utilisé la forme du pseudopotentiel proposée par Hartwigzen-Goedecker-Hutter (HGH) [17]. La forme proposée par Teter et Pade [18] est utilisée pour l'énergie de corrélation d'échange dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA). L'intégration de la zone de Brillouin est remplacée par une sommation discrète sur un ensemble de points- $\mathbf{k}$  spéciaux en utilisant la technique de Monkhorst and Pack [19]. Dans le chapitre 2, la méthode est expliquée en détails. Le code de calcul ABINIT [20] est utilisé pour réaliser ces simulations.

## 1.4.2. Comparaison des Méthodes appliquées sur les alliages:

### 1.4.2.1 Approximation du Cristal Virtuel (VCA)

Pour le traitement de l'alliage ternaire désordonné  $A_xB_{1-x}C$ , l'approximation du cristal virtuel (VCA) est utilisé, dans lequel les pseudopotentiels de l'alliage sont construits dans un modèle VCA de premiers-principes [21]. Les pseudo-potentiels élémentaires ionique de B et A sont combinés pour construire le pseudopotentiel virtuel de l'alliage  $A_xB_{1-x}C$

$$V_{VCA} = xV_A + (1-x)V_B \quad (1-1)$$

Cette méthode est simple et elle a montré son efficacité dans plusieurs travaux scientifique [22-32] pour étudier différent système d'alliages de semiconducteurs, supraconducteurs et matériaux ferromagnétiques.

### 1.4.2.2. La méthode supercellule

Pour le traitement de l'alliage ternaire ordonné  $A_xB_{1-x}C$ , nous utilisons la méthode de supercellule. Pour cela, on utilise des supercellules cubique simple avec 8 atomes contenant 1 ( $x=0.25$ ), 2 ( $x=0.5$ ) et 3 ( $x=0.75$ ) atomes A substitutionnels sur les sites de B. Les supercellules correspondants à  $x=0.25$  et  $x=0.75$  ont une structure cristalline cubique de groupe ponctuel de symétrie  $P\bar{4}3m$  (215), alors que celle de  $x=0.50$  a une structure cristalline tétragonale de groupe ponctuel de symétrie  $P\bar{4}2m$  (111).

### 1.4.2.3 Approximation du potentiel cohérent (CPA)

Cette approximation est utilisée aussi pour traiter le cas d'une répartition aléatoire d'atomes (alliages désordonnés). L'idée générale de l'approximation CPA est de formuler un potentiel effectif (cohérent) qui, lorsqu'il placé dans chaque site du réseau alliage, simulera les propriétés électroniques de cet alliage. La CPA se distingue de la VCA (1.4.2.1) dans laquelle le potentiel de l'alliage est remplacé par un potentiel de cristal moyen, alors que le potentiel cohérent est dérivé en moyennant les propriétés de diffusion des différents atomes soumises au potentiel effectif. En exigeant la moyenne du site pondéré d'être le même que le potentiel effectif on mène à ce que le potentiel CPA soit dépendent de l'énergie. Ceci est aisément traité en termes des fonctions de Green dans lesquelles une énergie complexe est naturellement introduite.

## ***Références***

- [1] T. Morita, K. Kikuchi, I. Nomura, and K. Kishino; *J. Electron. Mater.* **25** (1996) 425.
- [2] O. Mishima, J. Tanaka, S. Yamaoka, and O. Fukunaga: *Science* 238 (1987) 181
- [3] O. Mishima, K. Era, J. Tanaka, and S. Yamaoka: *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988) 962
- [4] T. Taniguchi, K. Watanabe, S. Koizumi, I. Sakaguchi, T. Sekiguchi, and S. Yamaoka: *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4145
- [5] O. Mishima, S. Yamaoka, and O. Fukunaga: *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 2822
- [6] M. Kagamida, H. Kanda, M. Akaishi, A. Nukui, T. Osawa, and S. Yamaoka: *J. Cryst. Growth* 94 (1989) 261
- [8] S. Adachi: "Properties of semiconductor alloys : group-IV, III-V and II-VI semiconductors" ,(2009) John Wiley & Sons Ltd
- [9] M. A. Hasse et al. : *Appl. Phys. Lett.* **59**, (1991) 1272
- [10] H. Jeon et al. : *Appl. Phys. Lett.* **59**, (1991) 3619
- [11] A. J. Fisher et al.: *Phys. Rev. Lett.* **73**, (1994) 2368
- [12] W. M. Chen et al.: *Phys. Rev. B* **72**, (2005) 73206
- [13] S. Vakkalanka, C. S. Ferekides and D. L. Morel, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6132.
- [14] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, W. Shan, J. W. Ager, E. E. Haller, I. Miotkowski, A. K. Ramdas and C.-H. Su, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 033206.
- [15] C.-H. Su, S. Feth, S. Zhu, S. L. Lehoczky and L. J. Wang, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 5148.
- [16] X. Gonze, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 10337
- [17] C. Hartwigsen, S. Goedecker and J. Hutter, *Phys. Rev. B* 58 3641 (1998).
- [18] S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 1703
- [19] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13(1976).5189
- [20] The ABINIT computer code is a common project of the Universite Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors. Available online at: <http://www.abinit.org>
- [21] L. Bellaïche and D. Vanderbilt: *Phys. Rev. B* **61**, (2000) 7877
- [22] Georg K. H. Madsen, K. Schwarz, P. Blaha, and D. J. Singh: *Phys. Rev. B* **68**, (2003) 125212
- [23] N. Shtinkov, P. Desjardins, and R. A. Masut: *Phys. Rev. B* **66**, (2002) 195303
- [24] A. Carrington, E.A. Yelland, J.D. Fletcher, J.R. Cooper: *Physica C, Superconductivity* **456**, (2007) 92

- [25] P. Souvatzis, M. I. Katsnelson, S. Simak, R. Ahuja, O. Eriksson and P. Mohn, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 012201
- [26] A. Sani, B. Noheda, I. A. Kornev, L. Bellaiche, P. Bouvier and J. Kreisel: *Phys. Rev. B* **69** (2004) 020105
- [27] O. De la Peña-Seaman, R. de Coss, R. Heid and K.-P. Bohnen: *Phys. Rev. B* **76** (2007) 174205
- [28] Kh. Bouamama , P. Djemia, K. Daoud and S.M. Chérif: *Computational Materials Science* **47**, (2009) 308
- [29] K. Bouamama, P. Djemia, N. Lebga and K. Kassali: *Semicond. Sci. Technol.* **24** (2009) 045005
- [30] K. Daouad, Kh. Bouamama, P. Djemia and S. M. Chérif: *International Journal of High pressure research*, Vol. **31**, No. 2, (2011) 310
- [31] K. Bouamama, P. Djemia, N. Lebga and K. Kassali: *Modern Physics Letters B*, Vol. **23**, No. 29 (2009) 3453
- [32] Nicholas J. Ramer and Andrew M. Rappe: *Phys. Rev. B* **62**, (2000) R743–R746

# **CHAPITRE 2**

## **Aperçu sur le cadre théorique**

## **2.1 Introduction**

La théorie quantique des solides a pour objet l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre particules qui le composent. Pour comprendre le lien entre ces interactions au sein d'un solide et les propriétés observées qui en découlent, des expériences sont nécessaires. Il est aussi important de recourir à une modélisation, c'est-à-dire à l'élaboration de théories qui permettent non seulement de mieux comprendre les propriétés de ces composés mais aussi de les prédire. Ainsi, on peut proposer et évaluer des structures de solides ayant une dureté et une inertie chimique proche du diamant ou supérieure. On peut aussi chercher les conditions dans lesquelles on peut avoir un semiconducteur à gap direct qui correspondrait à une fréquence ou couleur bien choisie pour l'utiliser dans les lasers, les photodétecteurs, ..., en simulant par exemple différentes compositions chimiques d'alliages.

On peut également rechercher des semiconducteurs ayant des mobilités électroniques très élevées.....

Donc pour comprendre les différentes propriétés physiques, il est nécessaire d'étudier le milieu dans lequel se déplacent les électrons. Cette étude est reliée aux méthodes de calculs qui peuvent être subdivisées en trois groupes :

1. les méthodes empiriques, utilisant la donnée expérimentale pour trouver les valeurs des paramètres physiques d'un modèle.
2. Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées.
3. Les méthodes ab-initio (de premier principe), qui utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

On entend par méthode ab-initio un certain nombre de techniques qui permettent de déterminer la structure électronique d'une assemblée d'atomes à priori quelconque. Ces techniques trouvent un domaine d'application grandissant en science des matériaux du fait de l'amélioration constante des puissances de calcul et des développements théoriques durant ces trente dernières années.

Par opposition aux méthodes dites empiriques et semi-empiriques, les calculs ab-initio ne nécessitent aucun type d'ajustement pour décrire l'énergie d'interaction entre les atomes considérés. Cela ne veut pas dire pour autant que ces méthodes soient rigoureusement exactes,

elles reposent en effet sur un certain nombre d'approximations qui sont plus ou moins bien contrôlées selon les différents cas.

L'objectif commun à toute technique ab-initio est de résoudre l'hamiltonien du système. En général et vu la complexité des solides, résultant de l'interaction d'un grand nombre de particules, il est indispensable de recourir à des approximations.

## 2.2 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [1] :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2-1)$$

Où  $\hat{H}$  est l'hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons.  $E$  est l'énergie totale du cristal, et  $\Psi$  est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système.

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (2-2)$$

$r_i$  ( $i = 1 \dots N_e$ ) représente les coordonnées des électrons,  $N_e$  est le nombre d'électrons et  $R_i$  ( $i = 1 \dots N_\alpha$ ) sont les coordonnées des noyaux,  $N_\alpha$  est le nombre d'atomes dans le système.

L'opérateur hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie notamment :

1) L'énergie cinétique totale des électrons:

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (2-3)$$

Avec  $m$  la masse de l'électron.

2) L'énergie cinétique totale des noyaux:

$$T_z = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M} \right) \quad (2-4)$$

Avec M la masse du noyau.

3) L'énergie d'interaction des électrons entre eux:

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} \quad (2-5)$$

4) L'énergie d'interaction des noyaux entre eux:

$$U_Z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} \quad (2-6)$$

$Z_{\alpha}$  et  $Z_{\beta}$  sont la charge des noyaux  $\alpha$  et  $\beta$

5) L'énergie d'interaction noyaux-électrons :

$$U_{eZ} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} U_{i\alpha} \quad (2-7)$$

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(T_e + T_z + U_e + U_z + U_{eZ}) \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (2-8)$$

Cette équation contient  $3(Z+1)N_{\alpha}$  variables, et puisque on trouve dans un  $\text{cm}^3$  d'un solide cristallin près de  $10^{22}$  atomes, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu moyennant un certain nombre d'approximations. A l'ordre zéro on trouve l'approximation de **Born-Oppenheimer** ou **approximation adiabatique**.

### 2.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, ce qui est justifiée par le fait que la masse des noyaux est bien supérieure à celle des électrons. Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux, c'est-à-dire pour des particules aussi rapides que le sont les électrons ce sont les positions instantanées des noyaux qui importent. Quant aux noyaux, leur mouvement ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance.

L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine.

Compte tenu de ce que  $T_Z = 0$  et  $U_Z = 0$ , nous pouvons définir une fonction d'onde  $\Psi_e$  comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons qui est donnée par :

$$H_e = T_e + U_e + U_{eZ} \quad (2-9)$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (2-10)$$

$$\left[ \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha^0|} \right] \Psi_e(r, R_\alpha^0) = E_e(R_\alpha^0) \Psi_e(r, R_\alpha^0) \quad (2-11)$$

Dans cette équation comme dans l'expression de  $\Psi_e$ , le  $R_\alpha^0$  apparaît non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre.

$E_e$  représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes.

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction  $\Psi$ . En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'**approximation de Hartree**.

## 2.2.2 L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock

Les simplifications résultantes de l'approximation de Born-Oppenheimer montrent que la fonction d'onde des électrons satisfait à l'équation (2-11). Cette dernière équation ne peut elle non plus, être résolue, à moins de la réduire à l'équation concernant une seule particule; il faut donc trouver un moyen qui permettrait de tenir compte des interactions entre les électrons toute en substituant un système d'électrons indépendants à un système d'électrons en interaction.

Supposons que nous pouvons trouver un champ qui crée à l'emplacement de l'électron  $i$  un champ identique à celui produit par tous les autres électrons et désignons par  $\Omega_i$  l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ. Il est évident que cette énergie  $\Omega_i$  ne dépend que des coordonnées  $r_i$  de l'électron  $i$  considéré,  $\Omega_i = \Omega_i(r_i)$ .

L'énergie d'interaction de toutes ces paires d'électrons du cristal peut être mise sous la forme d'une somme des termes d'énergie  $\Omega_i$ .

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(r_i)$$

L'énergie potentielle  $\Omega_i(r_i)$  d'un électron  $i$  dépend non seulement des mouvements de tous les autres électrons, mais indirectement de son propre mouvement. On peut déduire que le champ  $\Omega_i(r_i)$  non seulement détermine le mouvement de l'électron ( $i$ ), mais il en est à son tour une fonction.

Admettant que la valeur de ce champ soit déjà déterminée, nous pourrions alors mettre l'hamiltonien  $H_e$  sous la forme :

$$\begin{aligned} \hat{H}_e &= \left[ \sum_i \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_{i\alpha} U_{i\alpha} \right] = \\ & \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(r_i) + \sum_{i=1}^{N_e} \left( \sum_{\alpha} U_{i\alpha} \right) = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{H}_i \end{aligned} \quad (2-12)$$

Où  $\hat{H}_i$  est l'hamiltonien correspondant à l'électron  $i$  :

$$\hat{H}_i = \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \Omega_i(r_i) + U_i(r_i) \quad (2-13)$$

Puisque l'hamiltonien maintenant ne comprend plus de terme représentant l'énergie d'interaction entre électrons, la fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonctions d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est par conséquent égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots) = \prod_i \Psi_i(r_i) \quad (2-14)$$

$$E_e = \sum_i E_i \quad (2-15)$$

Ceci montre que la mise en œuvre du champ self consistant permet de réduire le problème de plusieurs électrons à celui d'un seul électron.

En écrivant l'équation de Schrödinger de la partie électronique de l'hamiltonien du cristal sous les deux formes équivalentes, l'équation (2-12), compte tenu du fait que  $\Omega_i(r_i)$  ne doit être fonction que des coordonnées de l'électron  $i$ , en multipliant par  $\Psi_e^*$  et en intégrant par rapport aux coordonnées de tous les électrons, on obtient:

$$\sum_i \int \Psi_e^* \Omega(r_i) \Psi_e d\tau_e = \sum_i \int \Psi_e^* \frac{1}{2} \sum_{j(j \neq i)} U_{ij} \Psi_e d\tau_e \quad (2-16)$$

avec  $\Psi_e = \prod_i \Psi_i(r_i)$  et  $d\tau_e = d\tau_1 d\tau_2 \dots$

Nous trouvons:

$$\Omega_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \int \frac{|\Psi_j(r_j)|^2 e^2}{|r_i - r_j|} d\tau_j \quad (2-17)$$

Le sens physique de cette équation est le suivant:

$e|\Psi_j(r_j)|^2$  Représente la densité de charge du nuage électronique de l'électron  $j$  en un point de coordonnée  $r_j$ .

Le produit  $|\Psi_j(r_j)|^2 e^2 d\tau_j$  est l'élément de la charge électronique qui détermine le potentiel au point  $r_i$ , en intégrant par rapport à toutes les coordonnées de l'électron  $j$ .

L'équation définissant les fonctions  $\Psi_i(r_i)$  devient:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_i(r) + \left[ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\Psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \Psi_i(r_i) + U_i(r_i, R_1, R_2, \dots) \Psi_i(r_i) = E_i \Psi_i(r_i) \quad (2-18)$$

Cette équation, dite de **Hartree** est une équation integro-différentielle dont la solution ne peut être trouvée que par approximations successives.

Le défaut principal de l'équation de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli. Si on fait intervenir le principe de Pauli on aboutit à l'équation de Hartree-Fock .

Une combinaison convenable de fonctions d'onde des électrons prise à part est décrite par un déterminant de Slater :

$$\Psi_e(x_1, x_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1) & \Phi_2(x_1) & \dots & \Phi_{N_e}(x_1) \\ \Phi_1(x_2) & \Phi_2(x_2) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(x_n) & \dots & \dots & \Phi_{N_e}(x_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (2-19)$$

Où  $N_e$  est le nombre d'électrons

Et  $\Phi_i(x_i)$  est la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons, nommée la spin-orbitale. Dans cette notation la  $i^{\text{eme}}$  colonne du déterminant représente le  $i^{\text{eme}}$  électron décrit par différentes spin-orbitales et la  $j^{\text{eme}}$  ligne représente la même spin-orbitale décrivant les différents électrons.

En utilisant le déterminant de Slater pour exprimer  $\Psi_e$ , nous trouvons l'expression de l'énergie :

$$E = \int \Psi_e^*(x_1, x_2, \dots) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i, \dots, R_i, \dots) \right] \Psi_e(x_1, x_2, \dots) dx_e + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi_e^*(x_1, x_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_e(x_1, x_2, \dots) dx_e \quad (2-20)$$

Notons que la première intégrale de cette équation est identique au terme correspondant de l'équation de Hartree, le deuxième terme contient des intégrales d'échange qui n'existent pas dans l'équation de Hartree.

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi_e^*(x_1, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_e(x_1, \dots) dx_e =$$

$$\frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{k\ell} (-1)^{k+\ell} \int \Phi_k^*(x_i) \Phi_\ell^*(x_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \Phi_k(x_j) \Phi_\ell(x_i) dx_i dx_j \quad (2-21)$$

Lorsque ( $k=\ell$ ) nous retrouvons l'énergie d'interaction électrostatique moyenne de Hartree  $E_H$ , et lorsque ( $k \neq \ell$ ) nous obtenons l'énergie d'échange  $E_x$

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{k,\ell} \int \frac{\Phi_k^*(x_i) \Phi_\ell^*(x_j) \Phi_k(x_i) \Phi_\ell(x_j)}{|r_i - r_j|} dx_i^3 dx_j^3 \quad (2-22)$$

$$E_x = \frac{1}{2} \sum_{k,\ell} \int \frac{\Phi_k^*(x_i) \Phi_\ell^*(x_j) \Phi_k(x_j) \Phi_\ell(x_i)}{|r - r'|} dx_i^3 dx_j^3 \quad (2-23)$$

On voit donc que l'Hamiltonien monoélectronique contient un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre électrons (terme de Hartree) et un terme purement quantique (terme d'échange) qui résulte de l'application du principe de Pauli. Ce terme, qui est attractif, atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre électrons. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position. Ainsi chaque électron est entouré d'un trou d'échange qui maintient les autres électrons à une certaine distance, ce qui diminue la répulsion coulombienne qui est une fonction décroissante de la distance entre particules ayant une charge de même signe. L'approximation d'Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un seul corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'Hamiltonien monoélectronique de façon **autocoherente** : à partir d'un ensemble d'états initiaux. Pour cela on procède de la façon suivante:

1. On suppose une distribution spatiale des noyaux, ce qui détermine l'énergie d'interaction entre noyaux ainsi que le potentiel de Hartree en tout point de l'espace.
2. On résout de façon cohérente les équations monoélectroniques (2-10).
  - Pour cela on choisit une base initiale d'orbitales, généralement des orbitales atomiques ou ondes planes. A l'aide de cette base, on calcule les potentiels d'interactions  $V_H(r)$  et  $V_x(r)$  que l'on introduit dans les équations monoélectroniques.

- La résolution des équations monoélectroniques est alors possible et fournit un deuxième jeu de fonctions monoélectroniques à partir desquelles on ré-évalue les termes  $V_H(\mathbf{r})$  et  $V_X(\mathbf{r})$ .
  - On réitère la procédure jusqu'à ce que l'on obtienne un jeu de fonctions monoélectroniques ainsi que les valeurs propres qui n'évoluent plus (valeurs stationnaires).
3. On calcule alors l'énergie totale du système d'atomes et l'on ajuste la distribution spatiale des noyaux de façon à minimiser cette énergie totale.

Cette méthode, qui est assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater. Ainsi en utilisant la fonction d'essai (2-19) on ne peut espérer obtenir qu'une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant  $\Psi$  comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

### ***2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)***

Dans cette partie, toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a.), c'est-à-dire avec  $\hbar = m_e = e = 1$ ,  $m_e$  étant la masse de l'électron et  $e$  la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à -1).

#### **2.3.1 Introduction**

Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité **DFT (Density Functional Theory)** sont celles qui dans la pratique sont utilisées en sciences des matériaux. Leur validité n'a été acquise qu'à posteriori, par l'expérience accumulée pendant ces dernières années.

La théorie de la fonctionnelle de la densité a été élaborée dans les années 60 par *Hohenberg-Kohn* [2] et *Kohn-Sham* [3]. C'est une reformulation de l'équation de Schrödinger pour le problème de  $N$  fermions en interaction qui donne en principe exactement l'état fondamental solution de cette équation, moyennant la connaissance d'une certaine *fonctionnelle de la densité électronique du système*. Cette dernière restant inconnue, on doit recourir à diverses approximations, en particulier à des approximations locales (**Local Density Approximation**).

L'idée fondamentale de cette théorie est de prendre la densité électronique de l'état fondamental  $n(r)$  comme la variable principale, et d'écrire toute autre grandeur en fonction de cette variable. Cette théorie est basée sur un principe variationnel, qui impose à l'énergie totale d'être une seule et unique fonctionnelle de la densité, et que cette énergie est minimale pour la densité de l'état fondamental.

*Thomas* (1927) et *Fermi* [4,5] sont les premiers à avoir introduit la densité électronique dans leurs calculs. Après leurs travaux, la DFT a été relancée de nouveau en 1964 par *Hohenberg-Kohn* [2] et *Kohn-Sham* [3], et ce n'est qu'à l'issue de leurs travaux (*Kohn-Sham*), au milieu des années 60, que la DFT a permis de traiter de façon réaliste le problème à N corps. Ils ont traité le problème à N corps à l'aide des équations type Schrödinger à une seule particule nommées les équations de *Kohn-Sham* [2], la résolution de ces équations conduit à l'énergie totale  $E[n(r)]$ , et à la densité électronique  $n(r)$  de l'état fondamental.

### **2.3.2 La DFT comme une théorie de plusieurs corps (Le théorème de Hohenberg-Kohn)**

La DFT a pour objectif de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur un théorème fondamental qui se divise en deux parties, démontré par *Hohenberg-Kohn* [2].

#### **A. La première partie du théorème de Hohenberg-Kohn (La densité comme une variable de base)**

La première partie du théorème de *Hohenberg-Kohn* déclare que :

*Chaque quantité observable d'un système quantique stationnaire est déterminée par la densité électronique de l'état fondamentale, seule.*

En d'autres termes, le but de DFT n'est pas de trouver une bonne approximation à la fonction d'onde de l'état fondamental, mais plutôt de trouver l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité sans aucun recours à la fonction d'onde.

Cette preuve que toute observable d'un système à plusieurs électrons est une fonctionnelle de la densité électronique constitue la base théorique de la DFT.

Démonstration:

Considérons un système de  $N$  électrons non-relativistes dans un potentiel extérieur  $V$ . Dans l'approximation de Born Oppenheimer, l'hamiltonien du système est donné par:

$$H = T + V + V_{ee} \quad (2-24)$$

Où  $T$  et  $V_{ee}$  sont les opérateurs d'énergie cinétique et d'énergie d'interaction électron-électron respectivement.

Cette première partie du théorème montre qu'il y a une correspondance biunivoque entre la densité fondamentale  $n(r)$  et le potentiel extérieur  $V$  (l'interaction ions-électrons dans ce cas).

La preuve est faite en deux étapes :

- a) Si  $V$  et  $V'$  sont deux potentiels différents par plus d'une constante  $C$ , ils ne conduisent pas à la même fonction d'onde de l'état fondamental  $\Psi_0(r_1, r_2, \dots)$ .
- b) Si les états fondamentaux  $\Psi$  et  $\Psi'$  des deux hamiltoniens  $H$  et  $H'$  sont différents, ils ne peuvent pas donner la même densité électronique  $n(r)$ .

Il s'ensuit de (a) pour l'état fondamental  $\Psi$  associé au potentiel  $V$  et pour l'état fondamentale  $\Psi'$  associé au potentiel  $V'$  :

$$\begin{aligned} (T + V_{ee} + V) |\Psi\rangle &= E |\Psi\rangle \\ (T + V_{ee} + V') |\Psi'\rangle &= E' |\Psi'\rangle \end{aligned} \quad (2-25)$$

En supposant que  $\Psi = \Psi'$ , on trouve :

$$(V - V') |\Psi\rangle = E - E' |\Psi\rangle \quad (2-26)$$

Ce qui donne immédiatement  $V = V' + C$ , et cela est en contradiction avec la supposition donnée en (a).

En utilisant maintenant le principe variationnel dans le cas de (b) on peut démontrer que si  $\Psi \neq \Psi'$  cela implique que  $n(r) \neq n(r')$ .

Si  $\Psi$  est la fonction d'onde de l'état fondamental associée avec l'hamiltonien  $\hat{H}$  alors :

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H' + V - V' | \Psi' \rangle \\ &= E' + \int n'(r) [v(r) - v'(r)] dr \end{aligned} \quad (2-27)$$

Si maintenant  $\Psi'$  est la fonction d'onde de l'état fondamental associé à l'hamiltonien  $\hat{H}'$  alors :

$$\begin{aligned} E' &= \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H + V' - V | \Psi \rangle \\ &= E + \int n(r) [v'(r) - v(r)] dr \end{aligned} \quad (2-28)$$

L'addition de (2-27) et (2-28) en supposant que  $n(r) = n(r')$  conduit à la contradiction :

$$E + E' < E + E' \quad (2-29)$$

D'où on conclut que  $n(r) \neq n(r')$ , ce qui implique qu'il y a une correspondance biunivoque entre la densité fondamentale, la fonction d'onde et le potentiel. Par conséquent chaque observable du système est une fonctionnelle unique de la densité électronique

$$\langle \Psi[n] | O | \Psi[n] \rangle = O[n] \quad (2-30)$$

### B. La deuxième partie du théorème de Hohenberg-Kohn (Le principe variationnel)

On a montré que  $\Psi$  est une fonctionnelle de la densité, et par suite  $\hat{T}$  et  $\hat{V}$  le sont aussi, alors Hohenberg et Kohn ont défini la fonctionnelle:

$$F[n(r)] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle \quad (2-31)$$

$$F[n(r)] = T[n(r)] + V_{ee}[n(r)] \quad (2-32)$$

qui est une fonctionnelle universelle, vraie pour n'importe quel nombre de particules et n'importe quel potentiel extérieur  $V_{ext}(r)$ .

A l'aide de cette fonctionnelle, ils définissent pour un potentiel donné, la fonctionnelle d'énergie:

$$E[n(r)] = \int V_{ext}(r) n(r) dr + F[n(r)] \quad (2-33)$$

On va voir maintenant à travers le principe variationnel que le minimum de  $E[n(r)]$  est obtenu pour la valeur fondamentale exacte de la densité  $n(r)$ .

Soit  $\Psi(r)$  la fonction d'onde de l'état fondamental, par le principe variationnel de Reileigh-Ritz, on a:

$$E[n(r)] = \langle \Psi(r) | H | \Psi(r) \rangle < \langle \Psi'(r) | H | \Psi'(r) \rangle = E[n'(r)] \quad (2-34)$$

Donc le minimum de l'énergie est établi par rapport à toutes les densités  $n'(r)$  associées avec d'autres potentiels extérieurs  $V(r)$ , d'où la 2<sup>ème</sup> partie du théorème:

*Une fonctionnelle universelle pour l'énergie  $E[n(r)]$  peut être définie pour tout système d'électrons. Pour un  $v_{ext}(r)$  donné, l'énergie fondamentale exacte est le minimum absolu par rapport à  $n(r)$ , et la densité  $n(r)$  qui minimise cette fonctionnelle est la densité fondamentale exacte.*

### 2.3.3 La DFT comme une théorie à un seul corps

#### 2.3.3.1 Les équations de Kohn-Sham

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, THOMAS et FERMI avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité [4,5]. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales, il ne leur permettait pas d'atteindre une précision satisfaisante. Après une quarantaine d'année d'efforts, c'est finalement l'approche de *Kohn* et *Sham* [3] qui s'est imposée, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie totale: le terme de corrélation d'échange. L'idée de *Kohn-Sham* est d'introduire un système de particules sans interaction et dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité  $n(r)$  que celle de l'état fondamental réel.

La démarche de Kohn-Sham comporte deux étapes:

- Les orbitales sont ré-introduites, afin de traiter le terme d'énergie cinétique de manière exacte.
- Le système étudié est redéfini par rapport à un système d'électrons sans interaction de même densité  $n(r)$ , de façon à faire apparaître les termes d'interaction comme des corrections aux autres termes.

C'est à dire ils ont démontré qu'il est possible d'aborder le problème à N corps en interaction en utilisant une base de N orbitales à une particule (les orbitales de *Kohn-Sham*).

On a vu à partir du théorème de H-K que l'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $v_{ext}(r)$  peut s'écrire sous la forme:

$$E = \int v_{ext}(r)n(r)dr + F[n(r)] \quad (2-35)$$

Où  $F[n(r)]$  représente une fonctionnelle universelle qui peut se mettre sous la forme (vu plus haut) :

$$F[n(r)] = T[n(r)] + V_{ee}[n(r)] \quad (2-36)$$

où  $T[n(r)]$  : est la fonctionnelle énergie cinétique,

$V_{ee}[n]$  : est la fonctionnelle représentant l'interaction électron-électron.

$$V_{ee}[n] = \iint \frac{n(r)n(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + W_{ee}[n] \quad (2-37)$$

Le terme intégrale représente la répulsion électron-électron classique et  $W_{ee}[n]$  est le terme non classique de l'interaction électron-électron.

Si la fonctionnelle universelle  $F[n(r)]$  était connue, il serait relativement simple d'utiliser le principe variationnel (la deuxième partie du théorème de H-K) pour déterminer l'énergie et la densité d'électrons de l'état fondamental, quel que soit le potentiel externe considéré. Cependant, ce n'est pas le cas car cette fonctionnelle n'est pas connue et toute la complexité du problème à  $N$  électrons réside dans sa détermination.

A cette situation, il est utile de noter que les deux parties du théorème sus-cités s'appliquent bien également à un système d'électrons non-interagissants, c.à.d sans terme de répulsion électron-électron. Kohn et Sham [3] ont considéré un tel système (de référence) dont l'Hamiltonien est :

$$H_s = T + V \quad (2-38)$$

$$H_s = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_s(r_i) \right] \quad (2-39)$$

La fonction d'onde d'un tel système peut se mettre sous la forme d'un produit de N fonctions individuelles ou encore d'un déterminant de Slater si on veut tenir compte du principe d'exclusion de Pauli. Ces fonctions individuelles permettent de déterminer la densité électronique en tout point de l'espace:

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(r)|^2 \quad (2-40)$$

Où  $\{\Phi_i(r)\}$  représentent les orbitales monoélectroniques. Dans ce cas, l'énergie cinétique peut se mettre sous la forme:

$$T_s[n] = \sum_{j=1}^N \left( -\frac{1}{2} \int \Phi_j^* \Delta \Phi_j d^3 r_j \right) \quad (2-41)$$

Kohn et Sham [3] ont résolu le problème de façon à faire correspondre  $T_s[n]$  à l'énergie cinétique exacte. Ces auteurs ont défini une fonctionnelle  $E_{xc}[n]$ , qui correspond à l'énergie d'échange, par :

$$F[n] = T_s[n] + \iint \frac{n(r)n(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r' + E_{xc}[n] \quad (2-42)$$

D'après les équations (2-39), (2-41) et (2-42) on peut écrire :

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_s[n] + W_{ee}[n] \quad (2-43)$$

Cela signifie que la fonctionnelle énergie d'échange et de corrélation contient la différence entre  $T[n]$  et  $T_s[n]$ , vraisemblablement assez petite, et la partie non-classique de l'interaction électron-électron.

Donc l'énergie totale du système peut se mettre sous la forme suivante:

$$E_{KS}[n(r)] = T_s[n(r)] + \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dr dr'}_{E_H} + \int V_{ext}(r)n(r)dr + E_{xc}[n(r)] \quad (2-44)$$

En appliquant le principe variationnel à cette fonctionnelle on trouve:

$$\frac{\delta E_{KS}[n]}{\delta n(r)} = V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3 r' + \frac{\delta T_S[n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \quad (2-45)$$

Si on compare l'équation (2-45) ci-dessus à l'équation similaire pour un système d'électrons sans interactions, se déplaçant dans un potentiel effectif  $V_{eff}(r)$

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(r)} = V_{eff}(r) + \frac{\delta T_S[n]}{\delta n(r)} \quad (2-46)$$

On trouve que les deux équations sont identiques à condition que

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3 r' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \quad (2-47)$$

Ainsi, la densité d'électrons qui satisfait l'équation (2-44) peut être obtenue en résolvant l'équation type de Schrödinger à un électron, correspondant à des électrons sans interactions se déplaçant dans le potentiel effectif  $V_{eff}(r)$ .

$$H_S \Phi_i(r) \equiv \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (2-48)$$

La densité dans ce cas sera donnée par:

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(r)|^2 \quad (2-49)$$

Où la somme est sur les N états occupés dans le schéma à une particule.

Les équations (2-47) et (2-48) sont appelées **équations de Kohn-Sham**, elles doivent être résolues de façon autocohérente : la densité  $n(r)$  doit correspondre au potentiel effectif  $V_{eff}(r)$  exact. L'énergie de l'état fondamental est donc donnée par :

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \iint \frac{n(r)n(r')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r' - \int V_{xc}(r)n(r) d^3 r + E_{xc}[n] \quad (2-50)$$

$$\text{Avec } V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \quad (2-51)$$

$V_{xc}(r)$  est le potentiel de corrélation d'échange.

L'opérateur  $H_S$ , défini par les équations (2-48), est appelé hamiltonien de *Kohn-Sham*. Seule la somme de ses valeurs propres ( $\varepsilon_i$ ) a une signification et correspondra à une partie de l'expression de l'énergie totale de l'état fondamental. Les solutions des équations de *Kohn-Sham* seront obtenues par une procédure itérative.

A ce stade, tous les termes de l'énergie et leurs potentiels associés, peuvent être évalués à l'exception du terme d'échange. Mais pour résoudre ces équations et obtenir l'énergie totale, il est nécessaire d'introduire **une expression pour  $E_{xc}$**  que l'on ne connaît pas dans le cas général. Pour cela, on fait appel à l'approximation de la densité locale **LDA (Local Density Approximation)**.

Les équations de Kohn-Sham sont beaucoup plus pratiques et les solutions qu'elles offrent s'améliorent à chaque nouvelle approximation de  $E_{xc}$ . De plus, elles pourraient donner les valeurs exactes de  $n(r)$  et de  $E$  si  $E_{xc}$  était connue avec précision.

### 2.3.4. Approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale **LDA (Local Density Approximation)** est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham, mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi. Pour comprendre le concept de **LDA** rappelons d'abord comment l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes  $T_s[n]$  est traité dans l'approximation de Thomas et Fermi [4,5].

Dans un système homogène, il est bien connu que :

$$T_s^{\text{hom}}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\Pi^2)^{2/3} n^{5/3} \quad (2-52)$$

où  $n$  est constante.

Dans un système inhomogène, avec  $n = n(r)$ , on peut approximer localement son énergie cinétique par unité de volume comme suit :

$$T_s(r) = T_s^{\text{hom}}[n(r)] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\Pi^2)^{2/3} n(r)^{5/3} \quad (2-53)$$

L'énergie cinétique totale du système est trouvée par intégration sur tout l'espace:

$$T_s^{LDA}[n(r)] = \int d^3r T_s^{\text{hom}}[n(r)] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\Pi^2)^{2/3} \int d^3r n(r)^{5/3} \quad (2-54)$$

Avec l'approximation  $T_s[n] \approx T_s^{LDA}[n]$ , la valeur trouvée pour l'énergie cinétique était très inférieure à celle trouvée par traitement de  $T_s$  en termes d'orbitales donné par les équations de *Kohn-Sham*, mais à partir d'ici le concept de LDA s'est tourné vers une autre composante de l'énergie totale pour être très utile et efficace: c'est le terme d'échange qui va être maintenant traité par LDA.

L'approximation LDA consiste alors à utiliser directement le résultat d'énergie exacte pour le terme d'échange par particule d'un gaz d'électrons homogène, pour la détermination de l'énergie d'échange d'un gaz d'électrons inhomogène en remplaçant la densité  $n = \text{constante}$  par  $n(r)$  dans l'expression de l'énergie d'échange du gaz d'électrons homogène. On considère le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange ne dépendent que de la valeur locale de  $n(r)$ . L'énergie d'échange s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[n(r)]n(r)dr \quad (2-55)$$

Où  $\varepsilon_{xc}[n(r)]$  est l'énergie d'échange par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétré pour différentes valeurs de la densité électronique.

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, que l'approximation de Hartree-Fock.

### 2.3.5. Approximations de gradient généralisé

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point  $r$ , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de  $n(r)$ . La plupart **des corrections à la LDA** utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité  $n(r)$ , à travers son gradient  $\vec{\nabla}n(r)$ . C'est l'approximation du gradient généralisé **GGA** (**Generalised Gradient Approximation**). De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation [6]:

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int d^3r \varepsilon(n(r), \vec{\nabla}n(r)) \quad (2-56)$$

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle  $\varepsilon(n(r), \vec{\nabla}n(r))$ . La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-Burke et Enzerhoft [7] en 1996.

En conclusion de cette partie, on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif. L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée de cette énergie provient du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock serait exacte). L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre N.

## 2.4 Méthode de pseudo-potentiel

Dans le formalisme de la DFT, certaines observables à plusieurs corps peuvent être représentées par des observables dans le problème à une particule, mais il reste l'énorme tâche de manipuler un nombre infini d'électrons sans interaction qui se meuvent dans le potentiel statique d'un nombre infini de noyaux ou d'ions. A ce stade, une fonction d'onde doit être calculée pour chaque électron parmi un nombre infini dans le système. Ce problème peut être surmonté en appliquant le théorème de Bloch à la fonction d'onde électronique. Ce qui va

naturellement conduire à utiliser une base d'ondes planes et la technique des points spéciaux dans l'espace réciproque.

### 2.4.1 Théorème de Bloch

Bloch démontra un important théorème [1] qui établit que les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique peuvent être mises sous la forme d'un produit d'une onde plane par une fonction  $u_i(\vec{r})$  qui a la périodicité du réseau cristallin:

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (2-57)$$

avec:

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2-58)$$

$\vec{k}$  est le vecteur d'onde,  $i$  est l'indice de bande,  $\vec{R}$  est le vecteur du réseau direct.

Pour la fonction  $u_i(\vec{r})$  on peut toujours écrire :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} \exp(i\vec{G}\vec{r}) \quad (2-59)$$

Où  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque défini par  $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$  ( $m$  est un entier).

En remplaçant  $u_i(\vec{r})$  par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes :

$$\Psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (2-60)$$

Les états électroniques sont permis seulement à un ensemble de points  $\mathbf{k}$  déterminé par les conditions aux limites. Le nombre infini d'électrons dans le solide est pris en compte par un nombre infini de points  $\mathbf{k}$ , et seulement un nombre fini d'états électroniques sont occupés à chaque point  $\mathbf{k}$ . Les états occupés à chaque point  $\mathbf{k}$  contribuent dans le calcul de la densité  $n(\mathbf{r})$  et par suite du potentiel électronique et de l'énergie totale. A cause du nombre infini de points  $\mathbf{k}$ , un nombre infini de calculs est nécessaire pour obtenir ces derniers ( $n(\mathbf{r})$ ,  $V(\mathbf{r})$  et  $E$ ).

Les fonctions d'ondes sont identiques à des points  $\mathbf{k}$  identiques, et par conséquent, il est possible de représenter les fonctions d'onde électroniques dans une région de l'espace  $\mathbf{k}$  par une fonction d'onde en un seul point  $\mathbf{k}$ . Dans ce cas, le calcul du potentiel électronique, et par suite l'énergie du solide demande la détermination des états électroniques à un nombre fini de points  $\mathbf{k}$ .

Plusieurs méthodes ont été proposées pour avoir une bonne approximation du potentiel électronique et d'énergie totale, en calculant les états électroniques seulement à un petit nombre de points spéciaux  $\mathbf{k}$  dans la zone de Brillouin.

Suite à l'insuffisance de points  $\mathbf{k}$ , l'erreur commise dans le calcul de l'énergie totale peut être réduite à l'aide de l'utilisation d'un ensemble dense de points  $\mathbf{k}$ .

### 2.4.2 Une base d'onde plane et sa troncature

Suite au théorème de *Bloch*, la fonction d'onde en chaque point  $\mathbf{k}$  peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour bien représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients  $C_{i, \vec{k} + \vec{G}}$  pour

les ondes planes de petite énergie cinétique  $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$  sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [8]. En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "cut-off energy"  $E_{\text{cut}}$ . La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de  $E_{\text{cut}}$  détermine le degré d'exactitude du calcul.

La représentation de la fonction d'onde dans une base d'onde plane, présente deux problèmes majeurs, même avec l'utilisation de l'énergie critique. Premièrement, les calculs deviennent de plus en plus coûteux (en temps) au fur et à mesure que la taille des atomes augmente. Deuxièmement, le fait que les orbitales de *Kohn-Sham* doivent être orthogonales entre elles, induit une augmentation importante de l'énergie cinétique maximale. Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement importants.

Le premier problème peut être évité en utilisant l'approximation du cœur gelé "Frozen core approximation", et le deuxième peut être limité par l'utilisation de la méthode du pseudopotentiel.

### 2.4.3 L'approximation du cœur gelé

En physique du solide, il est bien connu que la plupart des propriétés physiques et chimiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que de ceux du cœur. D'autre part, les électrons de cœur ne participent pas directement dans les liaisons chimiques, et ils sont peu affectés par les modifications de l'environnement atomique. Alors il est raisonnable d'approximer la configuration de ces électrons de cœur dans le solide à celle d'un atome isolé. Cette considération permet alors de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : **c'est l'approximation du cœur gelé** [9].

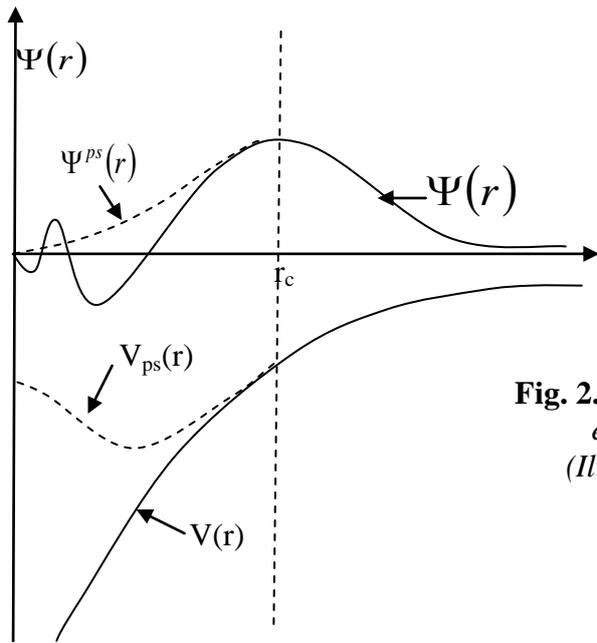
Avec cette approximation, le traitement des électrons de cœur est considéré comme résolu, et l'étude est limitée maintenant à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur. Ainsi tous les systèmes peuvent être traités de manière similaire, quel que soit le nombre d'électrons des espèces en présence.

### 2.4.4 Le pseudopotentiel

L'emploi du pseudopotentiel dans le formalisme de la **DFT** a prouvé à démontré son efficacité ces dernières années, dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental du solide.

L'idée de base de la méthode du pseudopotentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques. Le concept de base du pseudopotentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

En pratique, les fonctions d'onde  $\Psi(r)$  représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde  $\Psi^{ps}(r)$  (figure (2.1)). L'égalité  $\Psi^{ps}(r) = \Psi(r)$  est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon  $r_c$  autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de  $\Psi^{ps}(r)$  est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [8].



**Fig. 2.1.** Pseudisation des fonctions d'onde des électrons de valence et du potentiel (Illustration tirée de la référence [10]).

Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduit considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudopotentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [10]. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend : l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de cœur, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et le phénomène de corrélation d'échange. Cette dernière est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudopotentiel [8].

Le rayon  $r_c$  est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudopotentiel seront lisses [10]. La figure (2-1) illustre la «pseudisation» des fonctions d'onde et du potentiel.

#### 2.4.5 Pseudopotentiel à norme conservée

L'efficacité du pseudopotentiel a évolué considérablement et cette évolution a été motivée par les objectifs suivants:

- Le pseudopotentiel doit être le plus doux possible, ce qui signifie qu'il doit permettre de représenter la pseudofonction d'onde en utilisant le plus petit nombre d'ondes planes possible.

- Il doit être le plus transférable possible, c'est-à-dire le pseudopotentiel généré pour une configuration atomique doit reproduire exactement d'autres configurations, ce qui assure que les résultats dans un solide, où le potentiel cristallin est nécessairement différent de celui d'un seul atome, vont être acceptables.
- La densité de charge construite en utilisant la pseudo-fonction doit reproduire la densité de charge de valence construite en utilisant la fonction d'onde réelle avec une grande exactitude.

En 1979 HAMANN, SCHLUTER et CHIANG (H-S-C) [11] ont conduit à une révolution dans ce champ lorsqu'ils ont proposé une méthode d'extraction des pseudopotentiels à partir des principes de base de calcul pour les atomes. La méthode de H-S-C exige à la base que, pour une configuration particulière de référence, les résultats fournis par la méthode du pseudopotentiel soient en accord avec ceux du calcul faisant intervenir tous les électrons, non seulement pour les valeurs propres de valence, mais aussi pour les fonctions d'onde de valence au delà de la région de cœur, et que la charge contenue dans la région de cœur doit converger identiquement vers la charge réelle dans cette région ; pour cette raison ce type de pseudopotentiel est dit **à norme conservée**. Cette dernière condition semble essentielle pour obtenir un pseudopotentiel de grande qualité.

Avec le concept de conservation de la norme, la pseudo fonction d'onde est construite de telle sorte qu'elle soit égale à la fonction d'onde et le pseudopotentiel est construit de telle sorte qu'il soit égale au potentiel à l'extérieur du rayon  $r_c$  autour de l'atome. A l'intérieur de  $r_c$  la pseudo-fonction et la fonction d'onde de valence sont différentes mais leurs normes sont conditionnées pour être identiques.

## 2.4.6 Quelques exemples de pseudopotentiel à norme conservée

### 2.4.6.1 Pseudopotentiel de Troullier Marttin

Les pseudo-fonctions d'onde, pour chaque moment orbital  $\ell$  ont la forme suivante dans la région du cœur [12]:

$$R_{\ell}^{ps}(r) = r^{\ell+1} e^{p(r)} \quad r \leq r_c \quad (2-61)$$

$$\text{Où } p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (2-62)$$

Les coefficients  $C_n$  sont déterminés à partir de :

1. La condition de conservation de la norme à l'intérieur de la région de cœur:

$$\int_{r \rightarrow r_c} (R_\ell^{ps}(r))^2 dr = \int_{r \rightarrow r_c} (R_\ell(r))^2 dr \quad (2-63)$$

2. Les conditions de la continuité de la fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées au point  $r_c$

$$\frac{d^n R_\ell^{ps}(r_c)}{dr^n} = \frac{d^n R_\ell(r_c)}{dr^n}, \quad n = 0, \dots, 4 \quad (2-64)$$

- Continuité de la fonction d'onde:

$$R_\ell^{ps}(r_c) = r_c^{\ell+1} e^{p(r_c)} = R_\ell(r_c) \quad (2-65)$$

$$p(r_c) = \ln \frac{R_\ell(r_c)}{r_c^{\ell+1}} \quad (2-66)$$

- Continuité de la première dérivée de la fonction d'onde:

$$\frac{dR_\ell^{ps}(r)}{dr} = (\ell+1)r^\ell e^{p(r)} + r^{\ell+1} e^{p(r)} p'(r) = \frac{\ell+1}{r} R_\ell^{ps}(r) + p'(r) R_\ell^{ps}(r) \quad (2-67)$$

D'où:

$$p'(r_c) = \frac{dR_\ell(r_c)}{dr} \frac{1}{R_\ell^{ps}(r_c)} - \frac{\ell+1}{r_c} \quad (2-68)$$

- Continuité de la seconde dérivée de la fonction d'onde, ce qui revient à écrire:

$$p''(r_c) = 2(V(r_c) - \varepsilon) - 2 \frac{\ell+1}{r_c} p'(r_c) - [p'(r_c)]^2 \quad (2-69)$$

- Continuité de la troisième et quatrième dérivée de la fonction d'onde, qui est assurée par la continuité de la troisième et quatrième dérivé de  $p(r)$ . Par une dérivation directe de l'expression de  $p''(r)$  :

$$p'''(r_c) = 2V'(r_c) + 2\frac{\ell+1}{r_c^2} p'(r_c) - 2\frac{\ell+1}{r_c} p''(r_c) - 2p'(r_c)p''(r_c) \quad (2-70)$$

$$p''''(r_c) = 2V''(r_c) - 4\frac{\ell+1}{r_c^3} p'(r_c) - 2\frac{\ell+1}{r_c^2} p''(r_c) - 2\frac{\ell+1}{r_c} p'''(r_c) - 2[p''(r_c)]^2 - 2p'(r_c)p'''(r_c) \quad (2-71)$$

3. La condition  $V''(0) = 0$  qui se traduit par :

$$c_2^2 + c_4(2\ell + 5) = 0 \quad (2-72)$$

A partir de là, il est possible d'obtenir un pseudopotentiel intermédiaire « écranté », qui agit sur les pseudo-fonctions d'onde, comme le potentiel effectif agit sur les fonctions d'onde de valence. Il suffit pour cela d'inverser l'équation de Schrödinger radiale pour les pseudo-fonctions :

$$V_{sc,\ell}^{ps}(r) = \varepsilon_{n,\ell} - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\Psi_\ell^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [\Psi_\ell^{ps}(r)] \quad (2-73)$$

Enfin, le pseudopotentiel correspondant au moment orbital  $\ell$  est obtenu en soustrayant les contributions dues aux électrons de valence dans le pseudopotentiel écranté :

$$V_\ell^{ps}(r) = V_{sc,\ell}^{ps}(r) - V_H[n^{ps}(r)] - V_{xc}[n^{ps}(r)] \quad (2-74)$$

Où  $n^{ps}(r)$  désigne une pseudo-densité électronique construite à partir des pseudo-fonctions d'ondes.

#### 2.4.6.2 Hartwigzen Geodecker Hutter pseudopotentiel

La partie locale du pseudopotentiel est donnée par [13]:

$$V_{loc}(r) = \frac{-Z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times \left[ C_1 + C_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + C_3\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + C_4\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6 \right] \quad (2-75)$$

$\operatorname{erf}$  est la fonction erreur et  $Z_{ion}$  est la charge ionique du cœur atomique, c.a.d. la charge totale moins la charge de valence.

La contribution non locale au pseudopotentiel est donnée par :

$$V_{\ell}(r, r') = \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} Y_{\ell,m}(r) p_i^{\ell}(r) h_{i,j}^{\ell} p_j^{\ell}(r') Y_{\ell,m}^*(r') \quad (2-76)$$

où  $Y_{\ell,m}$  sont les harmoniques sphériques,  $\ell$  est le moment angulaire, et les projecteurs  $p_i^{\ell}(r)$  sont gaussiens de la forme :

$$p_i^{\ell}(r) = \frac{\sqrt{2} r^{\ell+2(i-1)} \exp\left(-\frac{r^2}{2r_{\ell}^2}\right)}{r_{\ell}^{\ell+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(\ell + \frac{4i-1}{2}\right)}} \quad (2-77)$$

$\Gamma$  représente la fonction Gamma.

Dans cette construction, les paramètres sont trouvés en minimisant la différence entre les valeurs propres et les charges à l'intérieur de la région de cœur pour l'atome et le pseudo-atome. Une caractéristique spéciale de ce pseudopotentiel est qu'il ajuste les paramètres directement à partir des valeurs propres et des charges calculées en faisant intervenir tous les électrons, au lieu de faire un fit analytique ou numérique qui reproduit les pseudo-fonctions qui sont elles mêmes construites à partir de ces derniers.

## 2.5 Energie totale

Dans l'étude physique d'un système, que ce soit d'un point de vue classique ou quantique, l'énergie totale est une grandeur essentielle.

En physique des solides, cette grandeur joue un rôle très important car elle permet, lorsqu'elle est connue, de déduire toutes les propriétés structurales du solide étudié, par exemple le paramètre cristallin, le module de rigidité, les transitions de phase. Mais le calcul de cette grandeur physique est d'une extrême complexité liée au grand nombre d'électrons constituant le solide. Pour résoudre ce problème, plusieurs méthodes approximatives ont été utilisées, mais nous n'en avons étudié qu'une seule: celle qui combine la DFT à la méthode des pseudopotentiels avec une base d'ondes planes (PPW). L'expression de l'énergie totale qui en découle prend une forme très simple quand on utilise le formalisme du réseau réciproque ou de l'espace de Fourier.

### 2.5.1 Reformulation de l'énergie

L'utilisation de pseudopotentiel nécessite la modification des expressions analytiques définies plus haut. Tout d'abord, la partie locale du pseudopotentiel permet de construire, par sommation sur les différents atomes, un premier potentiel [14]:

$$\hat{V}_{ion}^{loc}(r) = \sum_{I=1}^{N_{\alpha}} \hat{V}_{I,ps}^{loc}(r) \quad (2-78)$$

Où  $N_{\alpha}$  est le nombre d'atomes.

Ce potentiel est associé à un terme d'énergie :

$$E_{ion}^{loc} = \int dm(r) \hat{V}_{ion}^{loc}(r) \quad (2-79)$$

qui remplacera l'interaction noyaux-électrons dans le terme  $E_{ext}$ .

La partie non locale est donnée sous la forme suivante :

$$\hat{V}_{NL} = \sum_{I=1}^{N_{\alpha}} \sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} \delta V_{ps}^{\ell}(r) \hat{P}_I \quad (2-80)$$

et donne lieu au terme d'énergie suivant :

$$E_{NL} = \sum_{I=1}^{N_{\alpha}} \sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} \delta V_{ps}^{\ell}(r) \langle \Psi_i | \ell m(I) \rangle \langle \ell m(I) | \Psi_i \rangle \quad (2-81)$$

Qui pourra, de par sa forme, être regroupé avec le terme d'énergie cinétique.

A partir de là, l'énergie totale du système donnée par (2-44) peut être reformulée pour tenir compte de l'utilisation de pseudopotentiels :

$$E_{tot}^{KS} = \sum_i \langle \Psi_i | -\frac{\Delta}{2} + \hat{V}_{NL} | \Psi_i \rangle + E_H + E_{ext} + E_{xc} \quad (2-82)$$

Où le terme  $E_{ext}$  contient maintenant la partie locale  $E_{ion}^{loc}$  à travers :

$$E_{ext} = E_{ion}^{loc} + \sum_{I < J} \frac{Z_I^* Z_J^*}{|R_I - R_J|} \quad (2-83)$$

Les  $Z_I^*$  et  $Z_J^*$  désignent ici la charge totale des ions, qui est celle des noyaux, à laquelle on a retranché la charge des électrons de cœur.

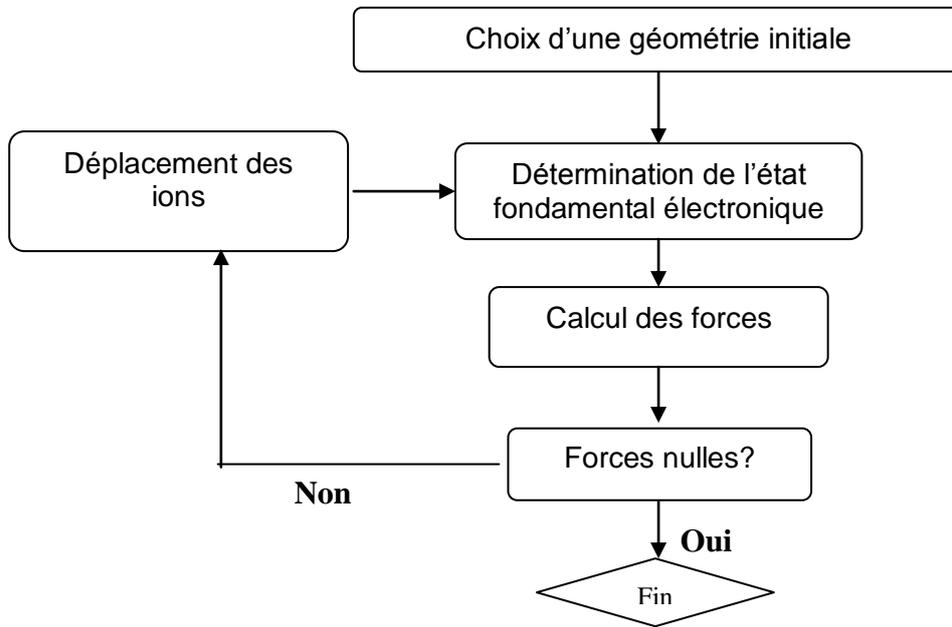
Au niveau des équations de KOHN-SHAM, le changement se traduit par une reformulation du potentiel effectif et l'ajout du potentiel non-local:

$$\left[ -\frac{\Delta}{2} + \hat{V}_{NL} + \hat{V}_H(r) + \hat{V}_{ion}^{loc} + \hat{V}_{xc}(r) \right] | \Psi_i \rangle = \varepsilon_i | \Psi_i \rangle \quad (2-84)$$

$i = 1, 2, \dots, N_e$ ,  $N_e$  est le nombre d'électrons.

### 2.5.2 Détermination des géométries d'équilibre

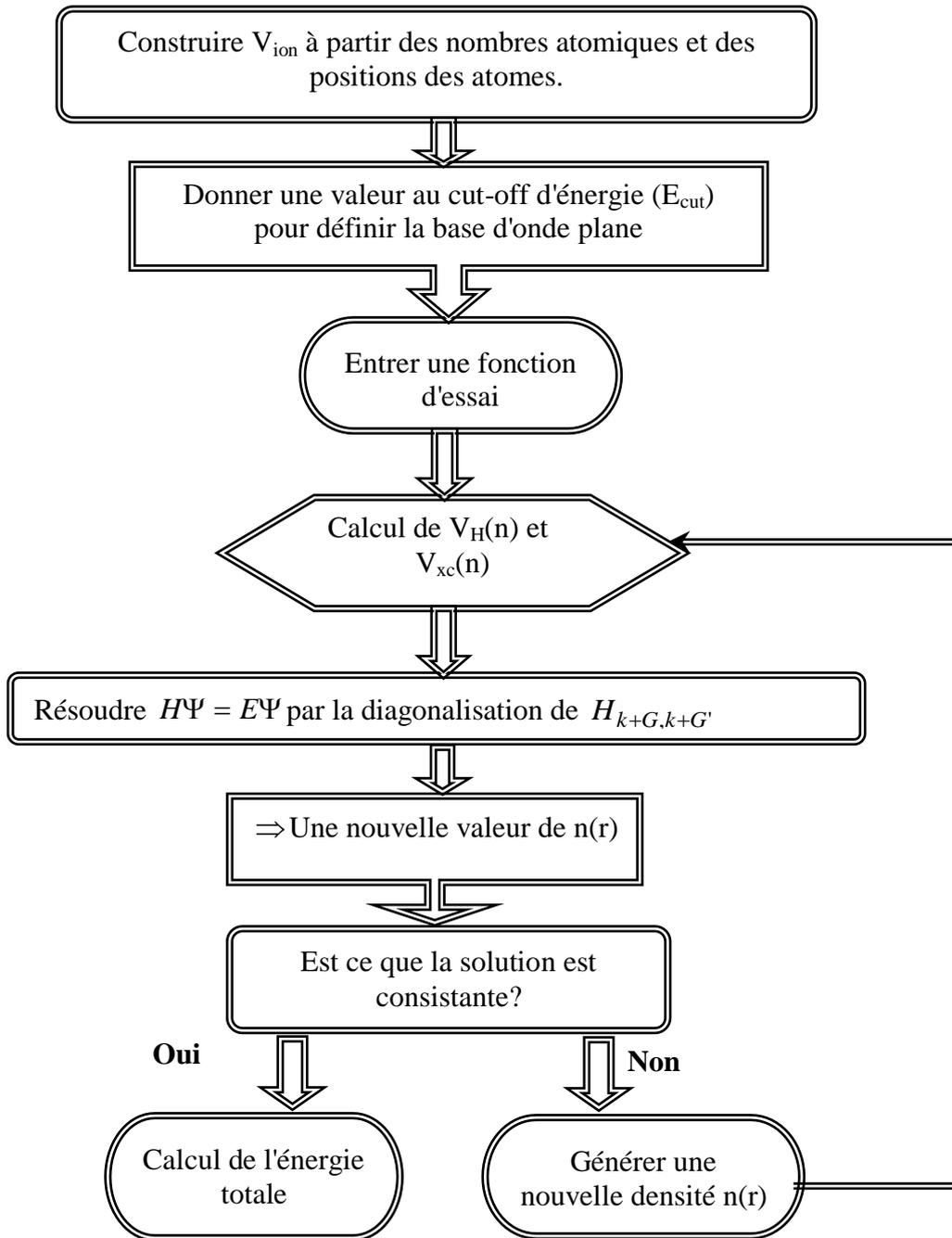
Les équations de KOHN-SHAM permettent de déterminer l'état fondamental électronique d'un système pour un ensemble de positions atomiques données. De là, il est possible de calculer les forces s'exerçant sur les atomes, de les déplacer, puis de recalculer l'état fondamental électronique pour les nouvelles positions. En continuant jusqu'à l'annulation des forces, on détermine ainsi le minimum absolu de l'énergie totale du système, qui correspond à sa géométrie d'équilibre (figure 2.2).



**Fig. 2.2.** Schéma de principe pour la détermination de l'état fondamental géométrique d'un système.

### 2.5.3. Détermination de l'état fondamental électronique par diagonalisation de l'hamiltonien

Pour connaître les propriétés de l'état fondamental d'un système, il faut déterminer les orbitales de *KOHN-SHAM* qui minimisent l'énergie totale, en tirant parti du fait que cette énergie ne présente qu'un seul minimum. Une des méthodes consiste, à partir d'un jeu de fonctions d'onde initiales, à construire la densité électronique et l'hamiltonien de *KOHN-SHAM* correspondant, puis à diagonaliser cet hamiltonien afin d'obtenir ses états propres. Ceux-ci serviront à construire une nouvelle densité puis un nouveau hamiltonien et ainsi de suite, jusqu'à l'auto cohérence (figure 2-3).



**Fig. 2.3.** Organigramme représentant le principe de la résolution des équations de Kohn-Sham par diagonalisation de la matrice hamiltonien.

## 2.6 Intégration sur la zone de Brillouin par la méthode des points spéciaux $\mathbf{k}$

Dans l'étude des solides, on est très souvent amené à calculer une moyenne d'une fonction périodique de  $\vec{k}$  (vecteur d'onde) sur la zone de Brillouin (ZB). De tels calculs sont souvent longs et compliqués puisqu'en principe ils demandent la connaissance des valeurs de la fonction en tout point de la ZB et à cause du nombre infini d'électrons, un nombre infini de points  $\mathbf{k}$  sont présents dans cette zone. En pratique, la connaissance des valeurs des fonctions d'un ensemble réduit de points  $\mathbf{k}$  dans la ZB est suffisante pour obtenir la valeur moyenne de ces fonctions à travers la ZB. Pour obtenir une grande exactitude dans les calculs, il est nécessaire en générale de connaître les valeurs de la fonction d'un ensemble de points suffisamment large.

Dans ce qui suit, on se propose de présenter le chemin systématique de choix d'un ensemble de points  $\vec{k}$  dans la ZB, qui rend le calcul des moyennes des fonctions périodiques à travers la ZB non seulement simple et possible, mais aussi très exacte. Comme exemple, on va voir la méthode proposée par CHADI et COHEN [15] en 1973 et celle proposée par MONKHORST et PACK [16] en 1976. Avant ces deux derniers (C.C.) et (M.P.), en 1972 BALEDEREXHI [17] a obtenu pour le cristal cubique un point  $\mathbf{k}_0$  qui a donné de bons résultats dans le calcul de la moyenne de la densité de charge électronique et de l'énergie pour certains cristaux avec la structure zinc blende et diamant.

Nous présenterons d'abord la théorie de cette technique puis nous indiquerons les deux méthodes de génération des points spéciaux  $\mathbf{k}$ .

### 2.6.1 Théorie générale

On considère une fonction lentement variable et périodique dans l'espace réciproque. Soit  $g(\mathbf{k})$  une telle fonction, on peut la développer en série de Fourier :

$$g(\vec{k}) = f_0 + \sum_{m=1}^{\infty} g_m \exp(i\vec{k}\vec{R}_m) \quad (2-84)$$

où  $\vec{R}_m = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3$  désigne les translations du réseau direct.

A partir de  $g(\mathbf{k})$ , on peut construire la fonction  $f(k)$  qui a la symétrie complète du réseau :

$$f(\vec{k}) = \frac{1}{n_T} \sum_i g(T_i \vec{k}) \quad (2-85)$$

où les  $T_i$  sont les  $n_T$  opérations du groupe ponctuel de ce réseau.

On peut donc exprimer  $f(\vec{k})$  comme suit :

$$f(\vec{k}) = f_0 + \sum_{m=1}^{\infty} f_m A_m(\vec{k}) \quad (2-86)$$

Où

$$A_m(\vec{k}) = \sum_{\|\vec{R}\|=C_m} \exp(i\vec{k}\vec{R}) \quad ; m=1,2,\dots \quad (2-87)$$

La somme dans l'équation (2-87) se fait sur les vecteurs du réseau directe  $\vec{R}$  équivalents, reliés les uns aux autres par les opérations de symétries T.

L'équation (2-87) associe chaque  $A_m(\vec{k})$  à une couche particulière de vecteurs de réseau. La sommation dans (2-87) se fait donc sur différentes couches de plus en plus grandes.

Les fonctions réelles  $A_m(\vec{k})$  satisfont les relations suivantes :

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} A_m(\vec{k}) d^3\vec{k} = 0 \quad ; m=1,2,\dots \quad (2-88)$$

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} A_m(\vec{k}) A_n(\vec{k}) d^3\vec{k} = N_n \delta_{mn} \quad (2-89)$$

$$A_m(\vec{k} + \vec{G}) = A_m(\vec{k}) \quad (2-90)$$

$$A_m(T\vec{k}) = A_m(\vec{k}) \quad (2-91)$$

Dans ces expressions  $\Omega$  est le volume de la maille élémentaire,  $N_n$  est le nombre de vecteurs du réseau dans la couche  $n$ ,  $\vec{G}$  est le vecteur du réseau réciproque ;  $T$  est un élément du groupe ponctuel du réseau.

Par la valeur moyenne  $\bar{f}$  de  $f$  sur la zone de Brillouin on désigne :

$$\bar{f} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} f(\vec{k}) d^3\vec{k} \quad (2-92)$$

Portons l'équation (2-86) dans (2-92). Compte tenu de (2-88), on obtient :

$$\bar{f} = f_0 \quad (2-93)$$

La moyenne de  $g(\vec{k})$  est clairement égale aussi à  $f_0$ .

La valeur exacte de l'intégrale (2-92) pourra être immédiatement obtenue s'il y a un point

$k_0$  qui satisfait :

$$A_m(\vec{k}_0) = 0 \quad m=1,2,\dots,n ; \text{ pour } n=\infty \quad (2-94)$$

$$\Rightarrow f = f_0 = f(k_0) \quad (2-95)$$

un tel point  $k_0$  qui satisfait  $\sum_{m=1}^{\infty} f_m A_m(\vec{k}_0) = 0$  n'existe pas. Cependant les coefficients  $f_m$  décroissent en grandeur quand  $m$  devient grand, donc l'équation (2-94) peut être satisfaite pour une valeur finie de  $m$ .

On appelle points spéciaux, les  $N$  points  $\vec{k}_i$  de la zone de Brillouin irréductible qui sont tels que :

$$\sum_{i=1}^N \alpha_i A_m(\vec{k}_i) = 0 \quad m=1,2,\dots,n \quad (2-96)$$

où les  $\alpha_i$  sont les facteurs de pondération des points  $\vec{k}_i$ , pris de telle façon que :

$$\sum_{i=1}^N \alpha_i = 1 \quad (2-97)$$

$N$  est le nombre de points spéciaux  $\vec{k}_i$ .

Multipliant l'équation (2-86) par  $\alpha_i$  et en sommant sur  $i$  et compte tenu de (2.96) :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \alpha_i f(\vec{k}_i) &= \sum_{i=1}^N \alpha_i f_0 + \sum_{m=1}^n \sum_{i=1}^N \alpha_i f_m A_m(k_i) \\ &+ \sum_{m=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^N \alpha_i f_m \vec{A}_m(\vec{k}_i) \end{aligned} \quad (2.98)$$

$$\Rightarrow f_0 = \sum_{i=1}^N \alpha_i f(k_i) - \sum_{m=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^N \alpha_i f_m A_m(\vec{k}_i) \quad (2.99)$$

En utilisant la propriété des coefficients  $f_m$  qui décroît en grandeur quand  $m$  devient grand et en faisant  $n$  très grand dans (2-99), on obtient avec une bonne approximation:

$$f_0 = \sum_{i=1}^N \alpha_i f(\vec{k}_i) \quad (2-100)$$

Cette équation présente une manière simple pour calculer la moyenne d'une fonction périodique  $f(\vec{k})$  sur la zone de Brillouin. Ce dont on a besoin est la valeur de  $f(\vec{k})$  pour un certain nombre de points  $\mathbf{k}$  satisfaisants l'équation (2-97) et qui son appelés point spéciaux.

Il ressort de (2-100) que les valeurs de  $f(\vec{k})$  pour un certain nombre de points  $\mathbf{k}$  suffisent pour déterminer la valeur moyenne. Cela est possible bien sûr, quand les  $N$  paires  $(\vec{k}_i, \alpha_i)$  sont déterminées. Ceci est l'objet des méthodes de génération de points  $\mathbf{k}$  qu'on va voir ci dessous.

## 2.6.2 Génération de points spéciaux

Nous présenterons deux techniques de détermination des points spéciaux pour  $n$  aussi grand qu'on le désire.

### A. Méthode de CHADI et COHEN :

Dans cette méthode CHADI et COHEN [15] montrent que si l'équation :

$$A_m(\vec{k}) = \sum_{\|R\|=C_m} \exp(i\vec{k}\vec{R}) = 0 \quad (2-101)$$

est satisfaite par  $\vec{k}_1$  pour  $m=m_1$  et par  $\vec{k}_2$  pour  $m=m_2$ , alors l'ensemble de  $n_T$  points obtenus à partir de la relation :

$$\vec{k}_i = \vec{k}_1 + T_i \vec{k}_2 \quad (2-102)$$

satisfait aussi, pour  $m=m_1$  et pour  $m=m_2$ , l'équation :

$$\sum_{i=1}^{n_T} \alpha_i A_m(\vec{k}_i) = 0 \quad (2-103)$$

$$\text{avec } \alpha_i = \frac{1}{n_T} = \text{cste}$$

En d'autres termes, les points  $\vec{k}_i$  générés à partir de  $\vec{k}_1$  et  $\vec{k}_2$  donnés par la relation  $\vec{k}_i = \vec{k}_1 + T_i \vec{k}_2$  satisfont la condition imposée sur les points spéciaux. Ces points  $\vec{k}_i$  ainsi obtenus peuvent être utilisés à leur tour pour en générer d'autres qui satisferont (2-97). Les facteurs de pondération  $\alpha_i$  de chaque point  $\vec{k}_i$  sont facilement déterminés. Si  $n_i$  est le nombre de différents vecteurs d'onde non équivalents obtenus quand  $\vec{k}_i$  est imposé aux éléments de symétrie du groupe ponctuel considéré, alors  $\alpha_i$  est obtenu à partir de l'expression suivante:

$$\alpha_i = n_i / \sum_j n_j \quad (2-104)$$

**B. La méthode de MONKHORST et PACK:**

La méthode proposée par MONKHORST et PACK [16] est beaucoup plus simple que la précédente.

Pour construire une série de points spéciaux dans la zone de Brillouin, on doit définir un ensemble régulier de points  $\mathbf{k}$  dans la zone de Brillouin en utilisant la relation:

$$\vec{k}_{prs} = u_p \vec{b}_1 + u_r \vec{b}_2 + u_s \vec{b}_3 \quad (2-105)$$

avec  $u_p = \frac{2p - q - 1}{2q}, p = 1, 2, \dots, q$  (2-106)

$q$  est un entier qui va par la suite déterminer le nombre de points spéciaux  $\mathbf{k}$ .

Les  $b_i, i = 1, 2, 3$  sont les vecteurs primitifs du réseau réciproque et  $u_r$  et  $u_s$  ont la même définition que  $u_p$ .

La relation (2-105) va nous permettre de sélectionner  $q^3$  points  $\mathbf{k}$  uniformément répartis dans la zone de Brillouin. Ces  $q^3$  points ainsi obtenus sont ensuite divisés en un certain nombre de groupes. Chaque groupe contient un nombre bien déterminé de points  $\mathbf{k}$  reliés par les opérations de symétrie du groupe ponctuel considéré. Un seul point  $k_j$  représentatif est choisi de chaque groupe pour contribuer dans le calcul des valeurs moyennes à travers la zone de Brillouin. On associe à chaque point  $k_j$  un facteur de pondération qui traduit le poids avec lequel le groupe qui est représenté par ce point  $k_j$  entre dans le calcul.

Le poids  $\alpha_j$  (facteur de pondération) de  $k_j$  est égal au nombre de points  $\mathbf{k}$  dans le groupe de  $k_j$  divisés par le nombre total de points  $\mathbf{k}$  dans la zone de Brillouin. Il est toujours donné par la même relation (2-104) utilisée dans la méthode de CHADI et COHEN.

Par exemple dans l'équation (2-106), le choix de  $q = 4$  donne 64 points qui peuvent être divisés en dix groupes de points  $\mathbf{k}$ , de chaque groupe un seul point est choisi pour contribuer dans le calcul des moyennes dans la Z.B, donc avec  $q = 4$  on trouve 10 points spéciaux. Avec  $q=6$  on va obtenir 28 points spéciaux, et ainsi on peut générer le nombre de points désiré.

## 2.7. Les propriétés élastiques

La théorie de l'élasticité traite le comportement des substances qui ont la propriété de reprendre leurs dimensions et leurs formes lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimées.

### 2.7.1. Le tenseur de déformation

Sous l'action de forces extérieures, les corps solides se déforment [26]. Ils changent de forme et de volume. Les déformations d'un objet sont mesurées généralement à partir d'une position initiale, qui est la position au repos de l'objet pour laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet. Les éléments du tenseur des déformations  $\boldsymbol{\varepsilon}$  sont définis d'une façon générale par la relation suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (2-107)$$

avec  $(x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z)$

Le tenseur de déformation symétrique s'écrit :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (2-108)$$

Les éléments diagonaux de ce tenseur définissent les déformations d'élongation, et expriment un changement de longueur dans les directions x, y ou z alors que les déformations notées  $\varepsilon_{xy}, \varepsilon_{xz}, \varepsilon_{yz}$  représentent les variations d'angles entre les axes Ox, Oy et Oz. Les composantes de la déformation sont des rapports de longueurs et par conséquent ils n'ont donc pas de dimension.

L'allongement relatif  $\left( \frac{\delta l}{l} \right)$  mesuré dans une direction quelconque indiquée par le vecteur

unitaire  $\vec{d} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$  est donné par le calcul ci-dessous :

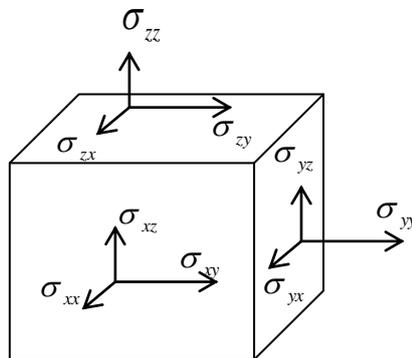
$$\left( \frac{\delta l}{l} \right)_{(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{pmatrix} \quad (2-109)$$

### 2.7.2. Le tenseur des contraintes

La contrainte est par définition, la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide. Le tenseur des contraintes, noté  $\sigma$ , est également représenté par une matrice  $3 \times 3$  symétrique, comme le tenseur des déformations.

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (2-110)$$

Dans cette notation, le premier indice ( $i$ ) indique la direction de la force et le deuxième indice ( $j$ ) indique la normale à la facette sur laquelle s'applique la force (voir figure 2.4, ci-dessous).



**Fig. 2.4.** *les composantes du tenseur des contraintes.*

Les composantes  $\sigma_{ii}$  sont appelées contraintes normales, car elles agissent perpendiculairement à une facette de normale  $Ox$ ,  $Oy$  ou  $Oz$ . Les éléments  $\sigma_{ij}$  avec  $i \neq j$  sont les contraintes tangentielles puisque elles agissent dans le plan de la surface.

Les composantes de la contrainte ont la dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume.

### 2.7.3. La loi de Hooke

Si l'on reste en dessous de la limite élastique, les déformations subies par un cristal sont réversibles. De plus, pour de faibles déformations, on constate que la déformation est proportionnelle aux contraintes appliquées. Cela implique que le tenseur des déformations

d'un cristal peut être reliés au tenseur des contraintes par une loi linéaire (*loi de Hooke*). On définit ainsi un tenseur de rang 4,  $C$  de composantes  $C_{ijkl}$  où  $i, j, k$  et  $l$  varient de 1 à 3 tel que:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (2-111)$$

Les symétries des tenseurs de contraintes et de déformations font que ce tenseur de rang 4  $C_{ijkl}$  se ramène généralement à une matrice 6x6  $C_{\alpha\beta}$  (en *notation de Voigt* [28]):

Notation tensorielle	xx	yy	zz	yz	xz	xy
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

Le tenseur des contraintes devient un vecteur  $\sigma_{\alpha}$  tel que:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \rightarrow \sigma_{\alpha} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} = \sigma_1 \\ \sigma_{yy} = \sigma_2 \\ \sigma_{zz} = \sigma_3 \\ \sigma_{yz} = \sigma_4 \\ \sigma_{xz} = \sigma_5 \\ \sigma_{xy} = \sigma_6 \end{bmatrix}; \quad \alpha = 1, 2, \dots, 6 \quad (2-112)$$

Le tenseur des déformations devient un vecteur  $\varepsilon_{\beta}$  tel que

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \rightarrow \varepsilon_{\beta} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} = e_1 \\ \varepsilon_{yy} = e_2 \\ \varepsilon_{zz} = e_3 \\ 2\varepsilon_{yz} = e_4 \\ 2\varepsilon_{xz} = e_5 \\ 2\varepsilon_{xy} = e_6 \end{bmatrix}; \quad \beta = 1, 2, \dots, 6 \quad (2-113)$$

La loi de Hooke s'exprime alors :

$$\sigma_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^6 C_{\alpha\beta} \varepsilon_{\beta} \quad (2-114)$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{bmatrix} \quad (2-115)$$

Les  $C_{\alpha\beta}$  représentent les composantes du tenseur des constantes élastiques qui est réduit maintenant à une matrice  $6 \times 6$ , possédant 36 coefficients. Des considérations sur le travail et l'énergie permettent de ramener ce nombre à 21 (cette matrice de  $6 \times 6$  éléments est symétrique):

La symétrie du cristal diminue encore le nombre de paramètres indépendants. Par exemple, pour les matériaux de symétrie cubique, il n'y a que trois éléments indépendants non nul:  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . La matrice  $C$  s'écrit dans ce cas:

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (2-116)$$

#### 2.7.4. Densité d'énergie élastique et constantes élastiques :

Quand il y a une force  $F$  proportionnelle au déplacement  $x$  (par exemple  $F = kx$ ), le travail nécessaire à un déplacement  $x$  est  $kx^2/2$ . Donc la densité d'énergie élastique  $U$  dans les cas où la loi de Hooke s'applique est une fonction quadratique des déformations :

$$U = \frac{1}{2} C_{\alpha\beta} e_\alpha e_\beta \quad (2-117)$$

Dans le cas particulier d'un cristal de symétrie cubique, la densité d'énergie élastique est donnée par :

$$U = \frac{1}{2} C_{11} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{1}{2} C_{44} (e_{yz}^2 + e_{zx}^2 + e_{xy}^2) + \frac{1}{2} C_{12} (e_{yy} e_{zz} + e_{zz} e_{xx} + e_{xx} e_{yy}) \quad (2-118)$$

Les constantes élastiques d'ordre élevée donne une mesure efficace de plusieurs aspects anharmonique du matériau. En particulier, les constantes élastiques d'ordre 3 sont utiles pour le calcul de plusieurs propriétés mécaniques et thermiques reliées à la nature anharmonique de l'énergie potentiel du réseau cristallin. Aussi elles donnent des informations sur la nature des propriétés cohésive et des forces inter-atomiques, c'est pourquoi ces constantes ont reçu une attention particulière.

Dans cette partie les constantes élastiques du 2<sup>ème</sup> et du 3<sup>ème</sup> ordre sont calculées à partir de la variation de la densité d'énergie après l'application d'une déformation, selon la relation :

$$\Delta E = \frac{1}{2} C_{\alpha\beta} e_{\alpha} e_{\beta} + \frac{1}{6} C_{\alpha\beta\gamma} e_{\alpha} e_{\beta} e_{\gamma} + \dots \quad (2-119)$$

Où  $C_{\alpha\beta\gamma}$  est la matrice des constantes élastiques du 3<sup>ème</sup> ordre, pour le système cubique la symétrie impose six constantes  $C_{\alpha\beta\gamma}$  indépendantes ( $C_{111}, C_{112}, C_{123}, C_{144}, C_{166}, C_{456}$ ). Ces constantes sont calculées en utilisant 6 déformations notées de I à IV:

I ( $e_1 = e_2 = e_3, e_4 = e_5 = e_6 = 0$ )	II ( $e_1 = e_2, e_3 = e_4 = e_5 = e_6 = 0$ )	III ( $e_1 = e_2 = -e_3, e_4 = e_5 = e_6 = 0$ )
IV ( $e_1 = e_2 = e_3 = e_4 = e_5 = e_6$ )	V ( $e_1 = e_2 = e_3 = 0, e_4 = e_5 = e_6$ )	VI ( $e_1 = e_4, e_2 = e_3 = e_5 = e_6 = 0$ )

Ajoutant l'indice D pour noter les différentes déformations utilisées on trouve les relations suivantes :

$$\Delta E_D = \frac{1}{2} k_D e_1^2 + \frac{1}{6} g_D e_1^3 \quad (2-120)$$

Où:

$$k_I = 3C_{11} + 6C_{12} \quad (2-121)$$

$$k_{II} = 2C_{11} + 2C_{12} \quad (2-122)$$

$$k_{III} = 3C_{11} - 2C_{12} \quad (2-123)$$

$$k_{IV} = 3C_{11} + 6C_{12} + 3C_{44} \quad (2-124)$$

$$k_V = 3C_{44} \quad (2-125)$$

$$k_{VI} = C_{11} + C_{44} \quad (2-126)$$

$$g_I = 3C_{111} + 18C_{112} + 6C_{123} \quad (2-127)$$

$$g_{II} = 2C_{111} + 6C_{112} \quad (2-128)$$

$$g_{III} = C_{111} + 6C_{112} - 6C_{123} \quad (2-129)$$

$$g_{IV} = 3C_{111} + 18C_{112} + 6C_{123} + 9C_{144} + 18C_{166} + 6C_{456} \quad (2-130)$$

$$g_V = 6C_{456} \quad (2-131)$$

$$g_{VI} = C_{111} + 3C_{144} \quad (2-132)$$

$k_i, g_i (i = I, II, \dots, VI)$  sont les constantes de force du 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> ordre, respectivement.

### 2.7.5. Application au diamant et validation du protocole de calcul

Afin de valider la démarche des calculs présentés plus haut, nous avons appliqué notre procédure de calcul au diamant. L'intérêt étant qu'il existe de nombreuses données tant expérimentales que théoriques dans la littérature pour les comparer à nos résultats numériques. Les résultats de nos calculs sont reportés ci-dessous dans le tableau 2.1 et comparés à différentes valeurs de la littérature.

Nous trouvons un très bon accord avec les résultats de la littérature pour les constantes de forces  $k_i$  ou  $g_i$  qui nous autorise ultérieurement à utiliser cette démarche pour le carbure de silicium cubique  $\beta$ -SiC. Ce même protocole de calculs des propriétés élastiques sera appliqué dans le cas du  $\beta$ -SiC dont les résultats se trouvent à la fin du chapitre 4.

**Tableau 2.1** Constantes de forces du second et du troisième ordre (GPa) pour le diamant.

<sup>a</sup> Calculs avec les équations Eqs. (2-121)-(2-126) et les  $C_{ij}$  mesurées dans la ref. [18] ( $C_{11} = 1079$  GPa,  $C_{12} = 124$  GPa et  $C_{44} = 578$  GPa).

<sup>b</sup> Calculs avec les équations (2-121)-(2-126) et les  $C_{ij}$  de la ref. [19]

<sup>c</sup> Calculs avec les équations Eqs. (2-121)-(2-126) et les  $C_{ij}$  de la ref [20]

<sup>d</sup> Calculs avec les équations Eqs. (2-127)-(2-132) et les  $C_{ijk}$  de la ref. [19]

	Nos calculs	Expériences	ref. [19]	ref. [20]
K <sub>I</sub>	4052	3993 <sup>a</sup>	3912 <sup>b</sup>	3897 <sup>c</sup>
K <sub>II</sub>	2418	2412 <sup>a</sup>	2354 <sup>b</sup>	2342 <sup>c</sup>
K <sub>III</sub>	2975	2993 <sup>a</sup>	2896 <sup>b</sup>	2873 <sup>c</sup>
K <sub>IV</sub>	5763	5730 <sup>a</sup>	5562 <sup>b</sup>	5499 <sup>c</sup>
K <sub>V</sub>	1740	1737 <sup>a</sup>	1650 <sup>b</sup>	1602 <sup>c</sup>
K <sub>VI</sub>	1648.24	1660 <sup>a</sup>	1600 <sup>b</sup>	1577 <sup>c</sup>
g <sub>I</sub>	-32982		-33300 <sup>d</sup>	-54309
g <sub>II</sub>	-14905		-17400 <sup>d</sup>	
g <sub>III</sub>	-12016		-11100 <sup>d</sup>	
g <sub>IV</sub>	-86882		-87900 <sup>d</sup>	
g <sub>V</sub>	-6201		-7800 <sup>d</sup>	
g <sub>VI</sub>	-3579		-6300 <sup>d</sup>	

## 2.8 Les propriétés photoélastiques

### 2.8.1. La permittivité d'un solide

Les propriétés optiques fournissent des informations utiles et pertinentes qui peuvent être corrélées aux propriétés structurales d'un matériau. Nous nous sommes intéressés à la détermination des indices de réfraction et des permittivités diélectriques car ce sont aussi des paramètres importants pour les conceptions dans les applications en optique.

L'indice de réfraction complexe est donné par la relation :

$$n = n(\omega) + ik(\omega) = \sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} \quad (2-133)$$

Où  $n(\omega)$  représente la partie réelle de l'indice de réfraction et  $k(\omega)$  le coefficient d'extinction ou le coefficient d'atténuation.  $n(\omega)$  et  $k(\omega)$  peuvent être évalués par la partie réelle et par la partie imaginaire de la fonction diélectrique,  $\varepsilon(\omega)$ , en utilisant les relations suivantes :

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right\}^{1/2} \quad (2-134)$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right\}^{1/2} \quad (2-135)$$

Où la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont calculées à partir des relations [21] et [22]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{8}{2\pi\omega^2} \sum |P_{n\dot{n}}(k)|^2 \frac{dS_k}{\nabla\omega_{n\dot{n}}(k)} \quad (2-136)$$

$$\varepsilon_1(\dot{\omega}) = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\dot{\omega} \varepsilon_2(\dot{\omega})}{\dot{\omega}^2 - \omega^2} d\dot{\omega} \quad (2-137)$$

$P_{n\dot{n}}(k)$  est la matrice des dipôles entre les états initial et final,  $S_k$  est une surface d'énergie avec une valeur constante,  $\omega_{n\dot{n}}(k)$  est la différence d'énergie entre deux états et  $P$  représente la partie principale de l'intégrale.

## 2.8.2. Le tenseur des constantes photoélastiques

Quand une déformation est appliquée à un cristal, il y a une variation de l'indice de réfraction due à la modification de la permittivité du milieu (constante diélectrique). Le tenseur photoélastique relie le changement de l'inverse de la constante diélectrique et la déformation appliquée. Il est donné par la relation :

$$\delta(\varepsilon^{-1})_{ij} = P_{ijkl}\mu_{kl} \approx \frac{1}{\varepsilon_b^2} \delta\varepsilon_{ij} \quad (2-138)$$

$P_{ijkl}$  est le tenseur des constantes photo-élastiques (qui dépend implicitement de la longueur d'onde du rayonnement),  $\mu_{kl}$  le tenseur des déformations et  $\varepsilon_b$  la constante diélectrique du matériau en absence de déformation.

Si on adopte la contraction usuelle des indices  $ij$  ( $11 \rightarrow 1$  ;  $22 \rightarrow 2$  ;  $33 \rightarrow 3$  ;  $23,32 \rightarrow 4$  ;  $13,31 \rightarrow 5$  ;  $12,21 \rightarrow 6$ ), le tenseur  $P_{ijkl}$  se réduit à une matrice symétrique avec 3 éléments non nuls pour un matériau de symétrie cubique  $P_{11}$ ,  $P_{12}$  et  $P_{44}$ .

$$P = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{12} & 0 & 0 & 0 \\ P_{12} & P_{11} & P_{12} & 0 & 0 & 0 \\ P_{12} & P_{12} & P_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & P_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & P_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & P_{44} \end{pmatrix} \quad (2-139)$$

Ces constantes peuvent être déterminées individuellement ou sous forme de combinaisons linéaires en appliquant différentes déformations à la maille cristalline.

- i. Pour une iso-déformation correspondant à une pression hydrostatique qui s'écrit sous

forme de vecteur  $\left(\frac{\delta a}{a_0}, \frac{\delta a}{a_0}, \frac{\delta a}{a_0}, 0, 0, 0\right)^T$  on trouve :

$$\frac{-\delta\varepsilon_{ij}}{(\varepsilon_b^2)} = \left(\frac{\delta a}{a_0}\right) \begin{pmatrix} P_{11} + 2P_{12} & 0 & 0 \\ 0 & P_{11} + 2P_{12} & 0 \\ 0 & 0 & P_{11} + 2P_{12} \end{pmatrix} \quad (2-140)$$

où  $a_0$  est le paramètre de maille à l'équilibre (non déformée).

- ii. Pour une déformation uniaxiale selon la direction  $[001]$  qui s'écrit sous forme de

vecteur  $\left(0, 0, \frac{\delta a}{a_0}, 0, 0, 0\right)^T$  :

$$\frac{-\delta\varepsilon_{ij}}{(\varepsilon_b^2)} = \left(\frac{\delta a}{a_0}\right) \begin{pmatrix} P_{12} & 0 & 0 \\ 0 & P_{12} & 0 \\ 0 & 0 & P_{11} \end{pmatrix} \quad (2-141)$$

iii. Pour une déformation  $\left(\frac{\delta l}{l}\right)$  le long de la direction [111] qui s'écrit sous forme de vecteur  $\frac{1}{3}\frac{\delta l}{l}(1,1,1,2,2,2)^T$  :

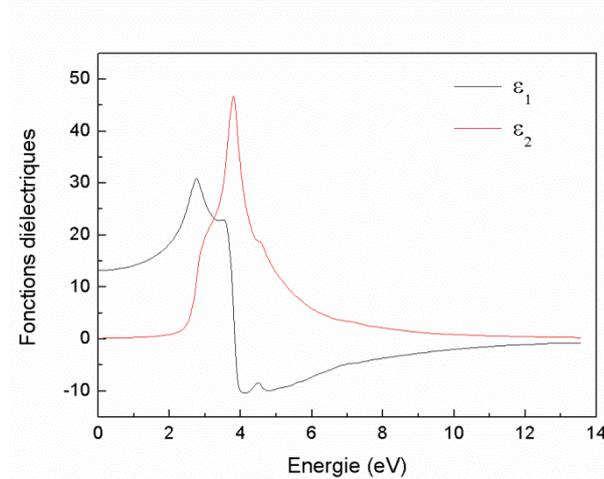
$$\frac{-\delta\varepsilon_{ij}}{(\varepsilon_b^2)} = \frac{1}{3}\left(\frac{\delta l}{l}\right) \begin{pmatrix} P_{11} + 2P_{12} & 2P_{44} & 2P_{44} \\ 2P_{44} & P_{11} + 2P_{12} & 2P_{44} \\ 2P_{44} & 2P_{44} & P_{11} + 2P_{12} \end{pmatrix} \quad (2-142)$$

Ces trois déformation sont suffisantes pour déterminer  $P_{11}$  ,  $P_{12}$  ,  $P_{44}$  et redondantes pour vérifier la consistance des résultats .

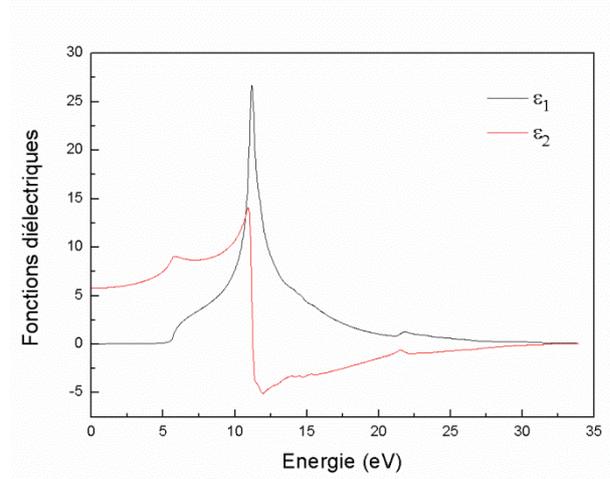
### 2.8.3. Application au silicium Si et au diamant C

Nous avons considéré pour les calculs le paramètre de maille expérimental du diamant  $a_0 = 0,3566$  nm (selon la thèse de Housnome [23]), et pour le silicium  $a_0 = 0,5429$  nm (selon Levine *et al.* [24]). Le nombre de points  $\mathbf{k}$  est  $30 \times 30 \times 30$ .

Le résultat du calcul de la permittivité avec le paramètre de maille expérimental, dans la gamme d'énergie (0-35 eV), est représenté sur les figures ci-dessous pour le silicium (à gauche) et le diamant (à droite).

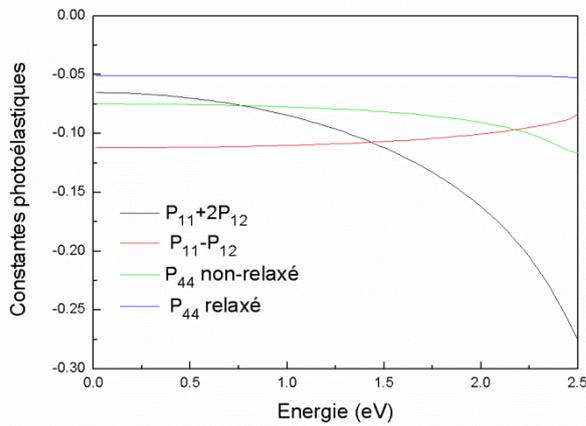


**Fig 2.5.** Calculs de la partie réelle  $\varepsilon_1$  et imaginaire  $\varepsilon_2$  de la permittivité du silicium.

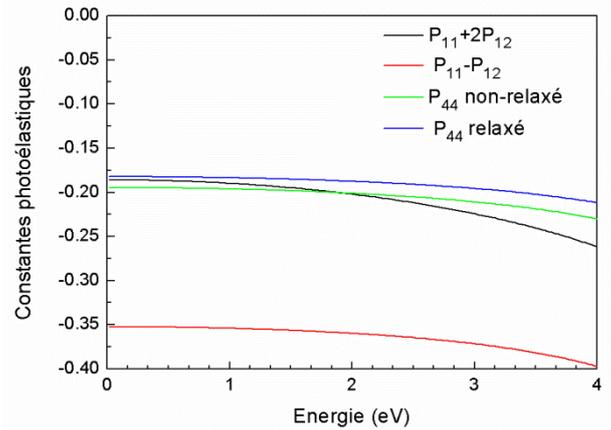


**Fig 2.6.** Calculs de la partie réelle  $\varepsilon_1$  et imaginaire  $\varepsilon_2$  de la permittivité du diamant.

Les constantes ( $P_{11}+2*P_{12}$ ,  $P_{11}-2*P_{12}$  et  $P_{44}$ ) sont calculées pour différentes valeurs de la déformation hydrostatique, uniaxiale ou de cisaillement (de 0.2 à 0.5%).



**Fig 2.7.** Calculs des  $P_{ij}$  pour le silicium avec une déformation de 0.4%.



**Fig 2.8.** Calculs des  $P_{ij}$  pour le diamant avec une déformation de 0.4%.

Dans le cas de  $P_{44}$ , il faut distinguer la situation entre la maille relaxée ou non relaxée après la déformation en cisaillement de la maille dans la direction  $[111]$ . Effectivement, dans cette direction la distance entre les deux atomes de Si ou de C n'est pas imposée par des considérations de symétrie mais par la minimisation des forces qui agissent sur ces atomes. C'est le programme de minimisation des forces « MINI » dans Wien qui permet de déterminer les positions relaxées des atomes. Ces positions relaxées sont comparées à celles que nous avons obtenues avec ABINIT. Un résumé des positions calculées par les deux codes est donné dans le tableau ci-dessous, pour comparaison.

**Tableau 2.1:** Position (*en coordonnées réduites  $xa_0$* ) des atomes dans la direction  $[111]$  après déformation de 0,4%, et après relaxation (minimisation des forces). Comparaison des résultats entre WIEN2K et ABINIT.

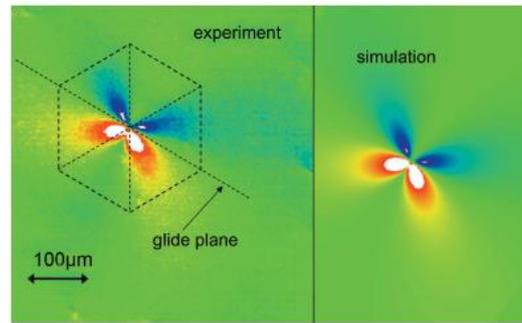
Position après déformation (non relaxée)		Position relaxée		Matériau
WIEN2K	ABINIT	WIEN2K	ABINIT	
0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	Silicium
0.25	0.25	0.249605	0.249475	
0.25 0.25	0.25 0.25	0.249605 0.249605	0.249475 0.249475	
0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	Diamant
0.25	0.25	0.249957	0.249934	
0.25 0.25	0.25 0.25	0.249957 0.249957	0.249934 0.249934	

Pour le diamant, le programme « MINI » de Wien2k qui permet de trouver les positions des atomes relaxés par minimisation des forces, ne modifie pas les positions des atomes après la déformation en cisaillement. Elles sont très proches des positions calculées avec ABINIT.

L'ensemble des résultats se compare très bien avec ceux reportés dans la thèse de Housnome [23] qui a utilisé le programme AIMPRO (the *Ab Initio Modelling PROgram* : <http://aimpro.ncl.ac.uk/groups/>). Nous validons ainsi, ce protocole de calculs des propriétés optiques et photoélastiques qui sera appliqué dans le cas du  $\beta$ -SiC dont les résultats se trouvent à la fin du chapitre 4.

#### **2.8.4 Un exemple qui motive la détermination des $P_{ij}$**

L'analyse des défauts étendus tels que des dislocations sur les surfaces de croissance de cristaux synthétiques comme le diamant [25] ou le carbure de silicium (cubique ou rhomboédrique) [26] obtenus par dépôts CVD peut être effectuée par microscopie de biréfringence dans le visible [27] mais aussi dans l'infrarouge [28]. Les observations sont basées sur le phénomène de biréfringence accidentelle : dans le cas de matériaux de symétrie cubique l'indice optique est isotrope alors qu'en présence d'une contrainte générée par un défaut, le matériau devient localement anisotrope. La biréfringence accidentelle est alors évaluée par la valeur d'une constante photoélastique qui dépendra aussi de l'orientation de la déformation par rapport aux axes cristallographiques du cristal. L'analyse quantitative des images des champs de déformations élastiques au voisinage des défauts nécessite donc de connaître les constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) et photo-élastiques ( $P_{ij}$ ) du matériau. Cette méthode est mise en œuvre par T. Ouisse au LMGP à Grenoble, pour la caractérisation des défauts sur différents polytypes du SiC (voir la figure ci-dessous) mais aussi pour le diamant élaboré au LSPM. Notre objectif est donc de proposer à la fois des valeurs théoriques mais aussi expérimentales de ces constantes dans le cas du seul polytype cubique  $\beta$ -SiC, pour lequel ces informations sont soit inexistantes (le cas des  $p_{ij}$ ) ou assez mal connues (les  $C_{ij}$ ). La diffusion Brillouin permet, sous certaines conditions, d'accéder à tout ou partie de ces informations pour des cristaux transparents à notre longueur d'onde de notre laser (514nm).



**Fig. 2.9.** Expérience (gauche) et simulation (droite) d'image de la birefringence d'une dislocation dans un cristal 6H-SiC. La déformation résiduelle correspond à la couleur du fond.

## Références

- [1] P. Kireev, La physique des semiconducteurs, 2<sup>e</sup> édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phy Rev.* **B136**, (1964) 864
- [3] W. Kohn, L. J. Sham, *Phy Rev.* **A 140**, (1965) 1133[]
- [4] L.H. Thomas. “The Calculations of Atomic Fields”. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23**, (1927) 542
- [5] E. Fermi. *Rend. Accad. Lincei*, **6**, (1927) 602
- [6] W. Kohn, *Reviews of Modern Physics*, Vol. **71**, (1999) 1253
- [7] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, (1996) 3865
- [8] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.*, **64**, (1992) 1045
- [9] U. Von Barth, C.D. Gelatt. *Phys. Rev. B*, **21**, (1980) 2222
- [10] Warren E. Pikett, *Computer Physics Repport* **9**, (1989) 115
- [11] D. R. Hamman, M. Schluter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, (1981) 1494
- [12] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, (1991) 1993
- [13] Goedecker and J. Hutter, *Phys. Rev. B* **58**, (1998) 3641
- [14] Yann POUILLON, Thèse de Doctorat, Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, soutenue le 27 septembre 2002.
- [15] D. J. Chadi, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **8**, (1973) 5747
- [16] H. J. Monkhorst , J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, (1976) 5189
- [17] Balderchie, J.B. Mann, T.M. Wilson, J.H. Wood. *Phys. Rev.***184**, (1969) 672
- [18] H. McSkimin and P. Andreatch, P. Glynn. *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 985.
- [19] O. H. Nielsen, *Phys. Rev. B*. **34**, (1986)5808
- [20] D.G. Clerc, H. Ledbetter, *journal of Physics and Chemistry of Solids*, **66** (2005) 1589
- [21] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York (1972).
- [22] M.A. Khan, A. Kashyap, A.K. Solanki, T. Nautiyal and S. Auluck. *Phy. Rev. B*, **23** (1993) 1697.
- [23] L. Housnome, PhD Thesis *Investigations on the Origin of Brown Colouration in Diamond*, University of Exeter (2007)
- [24] H. L. Levine, H. Zhong, S. Wei, D.C. Allan, J. W. Wilkins, *Phys.Rev.B.*,**45** (1992) 4131
- [25] A. Tallaire, J. Barjon, O. Brinza, J. Achard, F. Silva, V. Mille, R. Issaoui, A. Tardieu,
- [26] A. Gicquel, *Diamond and Related Materials*, 20(7) (2011) 875

- [27] D. Chaussende, Habilitation à diriger des recherches, Université de Grenoble-INP, « *Cristallogenèse du carbure de silicium cubique: de nouvelles approches sur d'anciens problèmes* » (2010)
- [28] T. Ouisse; D. Chaussende; L. Auvray, *J. Appl. Crys.*, **43** (2010) 122
- [29] V. Ganapati, S. Schoenfelder, S. Castellanos, S. Oener, R. Koepge, A. Sampson, M. A. Marcus, B. Lai, H. Morhenn, G. Hahn, J. Bagdahn, T. Buonassisi, *J. Appl. Phys.* (2010)108

# **CHAPITRE 3**

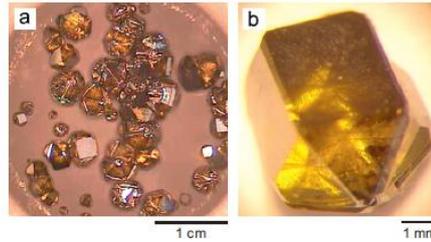
**La diffusion Brillouin pour  
caractériser  
les propriétés élastiques de matériaux  
massifs et de multicouches**

### **3.1 Introduction**

Dans le groupe FINANO du laboratoire LSPM, nous utilisons depuis pratiquement vingt ans, la technique de diffusion Brillouin pour l'étude des modes de surface acoustiques ou magnétiques, dans des couches et multicouches ou des matériaux massifs le plus souvent opaques. Les progrès des techniques de dépôt en science des matériaux ont conduit à la synthèse de revêtements en couches minces ainsi que de multicouches et superréseaux métalliques, procurant des matériaux avec des microstructures mieux connues et contrôlées qui ont fait, ces dernières décennies, l'objet de nombreuses études, car ces systèmes présentent des propriétés physiques intéressantes donnant lieu à diverses applications. Nous trouvons parmi eux des matériaux ultra-durs à haut modules élastiques, résistants à l'usure, comme les couches de diamant peu rugueuses [1] qui peuvent servir à la fabrication de filtres à ondes acoustiques de surface fonctionnant à très hautes fréquences [2]. Mais aussi, des multicouches TiAlN/CrN qui possèdent de bonnes propriétés anticorrosion et dont les propriétés mécaniques du composite sont meilleures que celles de chacun des constituants [3].

Notons que certains matériaux peuvent être élaborés en couches minces alors qu'ils n'existent pas à l'état massif : c'est le cas des solutions solides métastables  $\text{Cu}_x\text{Mo}_{1-x}$  [4],  $\text{Ni}_x\text{Mo}_{1-x}$  [5],  $\text{Si}_x\text{Mo}_{1-x}$  [6], du cobalt dans la phase cristallographique cubique centrée [7] instable à température ordinaire, ou bien du seul polytype cubique du carbure de silicium  $\beta$ -SiC [8].

Dans le cas du  $\beta$ -SiC, des échantillons de petites tailles (de l'ordre du mm) ont pu être élaborés relativement récemment par une voie PVT à haute température (2100°C) [9,10], au laboratoire des matériaux et du génie physique (LMGP) à Grenoble par Didier Chaussende. Une image représentative des échantillons obtenus est donnée ci-dessous. C'est ce type d'échantillon (Fig. 3.1. b) que nous avons utilisé pour notre étude par diffusion Brillouin qui sera présentée plus loin.



**Fig. 3.1.** Nucléations de monocristaux de 3C-SiC obtenus à 2050 °C à partir du procédé CF-PVT : (a) vue pleine échelle sur la surface de graphite et (b) vue d'un cristal isolé de 3C-SiC avec de parfaites facettes de qualité optique.

La détermination des propriétés mécaniques de matériaux massifs et de couches minces ou de multicouches déposées sur un substrat est importante, tant du point de vue des applications techniques recherchées que de la modélisation théorique. En effet, pour les matériaux massifs de grande taille (quelques cm), elles peuvent être assez bien connues alors que celles de petits échantillons (quelques mm) ou des couches minces le sont peu encore aujourd'hui. Cela provient des difficultés à mesurer de telles propriétés avec des techniques appropriées et précises. En effet, il n'y a que quelques techniques couramment utilisées pour caractériser les propriétés mécaniques d'échantillons de petite taille ou de couches minces : *la diffusion Brillouin* [11], l'acoustique picoseconde [12], les tests de gonflement [13], la lame vibrante [14], la nano-indentation [15], les essais de traction sur des éprouvettes de dimensions micrométriques [16] pouvant aussi être couplés à la diffraction de rayons X [17]. Le plus souvent, on doit utiliser plusieurs de ces techniques pour déterminer l'ensemble des propriétés mécaniques et leurs relations avec la microstructure du matériau.

Dans cette présentation, nous illustrons à partir de quelques exemples, les possibilités qu'offrent *la diffusion Brillouin* selon les différentes situations qui peuvent se présenter au laboratoire : matériaux massifs ou multicouches, isotropes ou anisotropes, transparents ou opaques... permettant selon le cas (nature des modes observés et intensité de la lumière diffusée), une analyse des propriétés élastiques plus ou moins complète.

## ***3.2 La diffusion Brillouin : présentation et définition des différentes géométries***

### **3.2.1 Le calcul de l'intensité de la lumière diffusée**

Le calcul numérique permettant l'exploitation et l'analyse des spectres Brillouin de modes acoustiques de surface consiste à résoudre d'une part, le problème d'acoustique pour un

empilement de couches de symétrie élastique quelconque (les modes propres) reposant sur un substrat d'extension semi-infini et, d'autre part, le couplage de ces excitations avec la lumière, pour lequel deux mécanismes doivent être envisagés : le couplage photo-élastique et la diffusion par l'ondulation dynamique aux interfaces. Ce travail a été généralisé pour une symétrie élastique quelconque et à un nombre de couches quelconque [11], et utilise un formalisme de fonctions de Green.

### 3.2.2 Les matériaux massifs transparents

Dans les matériaux massifs et transparents, la spectroscopie Brillouin constitue une des techniques importantes de mesure des propriétés élastiques aux côtés de méthodes plus directes, comme les mesures mécaniques reliant contraintes et déformations, mettant ou non à profit des résonances, et les mesures ultrasonores analysant la vitesse de propagation des ondes acoustiques. La spectroscopie Brillouin donne des informations dans un domaine de fréquences s'étendant typiquement de quelques GHz à quelques centaines de GHz, souvent qualifié d'hypersonique, domaine particulièrement intéressant pour de nombreuses applications en électronique. Rappelons qu'on mesure le rayonnement diffusé issu d'un faisceau lumineux incident monochromatique se propageant dans le composé étudié ; la polarisabilité du milieu subit une modulation photoélastique sous l'effet des ondes acoustiques d'origine thermique, d'où une variation de fréquence pour le faisceau diffusé observé reliée à la fréquence des ondes sondées. Pour un matériau massif, on montre que la différence entre les vecteurs d'onde des faisceaux incident,  $\mathbf{k}_i$ , et diffusé,  $\mathbf{k}_d$ , est égale ou opposée au vecteur d'onde  $\mathbf{K}$  de l'onde élastique concernée et qu'en conséquence, la variation de la fréquence lumineuse ( $f_i - f_d$ ) est, respectivement, égale (diffusion « Stokes ») ou opposée (diffusion « anti-Stokes ») à la fréquence  $F$  de celle-ci. (voir figure 1) La faible variation de fréquence lumineuse se mesure à l'aide d'un dispositif interférométrique de type Fabry-Pérot. Les dispositifs expérimentaux récents utilisent deux Fabry-Pérot en série permettant d'avoir un contraste de l'ordre de  $10^{10}$  et une finesse autour de 100 [18]. Les vitesses de propagation des ondes élastiques, et donc les variations de fréquences potentiellement mesurables, se calculent alors à partir du tenseur des constantes élastiques et de la masse volumique. En fait, des règles de sélection liées à des considérations de symétrie du tenseur des constantes photoélastiques imposent des restrictions sur les ondes observables en fonction des directions de propagation et des polarisations des faisceaux lumineux utilisées [19]. Une étude expérimentale détaillée mettant en œuvre des arrangements géométriques suffisamment variés permet l'accès à l'ensemble des composantes du tenseur des constantes élastiques et, en principe, de celles du tenseur des constantes

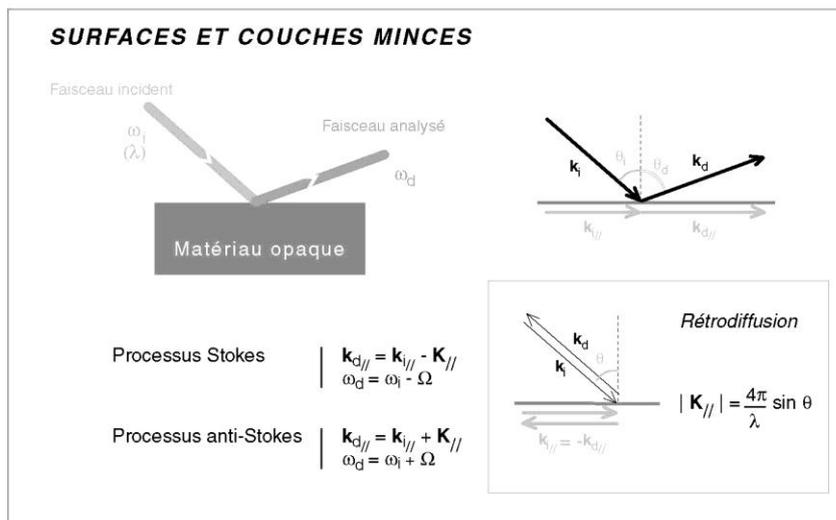
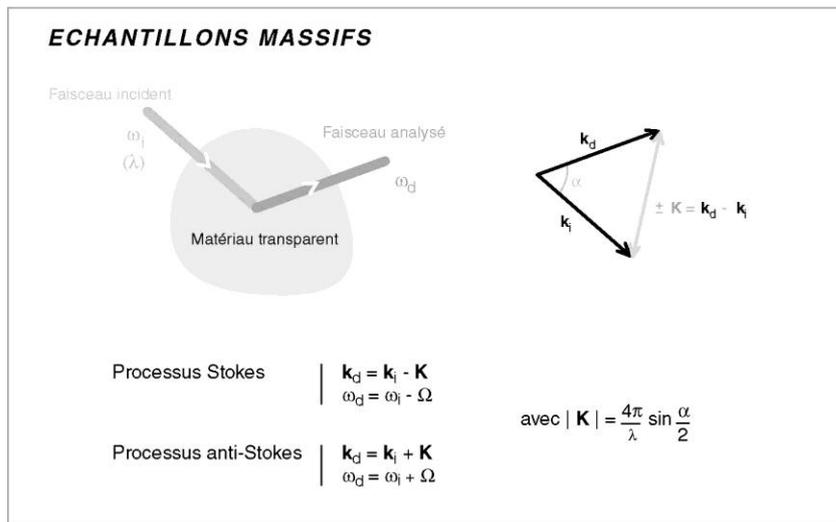
photoélastiques. C'est une de nos motivations dans cette collaboration entre nos deux laboratoires qui associe le calcul théorique de ces constantes par une méthode DFT à la comparaison avec l'expérience.

Bien entendu, les mesures de diffusion Brillouin peuvent s'étendre à d'autres études de matériaux massifs permettant de caractériser aussi, des propriétés piézoélectriques ou électroniques.

### 3.2.3 Les matériaux opaques

L'exploration des matériaux opaques ne peut intéresser que le voisinage de la surface. Outre le processus de modulation de la polarisabilité mentionné ci-avant, il existe un autre mécanisme donnant naissance à une diffusion inélastique de la lumière, traité théoriquement et mis en évidence par [20] : c'est celui résultant de l'ondulation dynamique de la surface libre (« ripple scattering ») imputable aux ondes élastiques de surface associées à un déplacement de composante non nulle normale à la surface  $u_z(0)$ . L'intensité diffusée est proportionnelle à la valeur moyenne statistique du carré de cette composante  $\langle u_z(0)u_z^*(0) \rangle$  : elle ne dépend donc pas de la longueur de pénétration du rayonnement électromagnétique. Le cas le plus simple, permettant des calculs quantitatifs est celui de la diffusion par l'onde évanescente de Rayleigh se propageant dans un milieu isotrope [21,22].

Dans une mesure de diffusion Brillouin, l'interaction observée du rayonnement avec ces ondes de surface ne s'observe que si la composante tangentielle  $(\mathbf{k}_{i//} - \mathbf{k}_{d//})$  de  $(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_d)$  est égale ou opposée à  $\mathbf{K}_{//}$  : ici encore, on distinguera la diffusion « Stokes » de la diffusion « anti-Stokes », respectivement associées à une diminution ou à un accroissement  $F$  de fréquence. L'arrangement géométrique le plus usuel, illustré par la figure 3.2, correspond à des mesures en rétrodiffusion ( $\mathbf{k}_d = -\mathbf{k}_i$ ) : le vecteur d'onde de l'onde de surface étudiée, situé dans le plan de la figure, présente dans ces conditions une norme égale à  $4\pi \sin(\theta)/\lambda_0$  où  $\theta$  est l'angle d'incidence du rayonnement incident. Un cycle complet d'expériences comporte une étude des spectres polarisés en fonction de l'angle d'incidence et, si la structure présente une anisotropie planaire, en fonction de la direction de propagation, qu'on change habituellement en tournant autour de la normale.

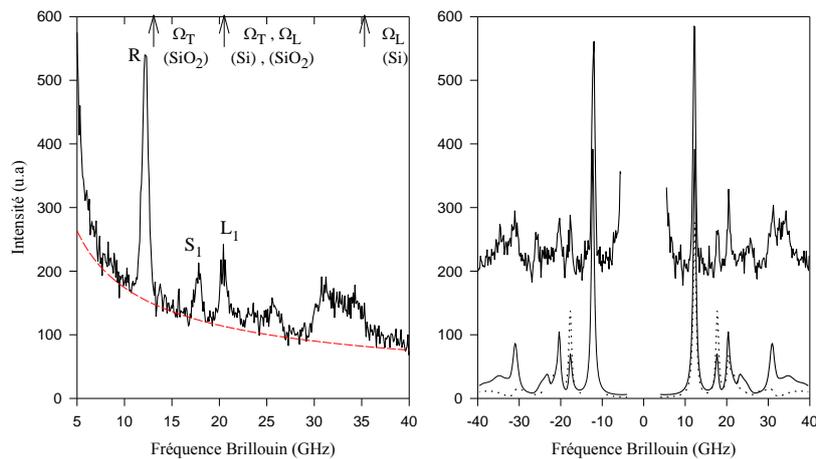


**Fig 3.2.** Représentation schématique des conditions de diffusion pour les surfaces et les couches minces, comparée au cas des échantillons massifs et transparents

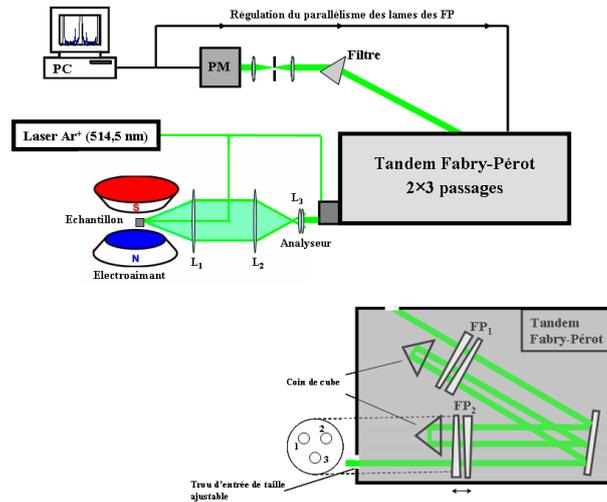
### 3.2.4. Les empilements multicouches

Les propriétés des ondes élastiques de surface dans les multicouches sont assez complexes [11] : toutefois, certaines de ces ondes peuvent être à l'origine d'une diffusion par un processus d'ondulation dynamique de la surface (O.D.) ou « ripple » [22], ce qui les rend observables dans des multicouches ultraminces ou totalement opaques. Ce processus peut concerner la

surface libre ou les différentes interfaces dans la mesure où, même dans les métaux, la lumière n'est pas totalement absorbée pour des épaisseurs à traverser inférieures à quelques dizaines de nanomètres. Ces dernières décennies, l'étude de la diffusion Brillouin par les multicouches a donc connu un développement appréciable. Dans plusieurs cas, il a été possible de mettre en évidence non seulement la diffusion d'origine « ripple » mais aussi une contribution élasto-optique (E.O.) mesurable d'autant plus importante que les couches sont épaisses et suffisamment transparentes. Cette situation est assez bien illustrée pour le système Si/SiO<sub>2</sub> sur la figure 2 : on peut identifier une contribution prépondérante du mécanisme de diffusion par le processus « ripple » à plus basses fréquences et du processus élasto-optique, à plus hautes fréquences.



**Fig. 3.3.** Spectre Brillouin d'une couche de silice de 195 nm d'épaisseur sur un monocristal de silicium (001). En trait gras : le spectre expérimental après soustraction du fond ; en trait fin : le calcul de l'intensité totale rétro-diffusée ajusté à l'amplitude du pic de Rayleigh expérimental ; en trait pointillé : le calcul de l'intensité diffusée par les ondulations à la surface libre et à l'interface SiO<sub>2</sub>/Si.  $\theta = 67^\circ$  ( $K_{//} = 2,248 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) et propagation selon  $[110]_{\text{Si}}$ . R, S et L désignent respectivement, le mode de Rayleigh de surface, les modes de Sesawa et de Lamb

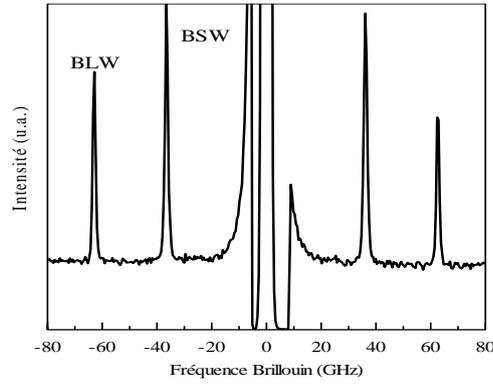


**Fig. 3.4.** Arrangement expérimental pour les mesures de spectroscopie Brillouin en rétrodiffusion

### 3.3. Illustrations de différentes situations en élasticité

#### 3.3.1. Les matériaux massifs transparents : cas de la céramique $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)

Pour l'analyse des modes de volume en diffusion Brillouin (figure 3.2), nous avons besoin de déterminer l'indice de réfraction pour la radiation du laser ( $\lambda=514$  nm). Cela est possible par exemple, à partir de l'analyse de spectres de réflectivité dans le visible. La détermination de cet indice ( $n = 1,81$ ) est nécessaire pour l'analyse des modes de volume longitudinal (BLW, bulk longitudinal wave) et transversal (BSW, *bulk shear wave*) qui se propagent pratiquement selon la normale. Les deux constantes élastiques effectives de ce matériau polycristallin sans texture  $C_{11}$  et  $C_{44}=(C_{11}-C_{12})/2$  sont déterminées à partir de la mesure des vitesses de propagation des 2 modes de volumes BLW et BSW ( $C = \rho v^2$ ), respectivement, connaissant la densité  $4,56$  g/cm<sup>3</sup>.



**Fig 3.5.** Spectre Brillouin expérimental (polarisation incidente p – diffusée np) à haute fréquence avec un angle d’incidence  $\theta = 65^\circ$  qui correspond à un angle réfracté de  $\alpha=30^\circ$  dans le YAG. Les pics nommés BSW et BLW correspondent, respectivement, au mode de volume transversal et au mode de volume longitudinal qui se propagent à un angle  $\alpha$  de la normale dans le cristal. Le fond important provient de la luminescence

### 3.3.2 Les matériaux opaques ou semi-opaques

#### 3.3.2.1 Un milieu isotrope : quasicristal AlMnPd

Dans un solide isotrope semi-infini (caractérisé par deux constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$  et  $C_{44}=(C_{11}-C_{12})/2$ ), il n’existe qu’un seul mode de surface qui est couramment appelé onde de Rayleigh de surface (R). La résolution étant entièrement analytique, on peut montrer que sa fréquence  $\Omega_R$  (ou ce qui revient au même, sa vitesse de phase  $v_R=\Omega_R/K_{//}$ ) ne dépend de manière implicite que des fréquences (vitesses) seuils transverse  $\Omega_T$  ( $v_T$ ) et longitudinale  $\Omega_L$  ( $v_L$ ), selon [23] :

$$\left(2 - \left(\frac{v_R}{v_T}\right)^2\right)^4 = 16 \left(1 - \left(\frac{v_R}{v_L}\right)^2\right) \left(1 - \left(\frac{v_R}{v_T}\right)^2\right) \quad [3.1]$$

$v_T=(C_{44}/\rho)^{1/2}$  et  $v_L=(C_{11}/\rho)^{1/2}$  représentent respectivement, les vitesses transverse et longitudinale d’une onde de volume dans le milieu infini ( $\rho$  est la masse volumique). La polarisation de l’onde de Rayleigh est elliptique, contenue dans le plan sagittal défini par la normale à la surface libre et la direction de propagation (c’est aussi le plan d’incidence  $(x,z)$  de la lumière). Un calcul de la densité spectrale ( $g_{zz}$  représente une fonction de Green pour le déplacement selon  $z$ ) :

$$\langle u_z(z'=0).u_z^*(z''=0) \rangle_{K_{//},\Omega} \propto (1/\Omega) \text{Im}(g_{zz}(0,0)) \quad [3.2]$$

pour un matériau isotrope fait apparaître un pôle à la fréquence  $\Omega_R$  du mode de Rayleigh de surface ; à plus haute fréquence, il existe un continuum délimité par deux singularités à  $\Omega_T$  et

$\Omega_L$  pour lesquelles cette densité spectrale s'annule. L'intensité Brillouin diffusée par l'ondulation dynamique à la surface libre étant proportionnelle à cette quantité, on doit retrouver ces caractéristiques pour un milieu opaque où c'est le mécanisme prépondérant. Ceci est illustré sur la figure 3.6. où est comparée la partie anti-Stokes d'un spectre Brillouin expérimental du quasicristal  $Al_{70,4}Mn_{8,4}Pd_{21,2}$  qui se comporte comme un métal (donc opaque) du point de vue de la spectroscopie Brillouin [11] et la densité spectrale  $\langle u_z^2(0) \rangle$ . Les caractéristiques attendues apparaissent clairement : un pic de Rayleigh intense et le continuum borné par les "trous" à  $\Omega_T$  et  $\Omega_L$ , respectivement le seuil transverse (TT, *Transverse Threshold*) et longitudinal (LT, *Longitudinal Threshold*).

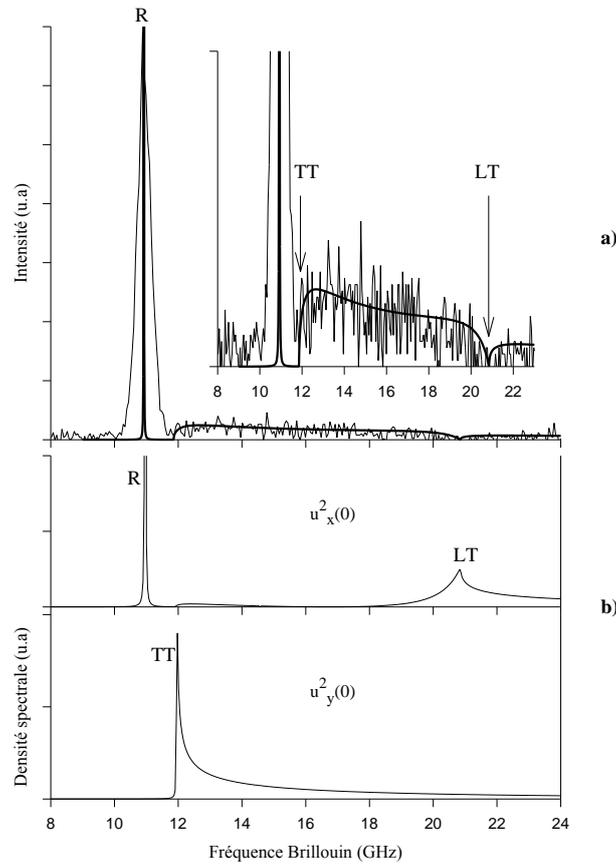
En fait, pour l'exemple présenté, ces particularités nous ont permis de mesurer les deux constantes élastiques indépendantes  $C_{11} = 195 \pm 15$  GPa et  $C_{44} = 64 \pm 1$  GPa (connaissant sa masse volumique  $\rho = 5,08 \text{ g.cm}^{-3}$ ), la difficulté étant de déterminer de façon précise la position du « trou » à  $\Omega_L$  (elle est donnée ici à  $\pm 1$  GHz).

Sur la figure 3.6. on a représenté en complément, les deux densités spectrales :

$$\langle u_x(z'=0).u_x^*(z''=0) \rangle_{K//,\Omega} \propto (1/\Omega) \text{Im}(g_{xx}(0,0)) \quad [3.3]$$

$$\langle u_y(z'=0).u_y^*(z''=0) \rangle_{K//,\Omega} \propto (1/\Omega) \text{Im}(g_{yy}(0,0)) \quad [3.4]$$

liées aux deux autres composantes du champ de déplacement  $u_x$  (longitudinale) et  $u_y$  (transverse horizontale). On y retrouve les deux singularités à  $\Omega_L$  et  $\Omega_T$  et le fait que l'onde de Rayleigh est polarisée dans le plan sagittal ( $x,z$ ), puisque le pôle à  $\Omega_R$  est présent à la fois dans  $\langle u_z^2(0) \rangle$  et  $\langle u_x^2(0) \rangle$  et non pas dans  $\langle u_y^2(0) \rangle$ .



**Fig. 3.6.** a) Comparaison du spectre anti-Stokes expérimental (trait fin) de AlMnPd, et calculé (trait gras) à partir de la densité spectrale  $\langle u_z^2(0) \rangle$ , pour un angle d'incidence de  $60^\circ$  ( $K_{//}=2,115 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ). R représente le mode de Rayleigh de surface (on n'a pas tenu compte de l'élargissement dû essentiellement à la largeur instrumentale). L'encart représente à une échelle plus petite, le détail de la partie continue délimitée par le seuil transverse (TT) et longitudinal (LT). b) Densité spectrale  $\langle u_x^2(0) \rangle$  et  $\langle u_y^2(0) \rangle$

### 3.3.3. Un milieu anisotrope : $\beta$ -SiC monocristallin en couche mince

Dans un solide anisotrope, la résolution du problème des ondes de surface, ne peut plus se faire de façon complètement analytique contrairement au cas simple précédent. Par rapport au cas isotrope, les résultats font apparaître les différences générales suivantes [23] :

- la vitesse de l'onde de surface dépend de la direction de propagation dans le plan de la surface libre, sauf cas particulier de dégénérescence. Ce mode dont certaines caractéristiques sont sensiblement différentes de celles de l'onde de Rayleigh pour un milieu isotrope est appelé mode de surface généralisé (GSM : Generalized Surface Mode) ;

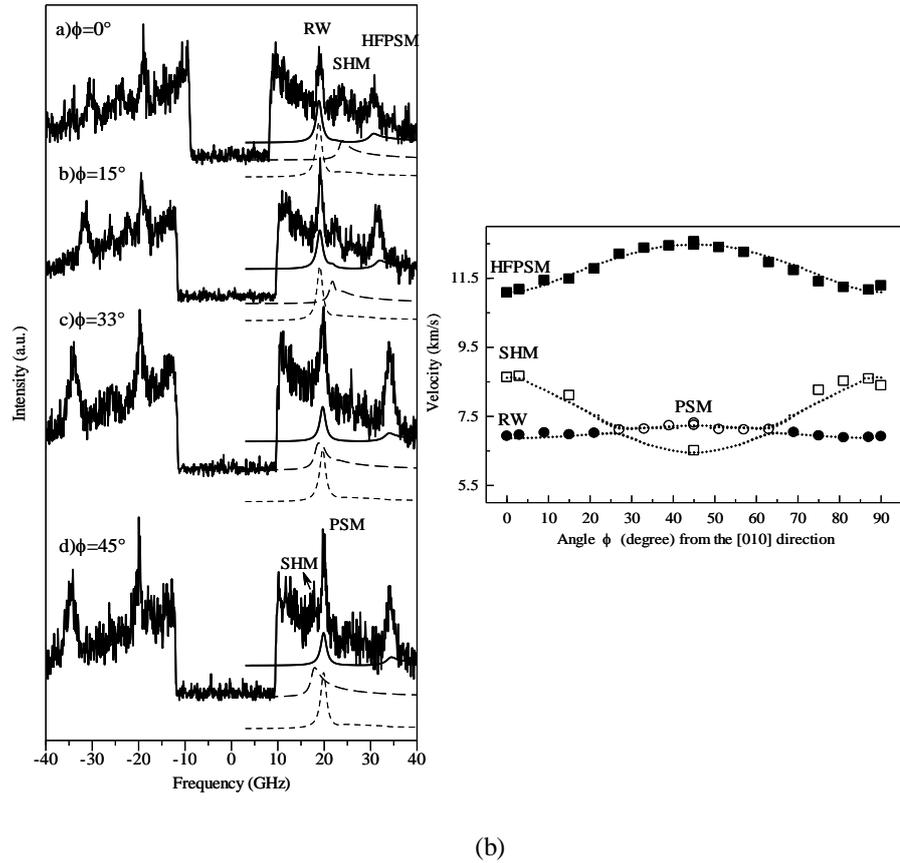
– si le plan sagittal ( $x,z$ ) n'est pas un plan de symétrie pour les propriétés élastiques, le champ de déplacement a trois composantes orthogonales au lieu de deux et son extrémité décrit une ellipse dans un plan incliné par rapport au plan sagittal ;

– dans des directions isolées, sur certaines surfaces de milieux anisotropes, il existe une solution de type onde de Rayleigh (*i.e.* possède uniquement deux composantes  $u_x$  et  $u_z$ , dont les amplitudes  $u_x(z)$  et  $u_z(z)$  diminuent rapidement avec la profondeur) dont la fréquence (vitesse de phase) est supérieure à celle de l'onde transversale lente. Toutefois, lorsque l'on s'écarte de cette direction isolée, l'onde n'est plus rigoureusement une onde de surface : il apparaît une petite composante dans les termes de déplacements qui donne naissance à un rayonnement d'énergie vers le cœur du matériau et de plus les composantes du vecteur d'onde de propagation  $K_{//}$  sont nécessairement non réelles [23], ce qui correspond à une atténuation le long de cette direction. Ce type de solution est appelé pseudo-mode de surface (PSM). On peut la voir aussi comme une résonance dans le continuum des ondes de volume, avec une durée de vie nécessairement finie, contrairement à une onde de type Rayleigh ;

– pour finir, on peut aussi observer à plus haute fréquence (inférieure ou égale à la fréquence seuil longitudinale  $\Omega_L$ ) et ce quelle que soit la direction de propagation, un autre pseudo-mode de surface appelé (HFPSM, *High Frequency Pseudo Surface Mode*) ou résonance longitudinale (LR, *Longitudinal Resonance*) dont la polarisation est purement longitudinale et donc uniquement visible *via* le processus de couplage élasto-optique. Il existe alors au moins un terme dans les composantes du champ de déplacement qui donnent naissance à un rayonnement d'énergie vers le cœur du matériau. Ce mode est beaucoup plus atténué que le PSM et existe aussi bien dans un milieu isotrope qu'anisotrope [24], ce qui n'est pas le cas du PSM. Ces différents types d'ondes de surface sont observés dans une couche épitaxiée monocristalline de symétrie cubique, le  $\beta$ -SiC, et illustrés sur la figure 3.7.

Pour un matériau de symétrie cubique, on peut aussi exploiter l'évolution de ces modes acoustiques en fonction de la direction de propagation dans le plan de la couche. Ceci est illustré sur la figure 3.7. a. L'exploitation des différents modes acoustiques a permis pour la première fois, une caractérisation complète des propriétés élastiques de l'unique structure cubique du SiC qui est difficile à élaborer et toujours indisponible dans le commerce, alors que les polytypes hexagonaux ou rhomboédriques sont assez courants. Les constantes élastiques du monocristal :  $c_{11}=395$  GPa,  $(c_{11}-c_{12})/2=136$  GPa et  $c_{44}=236$  GPa ont été déterminées sélectivement, respectivement, à partir de la fréquence du mode de volume

longitudinal (HFPSM) et transverse horizontal (SHM) qui se propagent parallèlement à la surface selon une direction [010] ou [011] [8].



**Fig. 3.7.** a) : spectres Brillouin pour différentes directions de propagation des modes élastiques. L'angle d'incidence est  $\theta=45^\circ$ . R représente le mode de Rayleigh de surface, PSM le pseudo-mode de surface et HFPSM le pseudo-mode de surface de haute fréquence. On a représenté les densités spectrales  $\langle u_z^2(0) \rangle$  (trait court),  $\langle u_y^2(0) \rangle$  (trait long) et  $\langle u_x^2(0) \rangle$  (trait) associées aux amplitudes des déplacements sagittaux ( $u_z(0), u_x(0)$ ) et transversal  $u_y(0)$ , à la surface libre. b) : Evolution des vitesses des différents modes élastiques observés par diffusion Brillouin, à la surface du monocristal de  $\beta$ -SiC, en fonction de la direction de propagation repérée par l'angle  $\phi$  par rapport à la direction [010]. Les symboles représentent nos mesures expérimentales par diffusion Brillouin et les pointillés les calculs

### 3.4. Les couches et multicouches

Dans une structure inhomogène [25] constituée d'un film mince déposé sur un substrat, il peut exister un nombre de modes plus important dont les caractéristiques ne sont pas forcément évidentes à relier aux résultats expérimentaux. Les champs de déplacement distincts dans le film et le substrat sont des combinaisons d'ondes transverses et longitudinales. Ces champs de

déplacement doivent satisfaire aux conditions aux limites à la surface libre (vecteur contrainte nul) et à l'interface (continuité du vecteur contrainte et du champ de déplacement). Pour un milieu isotrope ou pour une propagation selon certaines directions de haute symétrie dans un matériau anisotrope, les modes de surface polarisés dans le plan sagittal sont découplés des modes transverses polarisés rectilignement dans le plan de la surface, appelés modes de Love (Lo) [26]. On trouve comme solutions pour les modes sagittaux, l'onde de Rayleigh (R), ainsi que de nouveaux modes appelés modes de Sezawa (S) et de Lamb (L), qui sont guidés dans le film et évanescents dans le substrat. Les ondes de Love diffèrent des ondes de Sezawa par leur polarisation. Ces ondes guidées ne peuvent toutefois exister que sous certaines conditions : la plus petite fréquence (vitesse) transverse dans le film doit être inférieure à celle du substrat [4]. Leur nombre augmente avec l'épaisseur du film.

Les modes sagittaux (R, S, L) sont facilement observables par diffusion Brillouin via le mécanisme de diffusion par l'ondulation dynamique ; par contre les modes transversaux horizontaux (Lo), observables uniquement via le mécanisme de diffusion par couplage élasto-optique, ne sont que rarement observés par diffusion Brillouin [27,28]. Ceci est dû au fait que la majorité des structures étudiées sont pratiquement opaques.

### **3.5. Conclusion**

Les possibilités de la diffusion Brillouin appliquée à l'étude des propriétés élastiques de matériaux massifs ou de multicouches ont été présentées et illustrées à l'aide d'exemples représentatifs des différentes situations rencontrées jusqu'ici au laboratoire LSPM.

La diffusion Brillouin peut aussi être utilisée pour l'étude des propriétés élastiques de nanostructures, à partir de l'analyse des modes individuels ou collectifs de ces systèmes qui peuvent être par exemple des nanocylindres ou des nanobilles libres [29].

## Références

- [1] Djemia P., Dugautier C., Chauveau T., Dogheche E., De Barros M.I., Vandembulcke L., “Mechanical properties of diamond films: a comparative study of polycrystalline and smooth fine-grained diamonds by Brillouin Light Scattering”, *J. Appl. Phys.*, vol. 90, n° 8 2001, p. 3771-3779.
- [2] Bénédict F., Assouar M. B., Kirsch P., Monéger D., Brinza O., Elmazria O., Alnot P., Gicquel A., “Very high frequency SAW devices based on nanocrystalline diamond and aluminum nitride layered structure achieved using e-beam lithography”, *Diamond and Related Materials*, vol. 17, n° 4-5, 2008, p. 804-808.
- [3] Yang S., Wiemann E., Teer D.G., “The properties and performance of Cr-based multilayer nitride hard coatings using unbalanced magnetron sputtering and elemental metal targets”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 188-189, 2004, p. 662-668.
- [4] Djemia P., Ganot F., Moch P., Branger V., Goudeau P., “Brillouin light scattering investigation of elastic properties of Cu-Mo thin films”, *J. Appl. Phys.*, vol. 90, 2001, n° 2, p. 756-762.
- [5] Abadias G., Jaouen C., Martin F., Pacaud J., Djemia P., Ganot F., “Experimental evidence for the role of supersaturated interfacial alloys on the shear elastic softening of Ni/Mo superlattices”, *Phys.Rev.B.*, vol. 65, 2002, p. 212105.
- [6] P Djemia, A Fillon, G Abadias, A Michel, C Jaouen, *Elastic properties of metastable  $Mo_{1-x}Si_x$  alloy thin films : A Brillouin light scattering study*, *Surface and Coatings Technology* , in press <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoa...> (2011)
- [7] Subramanian S., Sooryakumar R., Prinz G. A., Jonker B. T., Idzerda Y. U., “Elastic constants of body-centered-cubic cobalt films”, *Phys. Rev. B.*, vol. 49, 1994, p. 17319.
- [8] Djemia P., Roussigné Y., Dirras G. F., Jackson K. M., « Elastic Properties properties of  $\beta$ -SiC films by Brillouin Light Scattering », *J. Appl. Phys.*, vol. 95, 2004, n° 2, p. 2324-2330.
- [9] D. Chaussende, F. Mercier, A. Boule, F. Conchon, M. Soueidan, G. Ferro, A. Mantzari, A. Andreadou, E.K. Polychroniadis, C. Balloud, S. Juillaguet, J. Camassel, M. Pons, “Prospects for 3C-SiC bulk crystal growth”, *Journal of Crystal Growth* vol.310, Issue 5, (2008), pp. 976-981
- [10] D. Chaussende, F. Baillet, L. Charpentier, E. Pernot, M. Pons, R. Madar, “Continuous Feed Physical Vapor Transport (CF-PVT) : Toward high purity and long boule growth of SiC” *Journal of the Electrochemical Society*, 150(10) (2003) 653-657

- [11] Djemia P., Diffusion Brillouin dans des couches et multicouches ultraminces : Influences de la microstructure et des interfaces dans quelques systèmes représentatifs ( $\text{Cu}_x\text{Mo}_{1-x}$ , Mo/Ni, Permalloy/Alumine, Co/Cu), Thèse de doctorat, Université Paris Nord, 1998.
- [12] Perrin B., Bonello B., Jeannet J.-C., Romatet E., *Physica* (Amsterdam), vol. 219B-220B, 1996, p. 681.
- [13] Heinen G. E., Hilliard J. E., “Elastic modulus in composition-modulated silver-palladium and copper-gold foils”, *J. Appl. Phys.*, vol. 54, 1983, p. 728.
- [14] Branger V., Pelosin V., “Mechanical spectroscopy and structural evolution of thin CuMo films”, *Journal de Physique IV*, vol. 6, 1996, p. 807.
- [15] Vlassak J.J., Ciavarella M., Barber J.R., Wang X., “The indentation modulus of elastically anisotropic materials for indenters of arbitrary shape”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 51, 2003, p. 1701-1721.
- [16] Dirras G.F., Djemia P., Chauveau T., Cho H.S., Jackson K.M., Coles G., Hemker K.J., “Microstructure-mechanical properties relationships in structural materials for MEMS applications”, *Recent. Res. Dev. Mat. Sci. Eng.*, vol. 2, 2003, p. 79-101.
- [17] Faurie D., Renault P. -O., Le Bourhis E., Villain P., Goudeau Ph., Badawi F., “Measurement of thin film elastic constants by X-ray diffraction”, *Thin Solid Films*, vol. 469, 2004, p. 201.
- [18] Nizzoli F. and Sandercock J. R., *Dynamical Properties of Solids*, 1990, G. K. Horton and A. A. Maradudin, Elsevier Science B. V.
- [19] Vacher R., Boyer L., “Brillouin scattering: a tool for the measurement of elastic and photoelastic constants”, *Phys. Rev. B.*, vol. 6, 1972, p. 639.
- [20] Loudon R., Sandercock J. R., “Analysis of the light-scattering cross section for surface ripples on solids”, *J. Phys. C.*, vol. 13, 1980, p. 2609.
- [21] Rayleigh (Lord), *London Math. Soc. Proc.*, vol. 17, 1887, p. 4.
- [22] Loudon R., “Theory of surface-ripple Brillouin scattering by solids”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 40, 1978, p. 581.
- [23] Farnell G. W., *Physical Acoustics*, Mason W. P. and Thurston R. N., Academic Press, New York, vol. 6, 1970, p. 109.
- [24] Camley R. E., Nizzoli F., “Longitudinal resonance in surface acoustic phonons”, *J. Phy. C.*, vol. 18, 1985, p. 4795.

- [25] Farnell G. W., Adler, E., *Physical Acoustics*, Horton G. K. and Maradudin A., Academic Press, New York, vol. 9, 1972, p. 109.
- [26] Albuquerque E. L., Loudon R., Tilley D. R., “Theory of Brillouin scattering by Love waves”, *J. Phys. C.*, vol. 13, 1980, p. 1775.
- [27] Bell J. A., Zanoni R. J., Seaton C. T., Stegeman G. I, Bennett W. R., Falco C. M., “Brillouin scattering from Love waves in Cu/Nb metallic superlattices”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, 1987, p. 652.
- [28] Bottani C. E. , Ghislotti G., Mutti P., “Brillouin scattering from shear horizontal surface phonons in buried SiO<sub>2</sub> layers”, *J. Phys. Condens. Matter.*, vol. 6, 1994, p. L85.
- [29] Li Y., Lim H. S., Ng S. C., Wang Z. K., Kuok M. H., Vekris E., Kitaev V., Peiris F. C., Ozin G. A., *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 2, 2006, p. 02311

# **CHAPITRE 4**

## **Résultats et discussion**

## 4.1. Résultats numériques sur les composés B-V, $Zn_xCd_{1-x}Se$ et $ZnSe_{1-x}Te_x$

### 4.1.1 Dynamique du réseau et constantes diélectriques des semiconducteurs à base de bore

Les propriétés physiques des semiconducteurs à base de bore (B-V), dans la phase zinc-blende (B3), ont été étudiées [1-10] pour comprendre leurs efficacités dans les applications technologiques des composants optoélectroniques à large bande interdite et pour comparer leurs propriétés avec celles des autres semiconducteurs de type III-V.

Nous nous intéressons à l'étude de l'effet de la pression sur la dynamique du réseau: les fréquences des phonons optiques longitudinale  $\omega_{LO}$  et transversale  $\omega_{TO}$  en centre de zone de Brillouin  $\Gamma$ , la charge effective dynamique  $Z^*$  et les coefficients diélectriques statiques  $\epsilon_0$  et infinis  $\epsilon_\infty$ . Nous comparons nos résultats numériques avec les résultats expérimentaux [5] pour BN et BP et nous donnons des prédictions pour les composés BAs, BSb et BBi.

Les calculs par ABINIT [11] sont effectués à l'aide de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité (DFPT) combinée à la méthode des pseudopotentiels avec une base d'ondes planes (PPW). Cela est fait à l'aide du calcul auto-cohérent de la fonction réponse à une perturbation définie par l'application d'un champ électrique ou d'un déplacement d'ions [12-16]. Dans nos calculs, nous avons utilisé la forme du pseudopotentiel proposée par Hartwigzen-Goedecker-Hutter (HGH) [17], qui donne des pseudopotentiels à conservation de norme très transférable. La forme proposée par Teter et Pade [18] est utilisée pour l'énergie d'échange et de corrélation dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA). L'intégration de la zone de Brillouin est remplacée par une sommation discrète sur un ensemble de points- $\mathbf{k}$  spéciaux en utilisant la technique de Monkhorst et Pack [19] où le nombre de points- $\mathbf{k}$  utilisé est 8X8X8 et l'énergie de coupure  $E_{cut}$  est fixée à 80 Hartree (1 Hartree=27.211396 eV) afin que l'énergie totale soit calculée à  $10^{-5}$  Hartree près.

#### 4.1.1.1. Le paramètre de maille

Pour calculer la constante de réseau  $a_0$  à l'équilibre thermodynamique, nous avons utilisé la méthode d'optimisation structurale basée sur technique de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [20]. Les valeurs de  $a_0$  obtenues pour BN, BP, BAs, BSb et BBi sont reportées dans le tableau 4.1 avec les valeurs expérimentales [21-24] et théoriques [9,25-26]. Dans leurs calculs [9,25], les auteurs ont utilisé la méthode des ondes planes linéairement

augmentées à potentiel complet (FLAPW) dans l'approximation LDA. La constante de réseau dans la référence [26] est obtenue à partir du fit de l'énergie totale avec l'équation d'état de Murnaghan [27] en utilisant aussi le code ABINIT. Les valeurs de  $a_0$  sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales de BN [21], BP [22, 23] et BAs [24] avec une incertitude relative d'environ 1% et de 0.5% avec les valeurs théoriques pour BSb [9] et BBi [25,26].

**Tableau 4.1:** La constante de réseau, les fréquences des phonons LO et TO au point  $\Gamma$ , la charge effective dynamique  $Z^*$  et la permittivité infinie  $\epsilon_\infty$  pour BN, BP, BAs, BSb et BBi.

	$a_0$ (nm)	$\omega_{TO}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_{LO}$ (cm <sup>-1</sup> )	$Z^*$	$\epsilon_\infty$
<b>BN</b>	0.3575	1071	1301	1.88	4.55
Expérience	0.362 [21]	1055 [28]	1305 [28]		4.50 [31]
Calcul		1054.7 [6]	1305 [6]	1.984 [6]	4.46 [32]
		1035 [7]	1285 [7]		
<b>BP</b>	0.4478	821.2	829	-0.66	9.17
Expérience	0.4538 [22,23]	799 [6]	828.9 [6]	1.34 [6]	9.61 [23]
Calcul	0.4464 [9]	813 [9]	837 [9]	-0.75 [9]	9.37 [9]
<b>BAs</b>	0.4721	700	705	-0.56	9.56
Expérience	0.4777 [24]				
Calcul	0.47226 [9]	708 [9]	710 [9]	-0.57 [9]	9.65 [9]
<b>BSb</b>	0.5177	605	623	-1.28	10.72
Calcul	0.5201 [9]	611 [9]	621 [9]	-1.30 [9]	11.3 [9]
<b>BBi</b>	0.5392	550	560	-1.14	14.49
Calcul	0.5416 [25]				
	0.5390 [26]				

#### 4.1.1.2. La dynamique du réseau et les propriétés diélectriques

L'effet de la pression a été étudié sur les fréquences des phonons optique transversale  $\omega_{TO}$  et longitudinale  $\omega_{LO}$ , la charge effective de Born  $Z^*$  et les coefficients diélectriques  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_\infty$  pour BN, BP, BAs, BSb et BBi dans la structure zinc-blende. La pression a été variée en comprimant le volume jusqu'à 80%. Le code ABINIT calcul les forces et le tenseur des contraintes : la valeur de la pression est égale à la valeur négative de l'élément  $\sigma_{11}$  du tenseur de contrainte  $p=-\sigma_{11}$ .

**a. BN et BP :** Pour ces deux composés, les résultats expérimentaux pour l'effet de la pression sur  $\omega_{TO}$ ,  $\omega_{LO}$ ,  $\epsilon_\infty$  et  $Z^*$  se trouvent dans la référence [6]. En effet, en utilisant la spectroscopie Raman, Sanjuro *et al.* [6] ont mesuré pour BN à  $p=0$   $\omega_{LO}=1305 \pm 1$  cm<sup>-1</sup> et  $\omega_{TO}=1054.7 \pm 0.6$  cm<sup>-1</sup> et pour BP,  $\omega_{LO}=828.9 \pm 0.6$  cm<sup>-1</sup> et  $\omega_{TO}=799 \pm 1$  cm<sup>-1</sup>. Reich *et al.* [28] ont aussi mesuré les fréquences des phonons de BN et ont trouvé  $\omega_{LO}=1305 \pm 5$  cm<sup>-1</sup> et  $\omega_{TO}=1055 \pm 5$  cm<sup>-1</sup>. Nous voulons tout d'abord calculer ces valeurs à pression nulle, pour comparer nos calculs à ces expériences. Les valeurs obtenues à l'équilibre de  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$  ainsi que  $Z^*$ ,  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_\infty$ , pour

BN et BP dans la structure zinc-blende, sont présentées dans le tableau 4.1 et comparées aux valeurs expérimentales [6,28] et théoriques [9]. Les résultats obtenus à  $p=0$  pour BN ( $\omega_{LO}=1301 \text{ cm}^{-1}$  et  $\omega_{TO}=1071 \text{ cm}^{-1}$ ) sont en très bon accord avec l'expérience [6,28]. Cependant, pour BP la valeur  $\omega_{LO}=829 \text{ cm}^{-1}$  est reproduite dans notre travail alors que la valeur expérimentale [6]  $\omega_{TO}=799 \text{ cm}^{-1}$  est en bon accord avec celle que nous avons calculée  $\omega_{TO}=821 \text{ cm}^{-1}$ , avec une incertitude relative de 2% qui est une erreur standard de la DFPT-LDA. En effet, Vast *et al.* [29] ont trouvé que l'accord entre la théorie (en utilisant la DFPT implémentée dans le code PWSCF [30]) et l'expérience (en utilisant la spectroscopie Raman) est d'environ 2% pour les composés à base de bore.

Dans la figure 4.1, les fréquences des phonons  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$  obtenues pour BN sont tracées en fonction de la pression hydrostatique. Des relations analytiques pour la variation des fréquences des phonons de BN en fonction de la pression sont données par un ajustement quadratique :

$$\omega_{TO} = 1071 + 3.065p - 5.3 \cdot 10^{-3}p^2 \quad (4-1)$$

$$\omega_{LO} = 1301 + 2.84p - 4.86 \cdot 10^{-3}p^2 \quad (4-2)$$

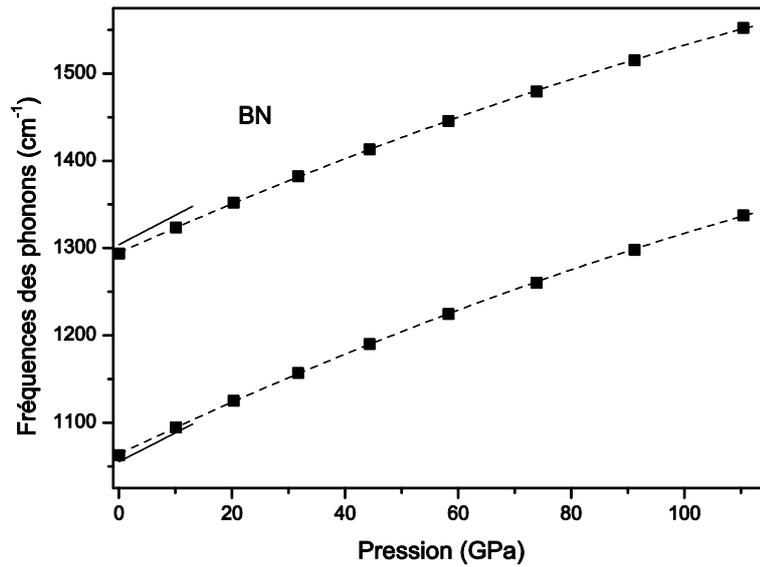
Pour comparer ces calculs, nous avons tracé la relation analytique publiée dans la ref. [6] et obtenue à partir d'un fit des valeurs expérimentales mesurées dans l'intervalle de pression  $0 \leq p \leq 10$  GPa. On voit bien que pour différentes valeurs de pression inférieures à 10 GPa, les valeurs calculées sont en bon accord avec l'expérience avec un écart inférieur à 1%.

Concernant le composé BP, les fréquences des phonons  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$  sont présentées dans la figure 2, en fonction de la pression. Un ajustement quadratique de ces valeurs donne :

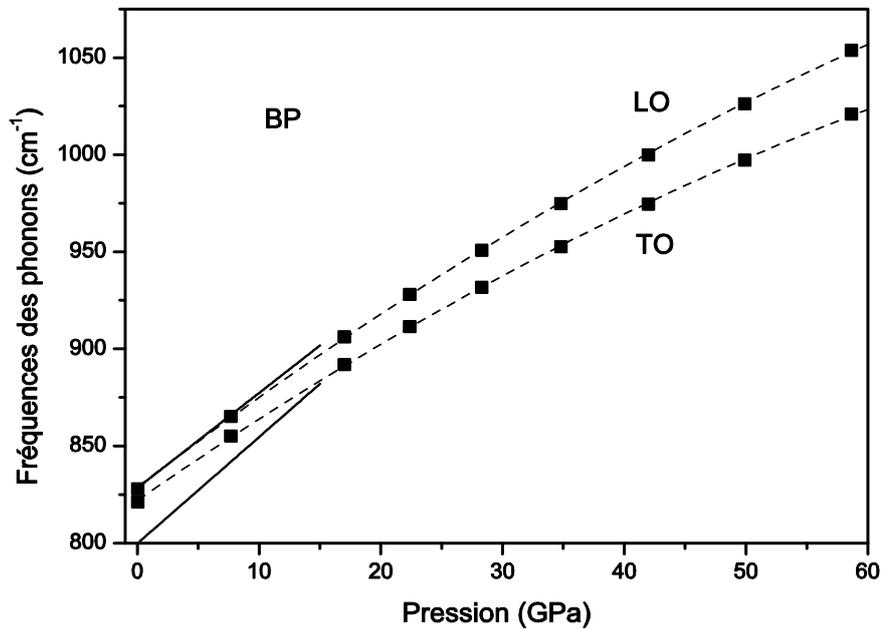
$$\omega_{TO} = 821 + 4.42p - 0.018p^2 \quad (4-3)$$

$$\omega_{LO} = 829 + 4.88p - 0.018p^2 \quad (4-4)$$

L'ajustement linéaire des fréquences des phonons mesurées dans la référence [6], est aussi représenté dans la figure 4.1. La figure montre bien le bon accord entre la courbe calculée de  $\omega_{LO}$  et celle mesurée avec une incertitude relative de 0.3%. Alors que la courbe obtenue pour  $\omega_{TO}$  est en accord avec l'expérience avec une incertitude de 2%.



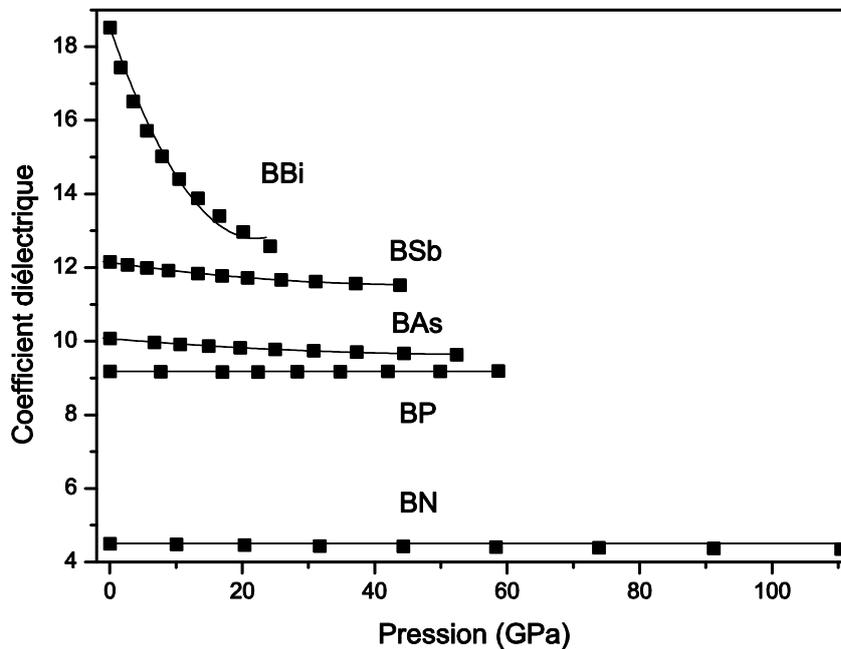
**Fig. 4.1.** La variation des fréquences des phonons  $LO(\Gamma)$  et  $TO(\Gamma)$  de BN avec la pression hydrostatique. (—) ref. [6] et (-----) ajustement quadratique de nos calculs.



**Fig. 4.2.** La variation des fréquences des phonons  $LO(\Gamma)$  et  $TO(\Gamma)$  de BP avec la pression. (—) la ref. [6] et (-----) ajustement quadratique des nos calculs.

Des calculs sont aussi effectués sur la variation des propriétés diélectriques en fonction de la pression. A l'équilibre ( $p=0$ ), la charge effective dynamique pour BN est  $Z^*=1.88$  qui est en bon accord avec l'expérience  $Z^*=1.984\pm 0.005$  [6]. Pour BP, la valeur obtenue  $Z^* = -$

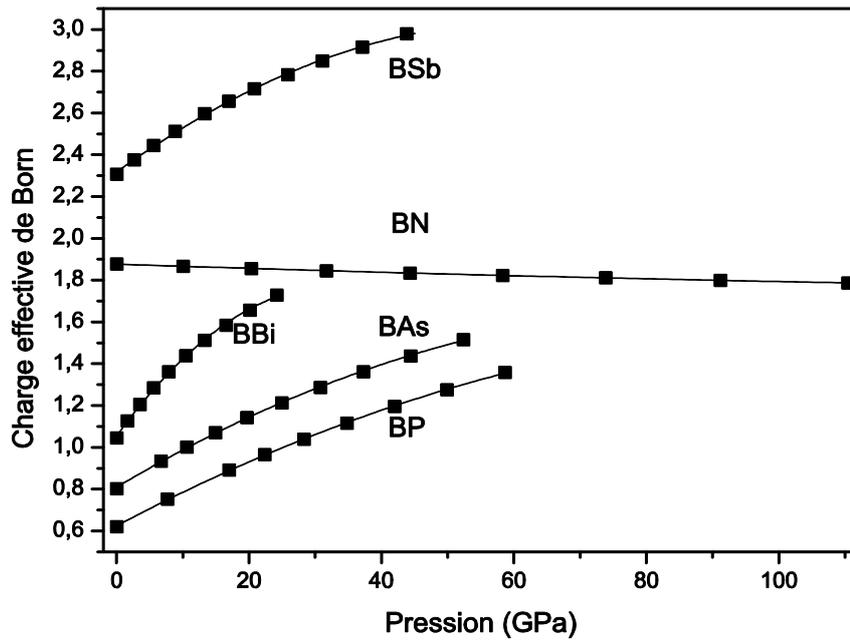
0.66 est en désaccord avec la valeur expérimentale  $Z^*=-1.34$  [6], mais elle est en bon accord avec celle calculée ( $Z^*=-0.75$ ) dans la ref. [9]. Le coefficient diélectrique obtenu ( $\epsilon_\infty=4.55$ ) est en bon accord avec les valeurs expérimentales  $\epsilon_\infty=4.50\pm 0.02$  [31] et  $\epsilon_\infty=4.46$  [32]. Pour BP, la valeur obtenue pour  $\epsilon_\infty$  est en bon accord avec la valeur expérimentale [23] et théorique [9] avec une incertitude d'environ 4% (voir tableau 4.1). Ce résultat est acceptable, si on prend en compte que la LDA surestime d'environ 10 % la contribution électronique au coefficient diélectrique.



**Fig. 4.3.** La variation de la permittivité infinie  $\epsilon_\infty$  en fonction de la pression pour BN, BP, BAs, BSb et BBi. (—) ajustement quadratique des nos calculs.

Dans le cas où  $p \neq 0$ , les valeurs calculées pour le coefficient diélectrique  $\epsilon_\infty$  sont représentées en fonction de la pression dans la figure 4.3. On voit bien que  $\epsilon_\infty$  de BN et BP varie peu en fonction de la pression. Dans la figure 4.4, les valeurs absolues de la charge effective  $Z^*$  sont tracées en fonctions de la pression.  $Z^*$  décroît lentement en fonction de la pression avec une pente de 5% pour BN alors que Sanjuro *et al.* [6] ont observé que  $Z^*$  reste constante. Les valeurs de  $Z^*$  obtenues pour BP croissent avec la pression alors que dans la référence [6],  $Z^*$  décroît. Un ajustement quadratique des valeurs calculées donne pour BP:

$$Z^* = -0.66 - 0.0175p + 8.35 \cdot 10^{-5}p^2 \quad (4-5)$$



**Fig. 4.4.** La variation de la charge effective dynamique en fonction de la pression pour BN, BP, BAs, BSb et BBi. (—) ajustement quadratique des nos calculs.

**b. BAs et BSb :** Pour BAs et BSb, il n'existe pas de valeurs expérimentales et théoriques en fonction de la pression, par contre une étude théorique a été effectuée à  $p=0$  [9]. On compare nos calculs obtenus avec ceux de la référence [9] à l'équilibre et on prédit la variation des différentes grandeurs avec la pression. En plus, comme les fréquences des phonons optiques  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$  sont en bon accord avec l'expérience pour BN et BP, on a calculé ces paramètres pour BAs et BSb pour des comparaisons avec d'éventuelles futures expériences. La figure 4.5 montre l'évolution des fréquences des phonons optiques.  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$  qui décroissent de manière non linéaire ; un ajustement quadratique en fonction de la pression est donnée par les relations suivantes pour BAs:

$$\omega_{TO} = 701 + 4.44p - 0.0218p^2 \quad (4-6)$$

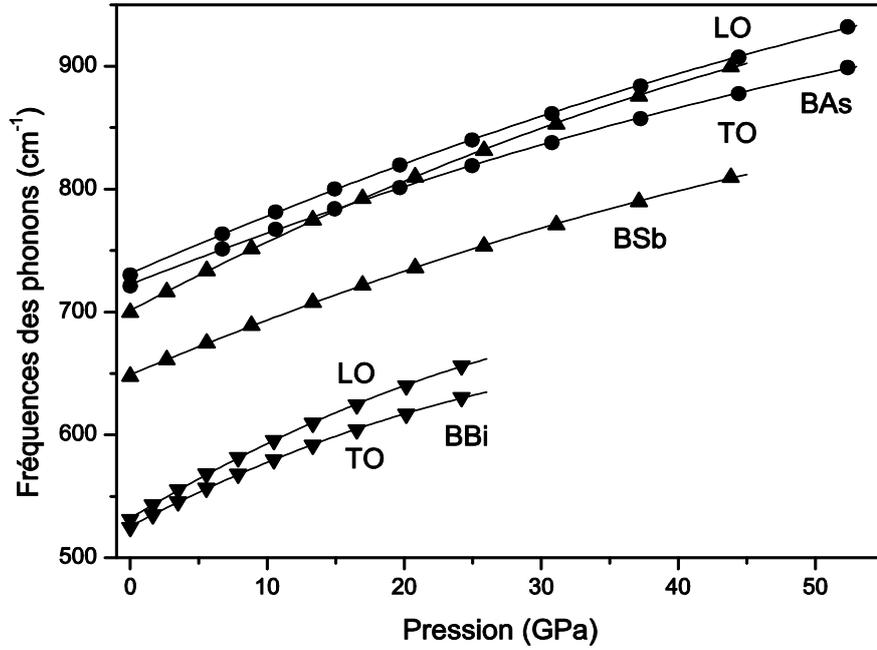
$$\omega_{LO} = 705 + 4.83p - 0.023p^2 \quad (4-7)$$

Et pour BSb,

$$\omega_{TO} = 605 + 5.14p - 0.034p^2 \quad (4-8)$$

$$\omega_{LO} = 623 + 5.98p - 0.038p^2 \quad (4-9)$$

A l'équilibre ( $p=0$ ),  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$  sont en bon accord avec les valeurs calculées [9] avec une incertitude relative de 1% pour BAs et BSb.



**Fig. 4.5.** La variation des fréquences des phonons  $LO(\Gamma)$  et  $TO(\Gamma)$  de BAs, BSb et BBi avec la pression. (—) de la ref. [6] et (-----) ajustement quadratique des nos calculs.

Les valeurs calculées du coefficient diélectrique  $\epsilon_{\infty}$ , pour BAs et BSb, sont tracées en fonction de la pression dans la figure 4.3. On voit que  $\epsilon_{\infty}$  décroît lentement avec la pression et un ajustement quadratique nous donne pour BAs :

$$\epsilon_{\infty} = 9.56 - 0.02p + 1.93 \cdot 10^{-4} p^2 \quad (4-10)$$

et pour BSb,

$$\epsilon_{\infty} = 10.72 - 0.054p + 6.4 \cdot 10^{-4} p^2 \quad (4-11)$$

Les valeurs obtenues de  $\epsilon_{\infty}$  à  $p=0$  sont en bon accord avec celles calculées dans la référence [9] avec une incertitude 1% pour BAs et de 5% pour BSb (voir tableau 4.1).

La charge effective  $Z^*$  pour BAs et BSb montrent une croissance non linéaire avec la pression et un ajustement quadratique avec la pression donne :

$$Z^* = -0.56 - 0.018p + 1.09 \cdot 10^{-4} p^2 \quad (4-12)$$

$$Z^* = -1.28 - 0.025p + 2.3 \cdot 10^{-4} p^2 \quad (4.13)$$

Les valeurs obtenues de la charge effective de Born à l'équilibre sont en très bon accord avec les valeurs théoriques de la ref. [9] avec une incertitude de 2% (voir tableau 4.1).

**c. BBI**: Dans le cas de BBI, aucune étude n'a été faite aussi bien en fonction de la pression qu'à l'équilibre pour  $p=0$ . Les valeurs obtenues sont des prédictions des fréquences des phonons. La figure 4.5 représente  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$  en fonction de la pression, on voit qu'elles augmentent en fonction de la pression. Un ajustement quadratique donne :

$$\omega_{TO} = 550 + 5.74p - 0.051p^2 \quad (4-14)$$

$$\omega_{LO} = 560 + 6.63p - 0.056p^2 \quad (4-15)$$

Les calculs prédictifs de  $\epsilon_\infty$  et  $Z^*$  pour BBI sont représentés sur la figure 3.  $\epsilon_\infty$  décroît avec la pression alors que  $Z^*$  augmente. Un ajustement quadratique donne :

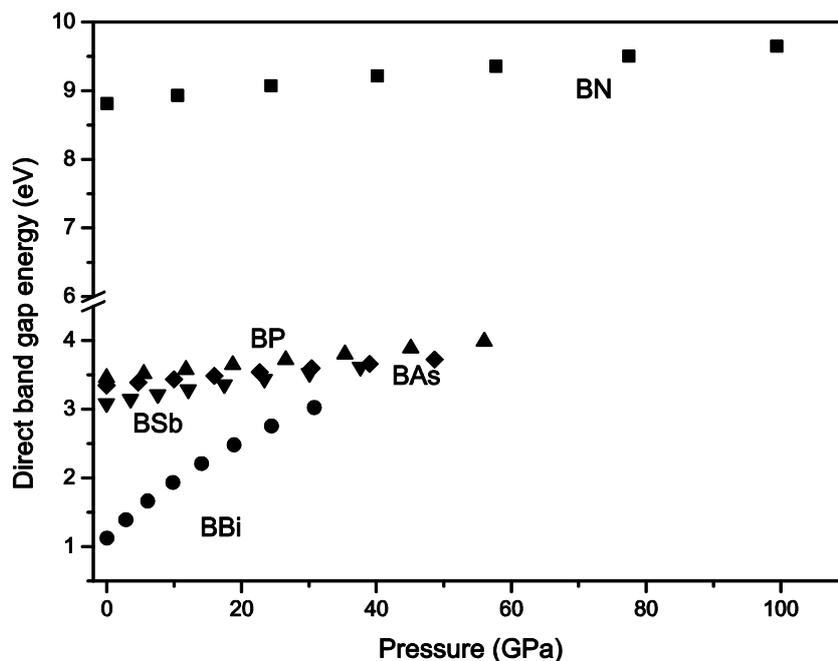
$$\epsilon_\infty = 14.49 - 0.22p + 3.73 \cdot 10^{-3} p^2 \quad (4-16)$$

$$Z^* = -1.14 - 0.035p + 4.33 \cdot 10^{-4} p^2 \quad (4-17)$$

#### 4.1.1.3. Propriétés électroniques

Les calculs des propriétés électroniques des composés à base de bore ont été effectués pour comprendre le comportement du coefficient diélectrique  $\epsilon_\infty$  calculé au point  $\Gamma$  en fonction de la pression. En effet, on trouve que  $\epsilon_\infty$  est constant pour BN et BP et décroît avec la pression pour BAs, BSb et BBI (voir figure 4.4). Le coefficient diélectrique est inversement proportionnel à l'énergie de la bande interdite ( $\epsilon_\infty \sim 1/E_g$ ). En général,  $E_g$  décroît en fonction de la pression par conséquent  $\epsilon_\infty$  doit croître.

La structure de bande des composés à base de bore est calculée pour les directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin. On trouve bien que tous les composés ont une bande interdite indirecte comme cela a été observé dans les références [8,25]. En effet, les valeurs obtenues pour l'énergie de la bande interdite indirecte ( $E_g$ ) montrent que  $E_g$  décroît avec la pression.



**Fig. 4.6.** La largeur de la bande interdite directe ( $\Gamma_{15V}-\Gamma_{15C}$ ) en fonction de la pression pour les composés à base de bore.

Il faut noter que les calculs de la dynamique du réseau et des propriétés diélectriques sont effectués au point  $\Gamma$  ou *la bande interdite est directe*. La figure 4.6. présente la largeur de la bande interdite directe ( $\Gamma_{15V}-\Gamma_{15C}$ ) en fonction de la pression. La figure montre que largeur de la bande interdite directe croît lentement en fonction de la pression pour BN, BP, BAs et BSb et croît plus rapidement en fonction de la pression pour BBI. A partir des figures 4.3. et 4.6., on voit bien que  $\epsilon_{\infty}$  (calculé au point  $\Gamma$ ) est en effet inversement proportionnel à la largeur de la bande interdite directe.

En conclusion, les fréquences des phonons TO et LO ont un comportement quadratique en fonction de la pression pour tous les composés à base de bore. Le coefficient diélectrique  $\epsilon_{\infty}$  et la charge effective de bore  $Z^*$  ont une forme quadratique en fonction de la pression pour BAs, BSb et BBI, par contre ils restent constants pour BN et BP. Nos calculs sont en bon accord avec l'expérience pour BN et BP et proposent des valeurs prédictives sur la variation des différents paramètres en fonction de la pression pour les composés BAs, BSb et BBI.

### 4.1.2. Propriétés élastiques et dynamique du réseau de l'alliage $Zn_xCd_{1-x}Se$ .

L'alliage  $Zn_xCd_{1-x}Se$  (ZCS) est un semiconducteur de type II-VI à large bande interdite qui a un grand potentiel pour le développement des diodes laser qui émettent dans le bleu et le vert [33,34]. Il est aussi utilisé dans les structures à puits quantiques  $Zn_xCd_{1-x}Se/ZnSe$  [35] et dans les puits quantique double asymétrique  $Zn_{1-x}Mn_xSe/Zn_xCd_{1-x}Se$  [36].

Dans cette partie, on s'intéresse à la prédiction des propriétés élastiques et à la dynamique du réseau de  $Zn_xCd_{1-x}Se$  en fonction de la composition ( $x$ ) dans la structure zinc-blende (B3). On étudie la variation des fréquences des phonons optiques transversale ( $\omega_{TO}$ ) et longitudinale ( $\omega_{LO}$ ) au point  $\Gamma$ , du coefficient diélectrique ( $\epsilon_\infty$ ) et de la charge effective dynamique ( $Z^*$ ) en fonction de la composition. L'approximation du cristal virtuel (VCA) a été utilisée pour le traitement du désordre atomique dans l'alliage ternaire  $Zn_xCd_{1-x}Se$ . Les calculs obtenus seront comparés à des résultats expérimentaux, de  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$  pour différentes compositions, publiés par d'autres auteurs [37]. Cette comparaison permet de montrer que la VCA est pertinente pour le calcul des fréquences des phonons dans les alliages et apte à prédire d'autres paramètres comme  $\epsilon_\infty$  et  $Z^*$  et les propriétés élastiques  $C_{ij}$ . Pour vérifier l'efficacité de la VCA à calculer les propriétés élastiques, les constantes élastiques ont été calculées, pour des super-cellules cubique simple à 8 atomes pour la structure ordonnée avec  $x=0.25, 0.5$  et  $0.75$ ; afin de les comparés à celles obtenues à l'aide de la VCA.

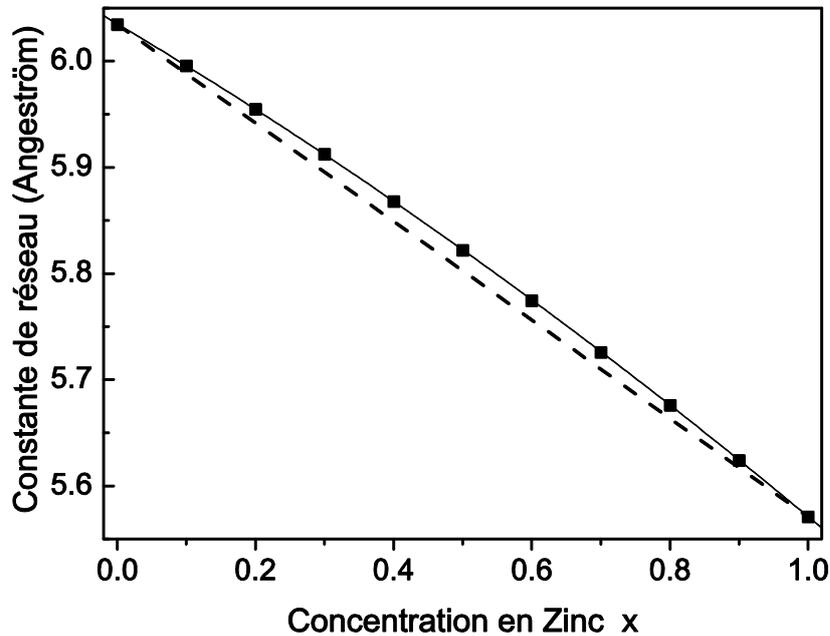
Les calculs ab-initio ont été effectués par la DFPT [12-16] implémentée dans le code ABINIT [11] en utilisant la LDA (proposée par Teter et Pade) et les pseudopotentiels générés par la méthode de Troullier-Martins [38]. La technique de Monkhorst et Pack [19] où le nombre de points- $\mathbf{k}$  utilisé est  $6X6X6$  et l'énergie de coupure  $E_{cut}$  est fixée à 80 Hartree (1 Hartree=27.211396 eV) afin que l'énergie totale soit calculée à  $10^{-5}$  Hartree près.

#### 4.1.2.1. La variation de la constante de réseau en fonction de la composition

Pour calculer la constante de réseau  $a_0$  à l'équilibre thermodynamique, nous avons utilisé la méthode d'optimisation structurale basée sur technique de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [20]. Les valeurs  $a_0(x)$  de  $Zn_xCd_{1-x}Se$  obtenues pour différentes composition ( $x$ ), sont représentées sur la figure 4.7 et ajustées par une relation quadratique :

$$a_0(x) = (1-x)a_0^{CdSe} + xa_0^{ZnSe} + bx(1-x) \quad (4-18)$$

où  $b=0.777$  nm est le paramètre de courbure. Dans la figure 4.7, on observe un faible à loi de mélange de Vegard (approximation linéaire) des valeurs  $a_0(x)$  obtenues. En plus, les valeurs de  $a_0$  calculées pour ZnSe (0.5571 nm) et CdSe (0.6035 nm) sont en très bon accord avec l'expérience [39] (0.5668 et 0.6052, respectivement) avec un écart inférieur à 2%.



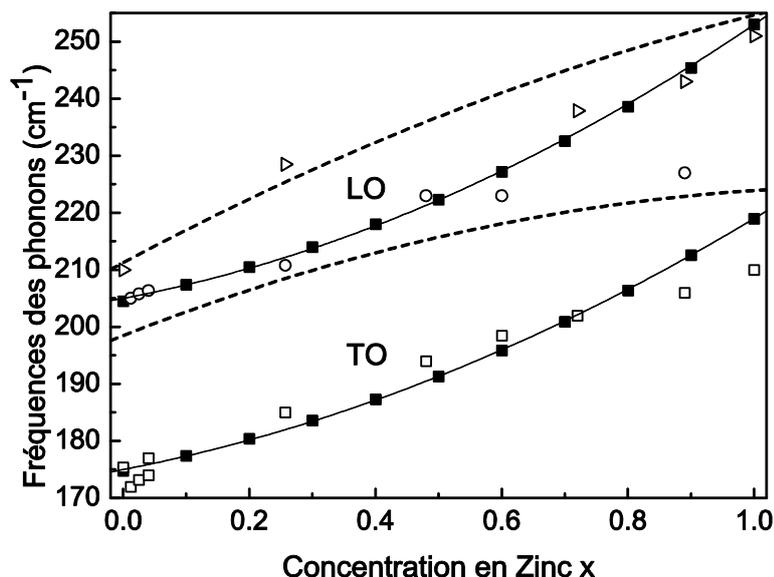
**Fig. 4.7.** La constante de réseau de  $Zn_xCd_{1-x}Se$  en fonction de la concentration pour la phase zinc-blende (■), (—) ajustement quadratique. (-----) la loi de Vegard

#### 4.1.2.2. La variation de la dynamique du réseau et des propriétés diélectriques en fonction de la composition

Les valeurs obtenues des fréquences des phonons optique transversale ( $\omega_{TO}$ ) et longitudinale ( $\omega_{LO}$ ) au point  $\Gamma$  de l'alliage ternaire  $Zn_xCd_{1-x}Se$  sont reportées dans la figure 4.8 pour différentes concentrations (x). Les valeurs expérimentales [37] sont aussi visualisées sur la figure 4.8 pour comparaison. Les valeurs calculées de  $\omega_{LO}$  sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales [37] avec un écart relatif inférieur à 3% (voir figure 4.8). Les valeurs calculées de  $\omega_{LO}$  sont ajustées avec la relation quadratique suivante:

$$\omega(x) = (1-x)\omega^{CdSe} + x\omega^{ZnSe} + bx(1-x) \quad (4-19)$$

où  $b_{TO}=-22.08$   $cm^{-1}$  et  $b_{LO}=-25.86$   $cm^{-1}$  sont les paramètres de courbure pour  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$ , respectivement.



**Fig. 4.8.** La variation en fonction de la concentration des fréquences optiques LO et TO (■) au point  $\Gamma$ . (—) ajustement quadratique. Les valeurs expérimentales TO (□) et LO (Δ, ○) de la référence [37]. (----) Courbes calculées avec le modèle MREI pour la mixture des cristaux ZnSe et CdSe de la Ref. [40].

Dans la figure 4.8, les points expérimentaux de la référence [37] sont reportés, ainsi que les courbes calculées à l'aide du modèle (Modified Random Element Isodisplacement model) [40] pour des cristaux mixtes (CdSe, ZnSe) de ZCS exhibant un comportement à un mode ou bien intermédiaire si l'on considère les explications des auteurs de la ref. [37]. Il n'y a pas un bon accord entre les points expérimentaux et les courbes théoriques du mode longitudinal (fig. 4.8. courbe pointillée, en haut) ou bien du mode d'impureté (fig. 4.8. courbe pointillée, en bas) calculées par le modèle MREI, tout au moins lorsque l'on se trouve suffisamment loin des bords. Ce n'est pas le cas pour le mode transverse TO qui semble être moins affecté par les imperfections du cristal et assez bien estimé, aussi bien par le modèle MREI que par notre calcul ab initio avec la méthode VCA. Cependant, nos calculs VCA semblent reproduire assez bien les résultats expérimentaux lorsque la solution solide ternaire est réputée être bien définie. Ce n'est bien sûr pas le cas pour les deux points  $x=0.26$  et  $x=0.89$  (voir fig. 4.8.) qui sont naturellement attribués à un comportement intermédiaire de cristal mixte CdSe et ZnSe, et qui sont par contre bien estimés par le modèle MREI, pertinent dans ce cas.

Pour les deux cas limites, les valeurs obtenues de LO et TO, pour ZnSe et CdSe dans la structure zinc-blende, sont représentées dans le tableau 4.2 et comparées avec les valeurs expérimentales [37,41-43].

**Tableau 4.2.** Les fréquences des phonons au point  $\Gamma$ , la charge effective dynamique et la constante diélectrique pour ZnSe et CdSe dans la structure zinc-blende. Les valeurs expérimentales [37,41-45] sont reportées pour comparaison.

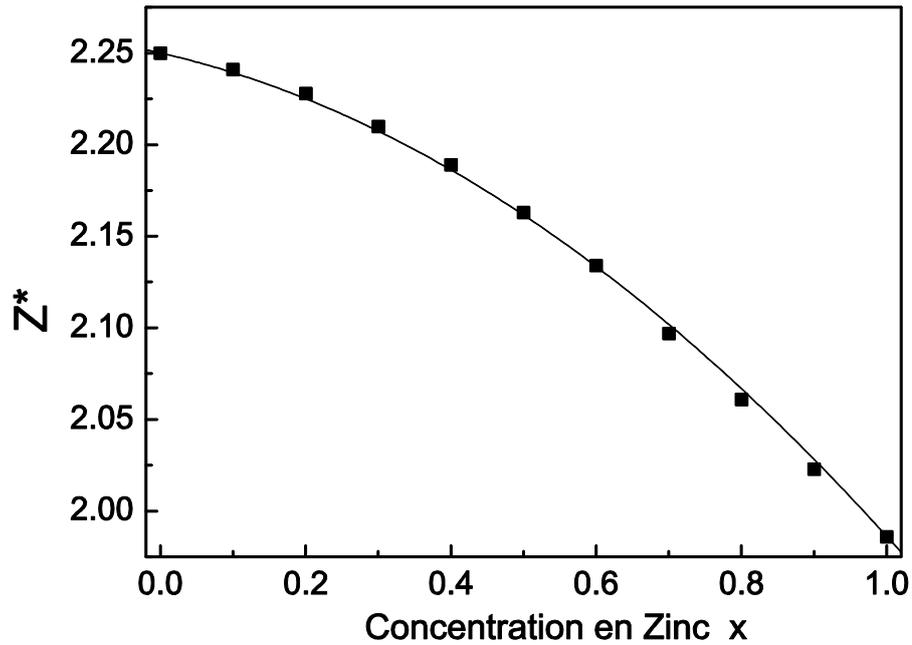
	$\omega_{TO}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_{LO}$ (cm <sup>-1</sup> )	$Z^*$	$\epsilon_{\infty}$
CdSe	175	205	2.25	8.7
Expérience	175.4 [37]	210.3 [37]	2.30 [44]	5.8 [43]
	175 [43]			
ZnSe	219	253	1.97	7.9
Expérience	213 [41]	257 [41]	2.03 [44]	5.9 [45]
	205 [42]	253 [42]		

Le bon résultat obtenu, des fréquences des phonons en fonction de la concentration à l'aide de la VCA, prouve l'efficacité de celle-ci à pouvoir prédire d'autres paramètres où l'expérience n'est pas encore réalisée. C'est pourquoi, des calculs sur le coefficient diélectrique  $\epsilon_{\infty}$  et la charge effective de Born  $Z^*$  ont été effectués afin de prédire le comportement de ces paramètres en fonction de la concentration en Zinc dans  $Zn_xCd_{1-x}Se$ .  $\epsilon_{\infty}$  et  $Z^*$  peuvent être obtenus directement à partir des calculs de DFPT en utilisant le code ABINIT. La figure 4.9 montre les valeurs obtenues de  $Z^*$  pour différentes valeurs de concentration et un ajustement suivant la relation suivante

$$Z^*(x) = (1-x)Z^{*CdSe} + xZ^{*ZnSe} + bx(1-x) \quad (4-20)$$

avec un paramètre de courbure  $b=0.174$ .

Les valeurs obtenues  $Z^*=1.986$  pour ZnSe et  $Z^*=2.25$  pour CdSe sont en bon accord, avec un écart relatif de 2% par rapport aux valeurs expérimentales de la référence [44]: 2.03 et 2.3, respectivement.



**Fig. 4.9.** La charge effective dynamique en fonction de la concentration.

Les valeurs calculées du coefficient diélectrique, pour les deux cas limite ZnSe et CdSe, ne sont pas en bon accord avec l'expérience [45] (voir tableau 4.2), cela est dû au fait que  $\epsilon_\infty$  est inversement proportionnel à la largeur de la bande interdite  $E_g$  (voir section précédente) et il est bien admis que la LDA sous-estime  $E_g$ . La constante diélectrique statique  $\epsilon_0$  est aussi déduite en utilisant la relation Lyddane–Sachs–Teller. Les valeurs obtenues de  $\epsilon_\infty$  et  $\epsilon_0$  sont reportées sur la figure 4.10. Un ajustement à l'aide de la relation quadratique suivante est réalisé:

$$\epsilon(x) = (1-x)\epsilon^{\text{CdSe}} + x\epsilon^{\text{ZnSe}} + bx(1-x) \quad (4-21)$$

où  $b_\infty = -1.55$  et  $b_0 = -1.99$  sont les paramètres de courbure pour  $\epsilon_\infty$  et  $\epsilon_0$ .

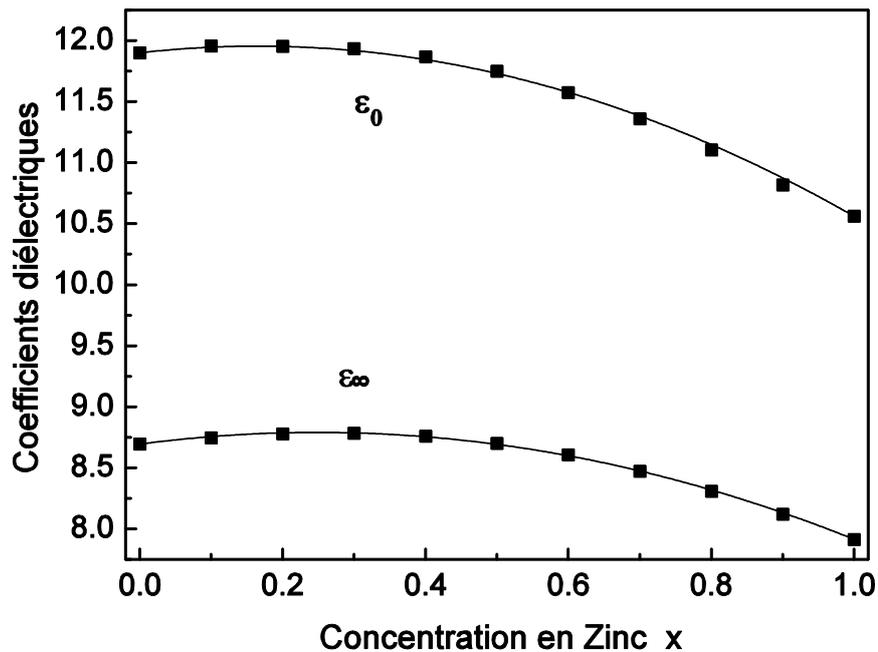


Fig. 4.10. Les coefficients diélectriques en fonction de la concentration.

#### 4.1.2.3. La variation des propriétés élastiques en fonction de la concentration

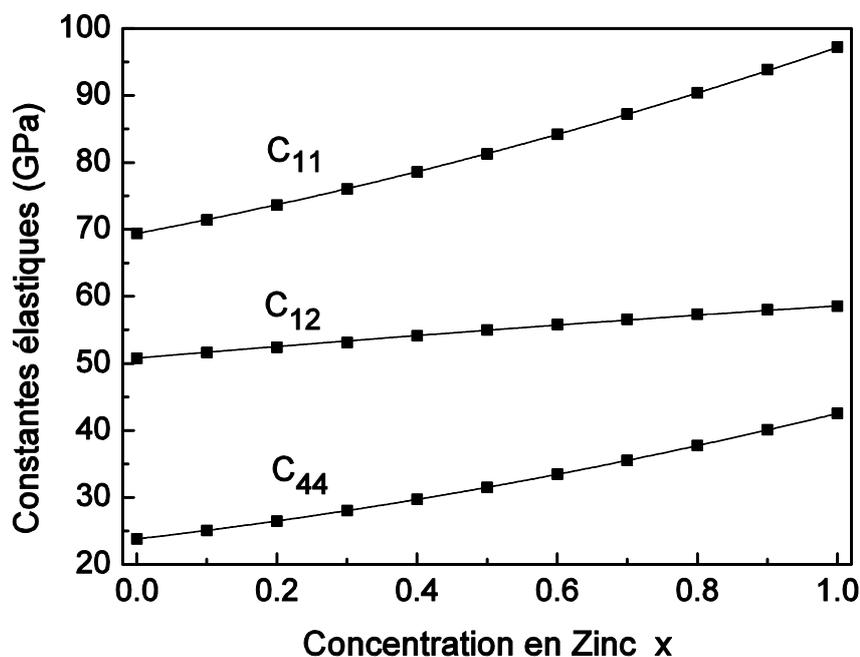
Parmi les méthodes utilisées dans les calculs ab-initio des constantes élastiques, on a utilisé dans la section suivante (pour le  $\beta$ -SiC) la méthode proposée par Nielson et Martin [46]. Pour le calcul des constantes élastiques de l'alliage  $Zn_xCd_{1-x}Se$ , on suit la méthode de Hamman *et al.* [47]. Les constantes élastiques obtenues  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  montrent une croissance non-linéaire en fonction de la concentration  $x$  et elles sont ajustées avec la relation suivante:

$$C_{ij}(x) = (1-x)C_{ij}^{CdSe} + xC_{ij}^{ZnSe} + b_{ij}x(1-x) \quad (4-22)$$

Les valeurs obtenues de  $b_{ij}$  à partir de l'ajustement de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  sont  $b_{11}=7.99$  GPa,  $b_{12}=-1.13$  GPa et  $b_{44}=6.65$  GPa.

Pour les deux cas limites, les valeurs de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  obtenues pour CdSe et ZnSe pour la structure zinc-blende sont reportées dans le tableau 4.3 et comparées aux valeurs expérimentales de la référence [48]. Pour CdSe, il n'existe pas de valeurs expérimentales publiées, par conséquent on fait une comparaison avec les valeurs théoriques de [49] pour lesquelles on trouve un bon accord. D'autre part pour ZnSe, les valeurs obtenues pour les

constantes élastiques sont en bon accord avec l'expérience dans un intervalle d'incertitude relative inférieur à 10%.



**Fig. 4.11.** La variation des constantes élastiques de  $Zn_xCd_{1-x}Se$  dans la structure zinc-blende en fonction de la concentration.

**Tableau 4.3.** Les constantes élastiques de  $ZnSe$  et  $CdSe$  dans la phase zinc-blende (B3). Les valeurs expérimentales [48] et théoriques [49] sont reportées pour comparaison.

	C <sub>11</sub> (GPa)	C <sub>12</sub> (GPa)	C <sub>44</sub> (GPa)
CdSe	69.4	50.8	23.8
Calcul	65 [49]	49 [49]	
ZnSe	97.2	58.6	42.5
Expérience	87.2 [48]	52.4 [48]	39.2 [48]

Pour vérifier la fiabilité de l'utilisation de la méthode VCA dans les calculs des constantes élastique de l'alliage  $Zn_xCd_{1-x}Se$ , la méthode super-cellule a été utilisée pour comparaison avec la VCA. Pour cela, on a utilisé une super-cellule avec une structure cubique simple ordonnée avec 8 atomes, contenant 1 ( $x=0.25$ ), 2 ( $x=0.5$ ) et 3 ( $x=0.75$ ) atomes de Zn substitués sur les sites (positions) de Cd. Les structures à l'équilibre thermodynamique sont obtenues par relaxation en utilisant la méthode BFGS de telle manière que la force calculée

sur chaque atome est inférieur  $10^{-5}$  Hartree/bohr. Les calculs sont effectués avec une énergie de coupure de 70 Hartree et un nombre de points- $\mathbf{k}$  6X6X6. Pour le cas de la super-cellule  $x=0.5$ , dans la quelle la symétrie cubique est brisée, la moyenne cubique des constantes élastiques est définie par :

$$C_{11} = \frac{1}{3}(C'_{11} + C'_{22} + C'_{33}) \quad (4-23)$$

$$C_{12} = \frac{1}{3}(C'_{12} + C'_{23} + C'_{13}) \quad (4-24)$$

$$C_{44} = \frac{1}{3}(C'_{44} + C'_{55} + C'_{66}) \quad (4-25)$$

Les valeurs obtenues sont représentées dans le tableau 4.4 pour comparaison avec celles calculées avec la VCA. On voit que les deux méthodes VCA et super-cellule sont en très bon accord avec un écart relatif inférieur 3%.

**Tableau 4.4.** Le paramètre de réseau et les constants élastiques pour  $x=0.25, 0.5$  et  $0.75$  pour comparaison entre l'approximation VCA et la méthode super-cellule.

		$a_0$ (nm)	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)
$x=0.25$	VCA	0.5934	75.68	53.02	27.43
	supercell	0.5916	75.06	52.69	27.05
$x=0.5$	VCA	0.5823	81.30	54.99	31.50
	supercell	0.5801	81.03	54.99	31.18
$x=0.75$	VCA	0.5701	88.88	57.03	36.64
	supercell	0.5687	88.62	56.57	35.65

En conclusion, la variation des fréquences des phonons optiques  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$ , de l'alliage  $Zn_xCd_{1-x}Se$ , en fonction de la composition ( $x$ ) est en bon accord avec l'expérience avec une incertitude relative de 2%. Les constantes élastiques, le coefficient diélectrique et la charge effective dynamique ont une forme quadratique en fonction de la concentration en zinc. Dans les deux cas limites CdSe et ZnSe, dans la plus part des cas, le calcul reproduit assez bien les valeurs expérimentales disponibles. Cependant, il est raisonnable de penser que nos calculs puissent prédire les propriétés diélectriques et élastiques de l'alliage  $Zn_xCd_{1-x}Se$  dans le cas où les valeurs expérimentales ne sont pas disponibles.

### 4.1.3. La dynamique du réseau de l'alliage $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$

L'alliage ternaire  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  est important pour des applications dans les composants optiques car il a un gap direct correspondant à une longueur d'onde de la lumière visible, selon la composition  $x$ , dans le domaine du bleu-vert. Dans la dernière décennie, des études expérimentales [50, 58] ont été effectuées sur la croissance de cet alliage avec différentes méthodes techniques ainsi que sur la caractérisation de ses propriétés physiques. Des études théoriques [59, 61] ont été aussi faites sur les propriétés de  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ .

Dans cette partie du travail de thèse, on s'intéresse à la prédiction de la dynamique du réseau de  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  en fonction de la composition ( $x$ ) dans la structure zinc-blende (B3). On étudie la variation des fréquences des phonons optiques transversale ( $\omega_{\text{TO}}$ ) et longitudinale ( $\omega_{\text{LO}}$ ) au point  $\Gamma$ , le coefficient diélectrique ( $\epsilon_\infty$ ) et la charge effective dynamique ( $Z^*$ ) en fonction de la composition. On compare les calculs obtenus, de  $\omega_{\text{TO}}$  et  $\omega_{\text{LO}}$  pour différentes compositions, aux résultats expérimentaux [55-58] ainsi qu'aux valeurs calculées [61].

A partir de la variation de la fréquence de  $\omega_{\text{LO}}$  avec la composition, obtenue par des expériences Raman pour  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , les auteurs de la référence [59] ont observé que le cristal  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  a un comportement de cristal mixte à un phonon, c.à.d.  $\omega_{\text{LO}}(x)$  varie continument de  $\omega_{\text{LO}}(\text{ZnSe})$  à  $\omega_{\text{LO}}(\text{ZnTe})$ . Cependant, les études expérimentales supplémentaires [56-58] montrent que le comportement du mode de vibration du réseau de  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  peut avoir un comportement d'un mode intermédiaire plutôt qu'un comportement à un seul-mode. En utilisant la spectroscopie Raman et la spectroscopie de réflexion infrarouge (FTIR), ils ont trouvé des modes de vibrations additionnels dont les fréquences sont situées entre celles des phonons TO et LO. Pagès et co-auteurs [61] ont utilisé la méthode de percolation [62] pour expliquer les modes intermédiaires mesurés.

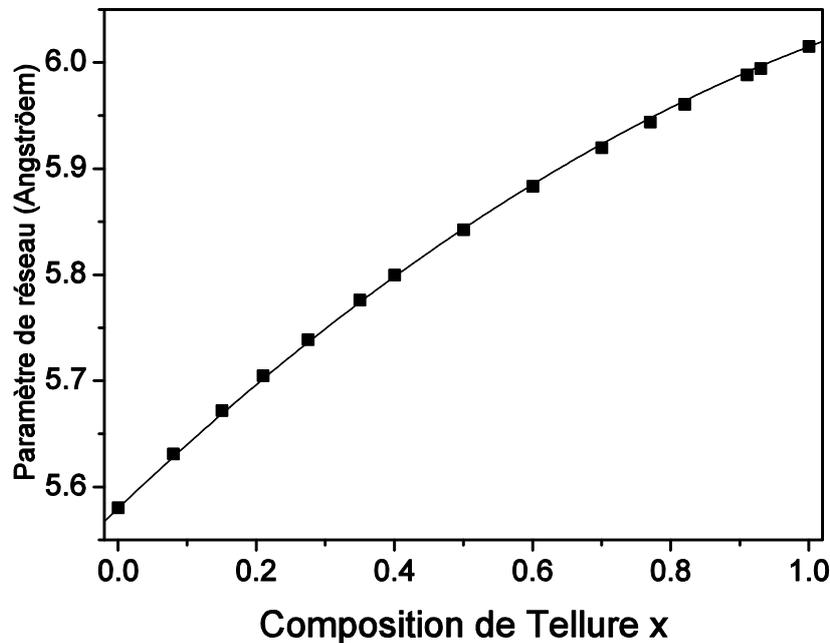
Les calculs ab-initio ont été effectués par la DFPT implémentée dans le code ABINIT [11], en utilisant la LDA (proposée par Teter et Pade) [18] et les pseudopotentiels générés par la méthode Hartwigsen-Goedecker-Hutter [17]. La technique de Monkhorst et Pack [19] où la grille de points-k utilisée est 6X6X6 et l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$  est fixée à 110 Hartree (1 Hartree=27.211396 eV) afin que l'énergie totale soit calculée à  $10^{-5}$  Hartree près.

#### 4.1.3.1. La variation de la constante de réseau en fonction de la composition

Pour calculer la constante de réseau  $a_0$  à l'équilibre thermodynamique, nous avons utilisé la méthode d'optimisation structurale basée sur technique de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [20]. Les valeurs  $a_0(x)$  obtenues pour  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , pour différentes concentration ( $x$ ) de tellure, sont représentées sur la figure 4.12. Une relation analytique est donnée pour la dépendance du paramètre de maille en fonction de la concentration obtenu par un ajustement quadratique :

$$a_0(x) = 5.5805 + 0.6155x - 0.1807x^2 \quad (\text{\AA}) \quad (4-26)$$

Les valeurs de  $a_0$  calculées pour  $\text{ZnSe}$  (5.581 \AA) et  $\text{ZnTe}$  (6.015 \AA) sont en bon accord avec les valeurs expérimentales [39] (5.668 et 6.104 \AA, respectivement) avec une erreur relative inférieur à 2%.



**Fig. 4.12.** Paramètre de réseau de  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  en fonction de la composition ( $x$ ) en tellure pour la phase zinc-blende (■), (—) ajustement quadratique.

La légère différence dans  $a_0$  de  $\text{ZnSe}$ , obtenues dans les calculs faits pour  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$  et  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , est due aux différents pseudo-potentiels utilisés dans les calculs des propriétés de ces deux alliages.

### 4.1.3.2. Variation de la dynamique du réseau et des propriétés diélectriques en fonction de la composition

La figure 4.12 montre les valeurs obtenues de  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$  pour l'alliage désordonné de  $ZnSe_{1-x}Te_x$  pour différents taux de concentration  $x$ . Des valeurs expérimentales [56] et théoriques [61] sont représentées aussi sur cette figure pour comparaison. Les valeurs simulées des phonons longitudinaux  $\omega_{LO}$  pour différentes concentrations  $x$  sont en bon accord avec les valeurs expérimentales [56] et calculées [61]. Les valeurs simulées des phonons transversaux  $\omega_{TO}$  sont en bon accord avec les valeurs expérimentales [56] avec une incertitude relative de 5%. On trouve une surestimation systématique de  $10 \text{ cm}^{-1}$  pour les modes TO calculés comparativement aux résultats expérimentales ce qui indique l'erreur absolue des calculs. Ces résultats montrent que la VCA est une méthode efficace pour prédire les fréquences des phonons des modes mixtes. D'autres modes intermédiaires qui sont localisés entre les modes TO et LO peuvent être expliqués selon le modèle de percolation [61]. Les fréquences des phonons de  $ZnSe_{1-x}Te_x$  sont ajustées par une fonction quadratique:

$$\omega_{TO} = 252 - 65.7x + 23.4x^2 \quad (\text{en cm}^{-1}) \quad (4-27)$$

$$\omega_{LO} = 217 - 43.9x + 14.9x^2 \quad (\text{en cm}^{-1}) \quad (4-28)$$

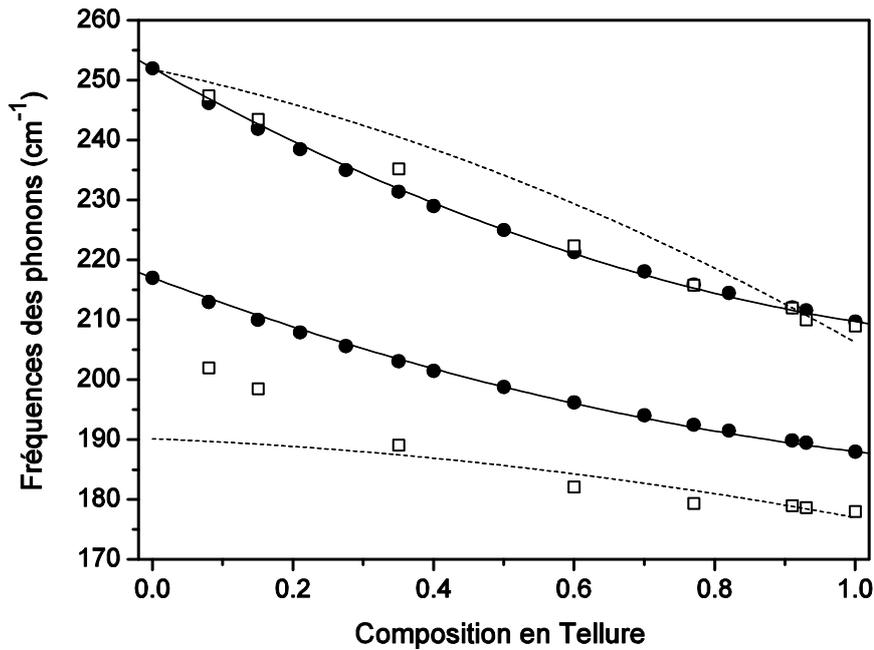
Pour les deux cas limites, les valeurs obtenues des fréquences des phonons TO et LO pour ZnSe et ZnTe dans la structure zinc-blende sont représentées dans le tableau 4.5 et comparées aux valeurs expérimentales [63-66].

La VCA peut prédire la constante diélectrique  $\epsilon_\infty$ , la charge effective dynamique de Born  $Z^*$  et les fréquences des phonons pour les autres points de haute symétrie X et L de l'alliage ternaire  $ZnSe_{1-x}Te_x$  où les valeurs expérimentales ne sont disponibles que pour les binaires ZnSe et ZnTe.

La figure 4.13 montre les valeurs obtenues pour  $Z^*$  pour différentes concentration  $x$ . Un ajustement quadratique de ces valeurs donne:

$$Z^* = 1.995 - 0.0053x - 0.0457x^2 \quad (4-29)$$

Pour les deux cas limites, les valeurs simulées de la charge effective dynamique  $Z^*=1.995$  pour ZnSe et  $Z^*=1944$  pour ZnTe sont en bon accord avec l'expérience [66] (2.03 et 2.0, respectivement) avec une incertitude relative inférieure à 3% (voir tableau 4.5).



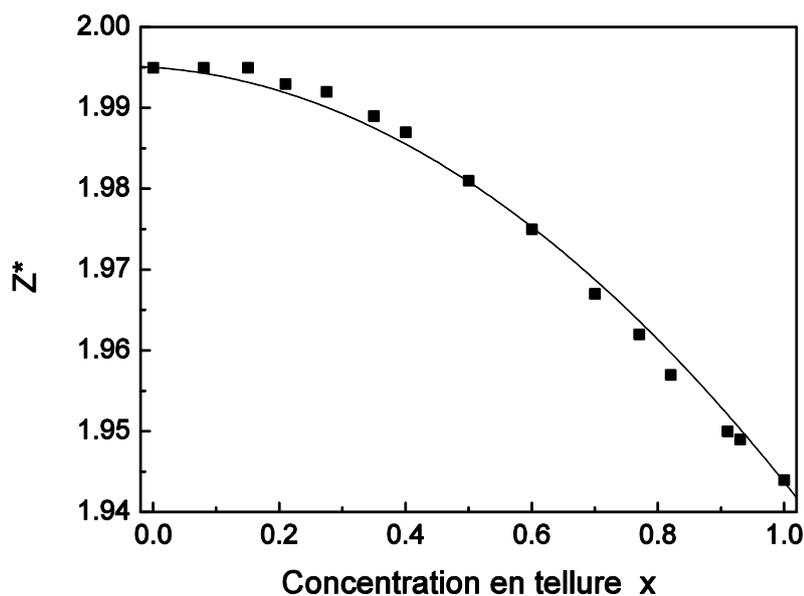
**Fig. 4.13.** Dépendance en composition des fréquences des phonons optiques TO et LO ( $\bullet$ ) au point  $\Gamma$  dans la phase zinc-blende. (—) ajustement quadratique. (----) Calcul avec le modèle percolation de la référence [61]. Valeurs expérimentales de TO et LO ( $\square$ ) de la ref. [56].

Les valeurs calculées de la constante diélectrique  $\epsilon_\infty$  pour les binaires ZnSe et ZnTe ne sont pas en bon accord avec l'expérience [67] (voir tableau 4.5), cela est dû au fait que  $\epsilon_\infty$  est inversement proportionnelle à l'énergie de la bande interdite  $E_g$  et c'est bien connu que l'approximation LDA sous-estime  $E_g$ . La constante  $\epsilon_0$  est aussi déduite en utilisant la relation de Lyddane–Sachs–Teller. Les valeurs obtenues de  $\epsilon_\infty$  et  $\epsilon_0$  sont représentées sur la figure 4.14 et l'ajustement de  $\epsilon_\infty$  donne:

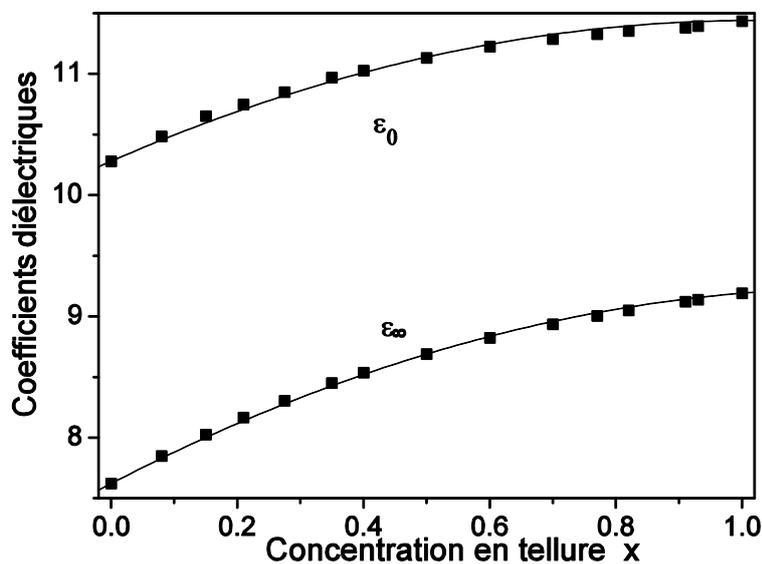
$$\epsilon_\infty = 7.62 + 2.70x - 1.13x^2 \quad (4-30)$$

**Tableau 4.5.** Les fréquences des phonons au point  $\Gamma$ , les charges effectives et les constantes diélectriques pour ZnSe et ZnTe dans la structure zinc-blende avec les valeurs expérimentales [63-67] pour comparaison.

	$\omega_{\text{TO}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\omega_{\text{LO}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$Z^*$	$\epsilon_\infty$
ZnSe	217	252	1.995	7.6
Expérience	213 [63]	257 [63]	2.03 [66]	5.9 [67]
	205 [64]	253 [64]		
ZnTe	188	210	1.944	9.2
Expérience	177 [65]	205 [65]	2.0 [66]	7.3 [67]



**Fig.4.14.** Dépendance en composition de la charge effective l'alliage  $ZnSe_{1-x}Te_x$



**Fig.4.15.** Dépendance en composition des coefficients diélectriques de l'alliage  $ZnSe_{1-x}Te_x$

#### 4.1.3.3. La variation des fréquences des phonons aux haut points de symétrie en fonction de la concentration

Les calculs ont été effectués pour les modes optiques longitudinal (LO) et transversal (TO) et les modes acoustiques longitudinal (LA) et transversal (TA) aux points X (0.5, 0, 0) et au

point L(0.5,0.5,0). Les valeurs obtenues pour les différentes compositions (x) de l'alliage ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> sont présentées sur la figure 4.16 et sont ajustées quadratiquement:

**au point X** (en cm<sup>-1</sup>)

$$TA(X)=52-20x+8x^2 \quad (4-31.a)$$

$$LA(X)=173-40.8x+6.8x^2 \quad (4-31.b)$$

$$TO(X)= 218-56.5x+19.9x^2 \quad (4-31.c)$$

$$LO(X)= 219-48.3x+14.7x^2 \quad (4-31.d)$$

et **au point L** (en cm<sup>-1</sup>)

$$TA(L)= 67.5-25.2x+10.7x^2 \quad (4-32.a)$$

$$LA(L)= 199-75.2x+22.6x^2 \quad (4-32.b)$$

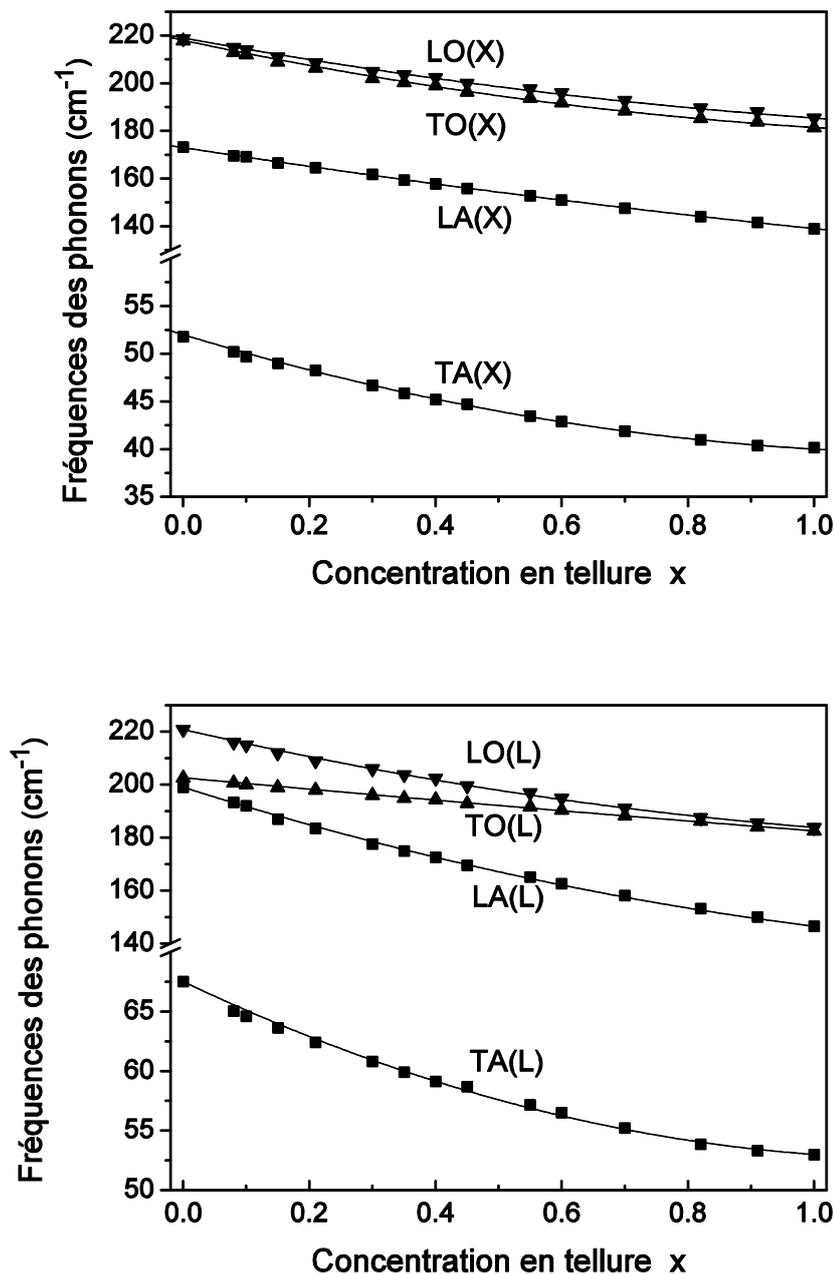
$$TO(L)= 202.6-22x+2x^2 \quad (4-32.c)$$

$$LO(L)= 221-55x+18x^2 \quad (4-32.d)$$

Pour les deux binaires, la table 4.6 résume les valeurs obtenues des fréquences des phonons TA, LA, LO et TO pour ZnSe et ZnTe dans la structure zinc-blende ainsi que les valeurs expérimentales [64,65,41] pour comparaison. Les valeurs de LO et TO simulées pour ZnSe sont en bon accord avec les valeurs expérimentales [64,68] pour les deux points de symétrie X et L. Cependant, les valeurs de LA et TA ne sont pas en bon accord avec l'expérience [41]. Les valeurs calculées pour ZnTe sont en bon accord avec les valeurs expérimentales [65] pour LO(X), TO(X), LA(X) et LO(L), mais les autres fréquences des phonons diffèrent d'environ 10 cm<sup>-1</sup> de l'expérience [65].

**Tableau 4.6.** Les fréquences des phonons (en cm<sup>-1</sup>) aux haut points de symétrie X et L pour ZnSe et ZnTe dans la structure zinc-blende avec les valeurs expérimentales [64,65,68] pour comparaison.

	TA(X)	LA(X)	TO(X)	LO(X)	TA(L)	LA(L)	TO(L)	LO(L)
ZnSe	53	174	219	220	68	199	204	222
Exp. [68]	70	190	206	223	58	181	206	224
[64]	70	194	219					
ZnTe	40	139	182	185	53	146	182	184
Exp. [65]	54	143	185	184	42	135	174	180



**Fig. 4.16.** Dépendance en composition des fréquences des phonons optiques aux points de haute symétrie X (en haut) et L (en bas) de l'alliage  $ZnSe_{1-x}Te_x$  dans la phase zinc-blende.

En conclusion, les calculs de la dynamique du réseau sont effectués sur l'alliage  $ZnSe_{1-x}Te_x$  dans la phase zinc-blende pour différentes concentration  $x$ . La variation des fréquences des phonons optiques, au point  $\Gamma$ , en fonction de la concentration ( $x$ ) est en bon accord avec l'expérience avec une incertitude relative inférieur à 1% pour LO et 5% pour TO. Une variation quadratique en fonction de la concentration est observée pour la constante

diélectrique, la charge effective et les fréquences des phonons optiques et acoustiques aux points de hautes symétries X et L.

#### **4.2 Calculs *ab initio* et comparaison avec nos résultats expérimentaux**

Les résultats expérimentaux qui sont présentés ci-dessous ont été obtenus chronologiquement à partir de 2004 pour les propriétés élastiques des couches de  $\beta$ -SiC épitaxiées d'environ 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (Case Western University) ou bien plus épaisses et polycristallines avec une texture (111) (Massachusetts Institute of Technology) déposées sur un substrat de silicium, et plus récemment en 2010, sur deux petits monocristaux massifs ( $\sim\text{mm}^3$ ) d'orientation (001) et (111) élaborés au laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (Grenoble, INP) par Didier Chaussende et ses collaborateurs. Une étude à la marge de ce travail, par FTIR et Raman a aussi été conduite sur l'influence de l'implantation d'atomes de Mn dans les couches de  $\beta$ -SiC déposées sur silicium, dans le cadre d'un travail parallèle au laboratoire LSPM sur les semiconducteurs magnétiques dilués.

Les premières mesures sur les propriétés élastiques des couches de  $\beta$ -SiC ont été réalisées par P. Djemia *et coll.* en 2004 par diffusion Brillouin [69]. Un deuxième semiconducteur à grand gap a été étudié de la même manière, plus récemment en 2007. Il s'agissait d'un monocristal de diamant de grande dimension (1 mm d'épaisseur et 1 cm de largeur) obtenu par croissance CVD assisté micro-onde au laboratoire LSPM par A. Gicquel *et coll.* [70]. C'est une des raisons pour laquelle nous avons souhaité poursuivre les études par diffusion Brillouin sur des semiconducteurs à grand gap sous forme de cristaux massifs et transparents pour la longueur d'onde de notre laser (514 nm), et aussi élargir le nombre des propriétés physiques (la permittivité diélectrique  $\epsilon_{ij}$ , les phonons en centre de zone  $\omega_{LO}$  et  $\omega_{TO}$ , les constantes élastiques  $C_{ij}$ ,  $C_{ijk}$ , et les constantes photoélastiques  $p_{ij}$ ) étudiées par des méthodes de spectroscopies optiques disponibles au laboratoire telles que : la réflectométrie UV-VIS-IR, la diffusion Raman et la diffusion Brillouin de la lumière. Les propriétés physiques qui peuvent être déterminées sur les cristaux (ou les couches) sont alors comparées à nos résultats de calculs *ab initio*.

Les protocoles de calculs pour ces cristaux de symétrie cubique pourront être ultérieurement utilisés pour d'autres composés, mais aussi modifiés pour prendre en compte d'autres symétries, par exemple hexagonale, comme dans le cas de l'AlN ou du ZnO. L'étude numérique de l'évolution des constantes élastiques du  $\beta$ -SiC en fonction d'une pression hydrostatique est un travail préliminaire à une étude par diffusion Brillouin qui utiliserait une

enclume diamant (Diamond Anvil Cell). La pression maximale (>110 GPa) devant être atteinte pour observer une transformation de phase, nécessite l'utilisation d'un microscope pour focaliser le laser sur quelques microns. L'installation du microscope est en cours de réalisation au laboratoire LSPM sur un deuxième spectromètre Brillouin acheté en septembre 2011, et il n'a donc pas été possible de réaliser ces expériences dans le cadre de ce travail de thèse. Nous projetons de faire ultérieurement ces expériences en collaboration avec F. Descremps et A. Polian (Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés, IMPMC) sur le matériau de D. Chaussende.

Les calculs ab initio ont été effectués avec la théorie de la fonctionnelle de densité et l'approximation LDA pour le pseudopotentiel, et l'approximation des ondes planes implémentée dans le code ABINIT pour la résolution des équations de Kohn-Sham. La paramétrisation de Teter et Pade [18] a été utilisée pour la LDA, et seuls les électrons de la couche externe de chaque atome ont été explicitement considérés dans les calculs. Les effets induits par les couches électroniques intermédiaires et le noyau sont décrits selon le schéma de pseudo-potential Hartwigzen Goedecker Hutter [17].

L'intégration de la zone de Brillouin est remplacée par une sommation discrète sur un ensemble de points- $\mathbf{k}$  spéciaux en utilisant la technique de Monkhorst et Pack [19] où le nombre de points- $\mathbf{k}$  utilisé est 8X8X8 et l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$  est fixée à 90 Hartree (1 Hartree=27.211396 eV) afin que l'énergie totale soit calculée à  $10^{-5}$  Hartree près.

## 4.2.1 La dynamique du réseau et les propriétés élastiques du $\beta$ -SiC

### 4.2.1.1 Le paramètre de la maille cristalline $\beta$ -SiC

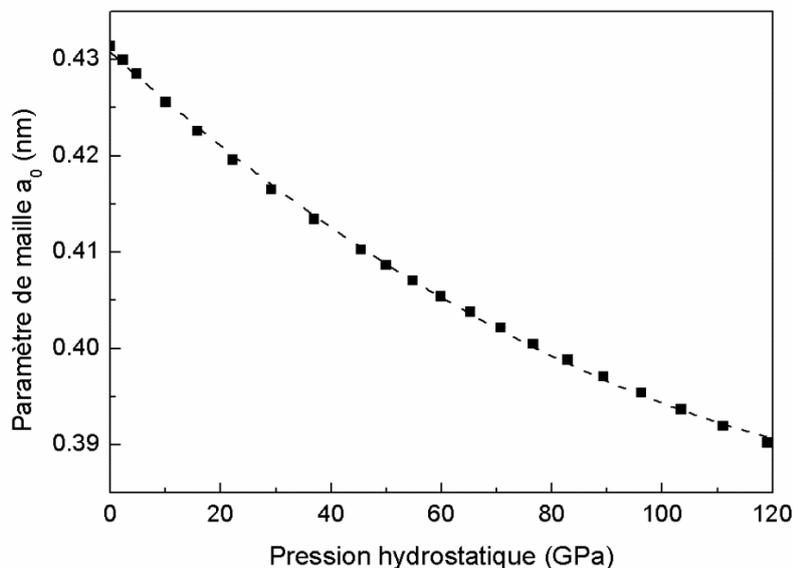
La minimisation de l'énergie totale par rapport au volume de la maille élémentaire nous permet de trouver les propriétés structurales à l'équilibre. Le paramètre de maille  $a_0$  et le module de compression  $B$  sont déterminés à partir d'un ajustement de l'énergie totale ( $E(V)$ ) pour différentes valeurs de déformation (ou paramètre) de la maille selon l'équation d'état de Murnaghan [27] :

$$E(V) - E(V_0) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (4-33)$$

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} = \frac{4}{9a_0} \frac{\partial^2 E}{\partial a^2} \quad (4-34)$$

$B_0$ ,  $V_0$ ,  $E(V_0)$ , est le module de compression, le volume de la maille, l'énergie totale, à pression nulle, respectivement, et  $B'_0 = \partial B / \partial P$ . Une autre méthode pour trouver  $a_0$  est l'algorithme de minimisation d'énergie de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [20] implémentée dans ABINIT. Le paramètre de maille à l'équilibre  $a_0$ , et les valeurs de  $B$  et de  $B'$  sont reportés dans le tableau 4.17., et comparés aux valeurs expérimentales [69,71-72] et théoriques [73,74] disponibles dans la littérature. Nous observons un bon accord entre notre paramètre de maille calculé et expérimental [71] ou bien provenant d'autres calculs [73, 77]. Nous avons aussi calculé l'évolution du paramètre de maille en fonction de la pression hydrostatique, pour la structure zinc blende. Les résultats sont reportés sur la figure 4.17 et ajustés par une fonction quadratique ci-dessous.

$$a_0 = 0.4307 - 5.1465P + 1.5031P^2 \quad (4-35)$$



**Fig. 4.17.** Evolution du paramètre de maille du  $\beta$ -SiC calculé avec ABINIT (DFT-LDA) en fonction de la pression hydrostatique dans la phase zinc-blende.

**Tableau 4.7.** Calculs ABINIT (LDA) du paramètre de la maille, du module de compression, des constantes élastiques du second ordre, des fréquences de phonons et de propriétés diélectriques pour le  $\beta$ -SiC, en comparaison avec les résultats expérimentaux et d'autres calculs théoriques. Nos résultats expérimentaux sont indiqués en gras. <sup>a</sup> position d'équilibre selon la méthode BFGS et <sup>b</sup>  $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ .

	Nos calculs	Expériences	Autres calculs
$a_0$ (nm)	0.4314 <sup>a</sup>	0.43596 [71]	0.4339 [73], 0.436[77], 0.434 [78], 0.439[79]
B (GPa)	228 <sup>b</sup>	225 [71], <b>219</b> [69]	218 [73], 210, 216 <sup>b</sup> [77] 222 [78], 208 [79]
B'	3.599		3.71 [77], 3.88 [78], 3.59 [79]
$C_{11}$	402	390 [71], <b>395±12</b> [69]	385 [73], 384 [77], 378 [79]
$C_{12}$	141	142 [71], <b>132±9</b> [69]	135 [73], 132 [77], 122 [79]
$(C_{11}-C_{12})/2$	130	<b>136±8</b> [69]	
$C_{44}$	253	256 [71], <b>236±7</b> [69]	257 [73], 241[77], 237 [79]
$(C_{11}+C_{12}+2C_{44})/2$	525	<b>504±15</b> [69]	
$C_{44}^0$			284 [73]
$\omega_{TO}$	795	798 [75], 796 [76] <b>794 (Raman) 815 (FTIR)</b>	783.7 [75] 774 [77]
$\omega_{LO}$	973	973.6 [75], 972 [76] <b>976 (Raman) 975 (FTIR)</b>	958.5 [75] 945 [77]
$Z^*$	2.731	2.681 [75], 2.697 [76]	2.701 [77], 2.722 [75]
$\epsilon_\infty$	6.873	6.52 [76] <b>10+i2.5</b> (epitaxié), <b>11+i1.9</b> (poly.) <b><math>n^2=6.76</math></b> (massif $\lambda=514$ nm)	7.005 [77] 6.96 [75]

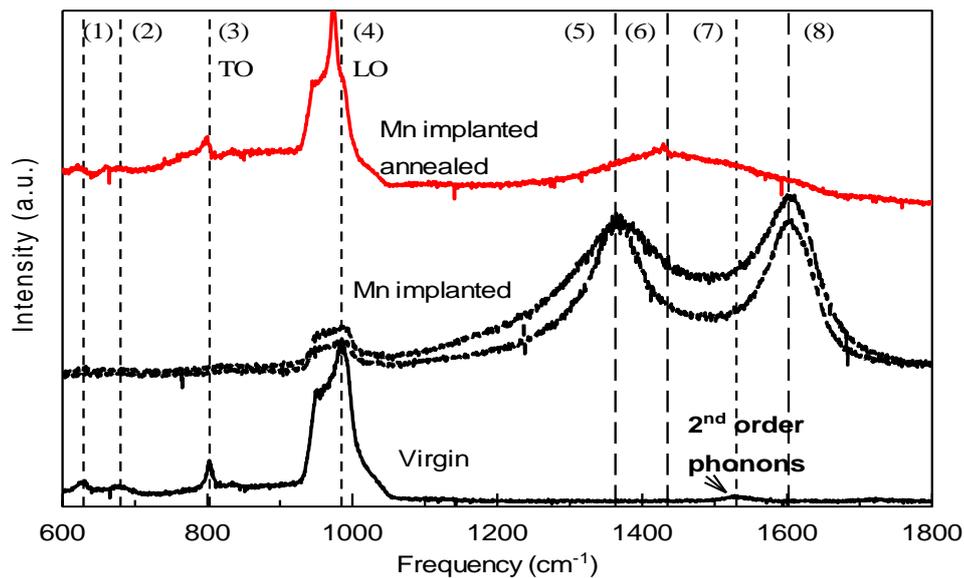
#### 4.2.1.2. La dynamique du réseau et les propriétés diélectriques du $\beta$ -SiC

Des mesures par Micro-Raman ont été réalisées sur les couches de  $\beta$ -SiC vierges mais aussi implantées avec des atomes de Mn, pour une autre étude portant sur les semiconducteurs magnétiques dilués [80]. Nous avons utilisé une géométrie de rétro-diffusion avec un

spectromètre Labram à haute résolution et un objectif x100. Un laser bleu (488 nm, 30 mW) et 10 accumulations avec un temps de comptage de 5 s ont été employés pour toutes les expériences. Des mesures Raman et de diffraction des RX en fonctions de la pression hydrostatique ont aussi réalisées sur les cristaux massifs par Didier Chaussende et ses collaborateurs au synchrotron à l'ESRF (Grenoble), mais ne peuvent pas être présentées dans ce manuscrit.

#### *Couche $\beta$ -SiC épitaxiée*

Nous avons observé (figure 4.18 et tableau 4.8.) pour la couche épitaxiée vierge, cinq pics distincts à respectivement, (1)  $629\text{ cm}^{-1}$ , (2)  $680\text{ cm}^{-1}$ , (3)  $803\text{ cm}^{-1}$  (le mode optique transverse TO), (4) un pic large à  $985\text{ cm}^{-1}$  (le mode optique longitudinal LO), (7)  $1530\text{ cm}^{-1}$  (phonon du 2<sup>nd</sup> ordre). Bien que le mode transverse TO soit interdit en rétro-diffusion pour la structure zinc blende, nous l'observons à cause des imperfections à la surface de l'échantillon et de la géométrie de rétro-diffusion « approximativement » définie dans le microscope. L'épaulement avant le mode LO est attribué à la modification de l'interface entre la couche et le substrat de Si [81,82]. Après l'implantation d'atomes Mn, l'intensité du mode (4) LO (figure 4.18) est diminuée alors que deux pics intenses, larges et bien séparés, apparaissent à plus haute fréquence (5)  $1363\text{ cm}^{-1}$  et (8)  $1602\text{ cm}^{-1}$  (figure 4.18.). Ces pics sont attribués aux bandes D et G des liaisons du carbone désordonné dans le graphite [83], confirmant la formation d'une région désordonnée après l'implantation. L'apparition du graphite est accompagnée de modifications des propriétés optiques à la surface, ce qui est clairement observé sur la reflectance FTIR (voir figure 4.19.) de la couche implantée par rapport la couche vierge : la reflectance est grandement augmentée au dessus de la région d'absorption (resthralen) et atteint pratiquement 100% pour les grands nombres d'onde (proche infra-rouge).

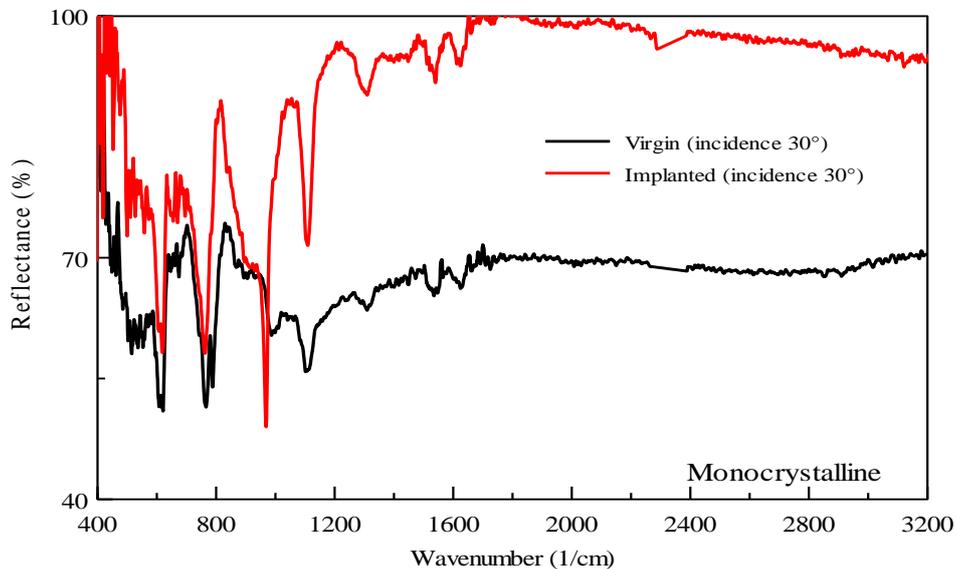


**Fig. 4.18.** Spectre micro-Raman (longueur d'onde du laser 488 nm, objectif x100) de la couche épitaxiée de  $\beta$ -SiC : vierge (en bas), avec implantation de Mn et recuite (en haut). Deux endroits différents ont été observés pour l'échantillon implanté.

**Tableau 4.8.** Positions de pics Raman (longueur d'onde du laser 488 nm) observés dans les couches de  $\beta$ -SiC polycristalline ou épitaxiée, vierge ou implantée avec des atomes de Mn.

Numéro du pic		1	2	3	4	5	6	7	8
		LA(X)		TO( $\Gamma$ )	LO( $\Gamma$ )	D-band	a-C	2 <sup>nd</sup> order	G-band
Couche épitaxiée (001)	Vierge	629	680	803	985			1530	
	Implantée Mn				985	1364-1372			1602
	Implantée Mn + Recuit			797	974		1435		
Polycristalline Texture (111)	Vierge			803	967				
	Implanté Mn			803			1424		
	Implantée Mn+ Recuit			795	960		1418		

Après un recuit de la couche implantée par des atomes Mn, ces deux pics sont remplacés par un pic large unique à  $(6) 1435 \text{ cm}^{-1}$  attribué au carbone amorphe, alors que l'intensité des modes TO et LO est augmentée et leur fréquence diminuée. Cela indique une recristallisation partielle de la structure du  $\beta$ -SiC en surface.

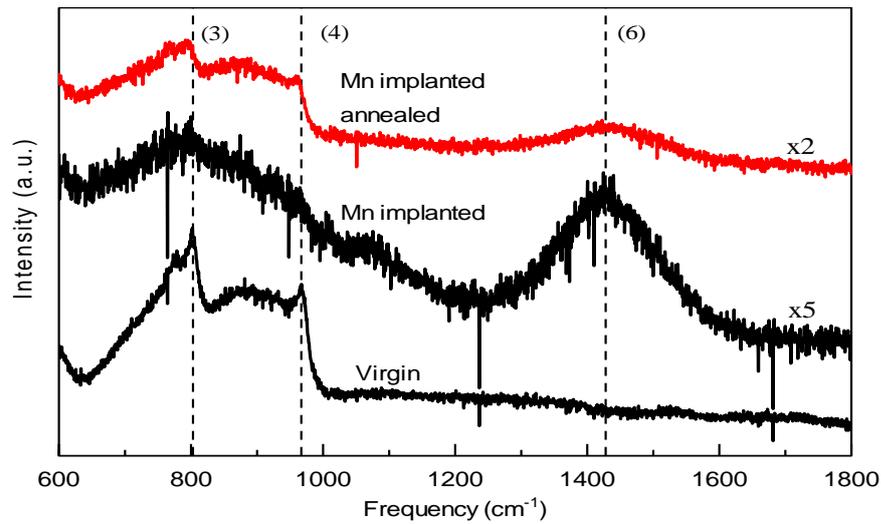


**Fig. 4.19.** Reflectance FTIR à incidence oblique ( $30^\circ$ ) pour la couche épitaxiée de  $\beta$ -SiC : vierge (en bas), avec implantation de Mn (en haut).

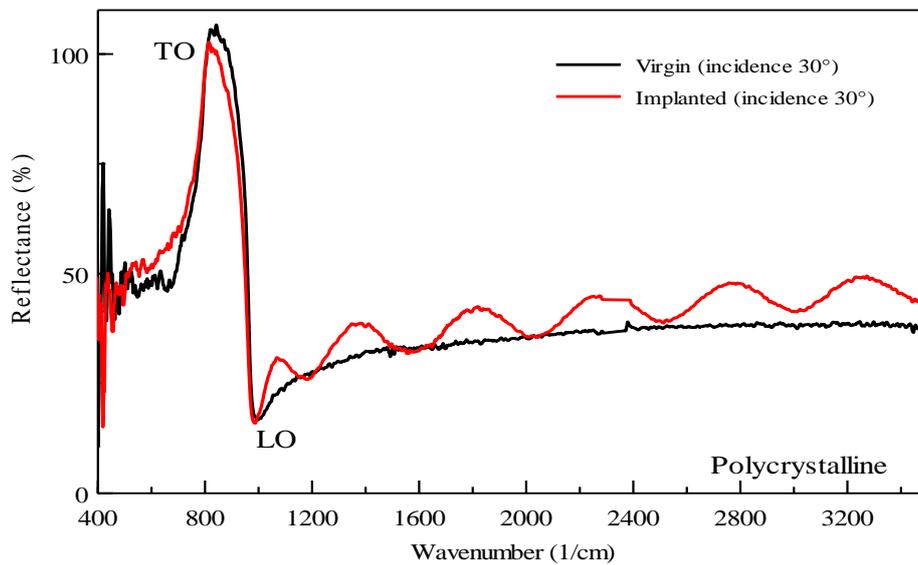
#### Couche $\beta$ -SiC polycristalline

Nous avons observé (figure 4.20. et tableau 4.8.) pour la couche polycristalline vierge, principalement 2 pics : (3)  $803 \text{ cm}^{-1}$  (le mode TO) et (4)  $967 \text{ cm}^{-1}$  (le mode LO). Après implantation, le mode TO (3) s'élargit de manière importante alors qu'un nouveau pic très large apparaît à  $1428 \text{ cm}^{-1}$  (voir figure 4.20.) qui est attribué au carbone amorphe (a-C) [84]. Ceci confirme de nouveau l'existence de la formation d'une couche amorphe après l'implantation d'atomes Mn. La présence de cette couche modifiée à la surface du film de  $\beta$ -SiC est aussi observée sur la reflectance FTIR par l'apparition d'une modulation du signal de reflectance au delà de la région d'absorption (voir figure 4.21.). Ces résultats indiquent une différence importante des propriétés optiques à la surface, et de comportement entre le film épitaxié et le film polycristallin de  $\beta$ -SiC, suite à l'implantation d'atomes de Mn. Après le recuit du film implanté, le pic à  $1428 \text{ cm}^{-1}$  subsiste, mais avec une intensité significativement diminuée, alors que les intensités des pics associés aux modes (3) TO et (4) LO ont augmenté.

Cela indique tout comme pour la couche épitaxiée, une recristallisation partielle de la structure du  $\beta$ -SiC en surface.



**Fig. 4.20.** Spectre micro-Raman (longueur d'onde du laser 488 nm, objectif x100) de la couche polycristalline de  $\beta$ -SiC : vierge (en bas), avec implantation d'atomes de Mn et recuite (en haut).



**Fig. 4.21.** Reflectance FTIR à incidence oblique ( $30^\circ$ ) pour la couche polycristalline de  $\beta$ -SiC : vierge (sans oscillations), avec implantation d'atomes de Mn (avec oscillations).

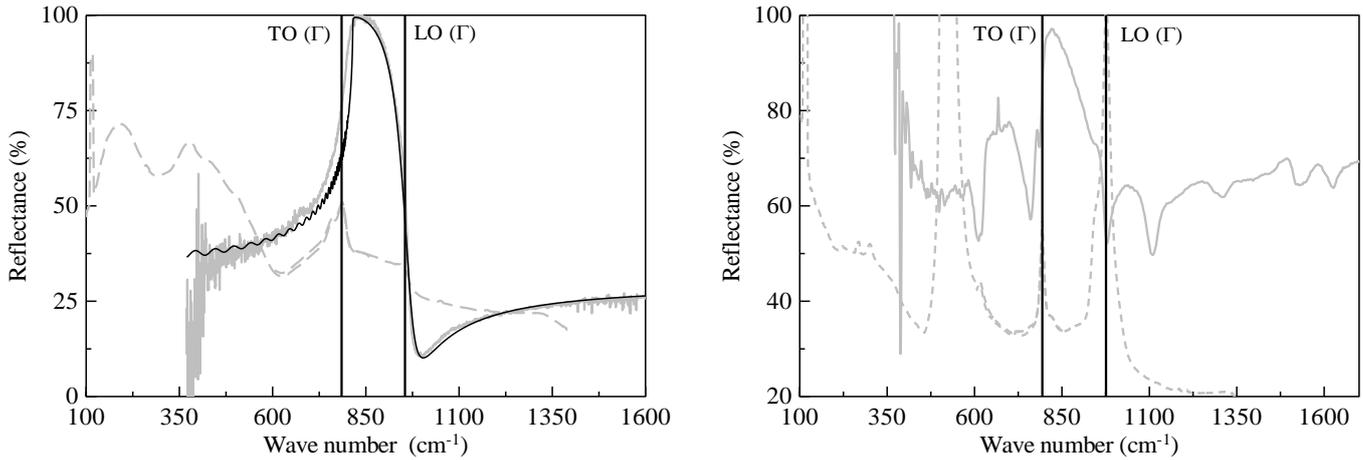
La fonction permittivité peut être représentée par un modèle de Lorentz-Drude, comme une somme d'oscillateurs :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^k \frac{4\pi\Omega_j^2}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j)} \quad (4-36)$$

Chaque oscillateur est caractérisé par les 3 paramètres :  $\Omega_j$  (la force de l'oscillateur  $j$ ),  $\gamma_j$  (l'amortissement de l'oscillateur  $j$ ) et  $\omega_{0j}$  la fréquence de résonance de l'oscillateur  $j$  (phonon transverse).  $\varepsilon_{\infty}$  est la permittivité pour les grandes fréquences (sa valeur est proche de celle que l'on peut déterminer dans le visible). Les valeurs de ces paramètres indiquées dans le tableau 4.9., ont été déterminées par l'ajustement de la reflectance (voir figure 4.22.) du système Si/ couche polycristalline  $\beta$ -SiC à l'aide d'un programme développé au laboratoire LSPM. Le faible amortissement  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  comme la grande valeur de la reflectance indiquent la bonne qualité de cette couche.

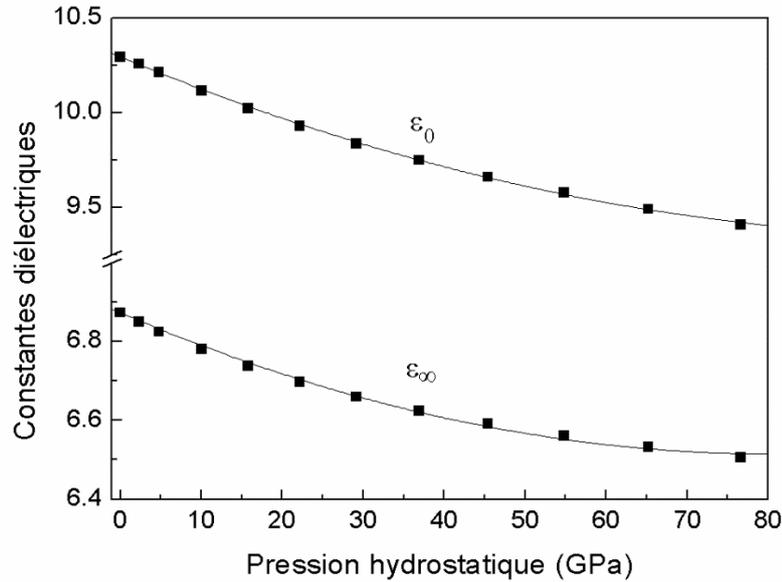
**Tableau 4.9.** Récapitulatif des paramètres des modes IR actifs dans un modèle de Lorentz-Drude Eqn (4-36) pour le silicium (Si) et la couche polycristalline ou épitaxiée de  $\beta$ -SiC.

	$\Omega \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\gamma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\omega_0 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\varepsilon_{\infty}$
Si	12094	409	0	13.6
$\beta$ -SiC(polyc.)	500	0.5	815	11.0+i1.9
$\beta$ -SiC (épitaxié)	1000	1.0	810	10.0+i2.5



**Fig. 4.22.** Reflectance FTIR (à gauche) du film épais de  $\beta$ -SiC polycristallin (épaisseur autour de  $20\ \mu\text{m}$  et direction  $\langle 111 \rangle$  perpendiculaire au plan du film), (à droite) du film épais épitaxié (épaisseur très supérieure à  $20\ \mu\text{m}$  et direction  $\langle 001 \rangle$  perpendiculaire au plan du film). L'angle d'incidence est de  $30^\circ$  et la lumière est non-polarisée. A gauche, un ajustement à l'aide d'un modèle numérique (ligne noire) du spectre expérimental (ligne grise) est montré pour comparaison. Le spectre de diffusion Raman (traits pointillés) de ces couches est aussi superposé au spectre FTIR.  $TO(\Gamma)$  et  $LO(\Gamma)$  sont les modes optiques longitudinal et transversal en centre de zone, respectivement.

La valeur mesurée par FTIR de  $\epsilon_\infty$  est plus grande que la valeur calculée avec ABINIT à pression nulle (voir tableau 4.7 et 4.9., et la figure 4.23.) qui surestime donc la valeur expérimentale. Un meilleur accord est obtenu si on utilise l'indice de réfraction  $n(\lambda=514\ \text{nm}) = 2.6$  ( $\epsilon=n^2=6.76$ ) que l'on peut estimer à partir des mesures des modes acoustiques par diffusion Brillouin (voir plus loin). On peut noter ici que le gap en centre de zone du  $\beta$ -SiC est indirect [85].



**Fig. 4.23.** Variation en fonction de la pression hydrostatique de la permittivité statique  $\epsilon_0$  et de la permittivité infinie  $\epsilon_\infty$  pour le  $\beta$ -SiC. (■) nos calculs, (—) ajustement quadratique

Nous avons calculé l'évolution de  $\epsilon_\infty$ ,  $\epsilon_0$ , de la charge dynamique  $Z^*$  et des fréquences des phonons transverse et longitudinal en centre de zone ( $\Gamma$ ) et pour les points de haute symétrie (X et L) en fonction d'une pression hydrostatique. La maille a été progressivement comprimée de manière isostatique jusqu'à -80%. Dans ABINIT, la valeur de la pression hydrostatique ( $p$ ) appliqué est simplement l'opposée de la contrainte  $\sigma_{11}$  ( $p = -\sigma_{11}$ ).

Il n'y a pas de détermination expérimentale pour l'effet de la pression sur ces grandeurs physiques encore aujourd'hui, ou bien partielle. Pour  $p=0$ ,  $\omega_{LO}=972 \text{ cm}^{-1}$  et  $\omega_{TO}=796 \text{ cm}^{-1}$  ont été mesurées par diffusion Raman [76]. Dans ce qui suit, nous allons calculer ces paramètres  $p \neq 0$  et comparer avec d'autres valeurs théoriques et des résultats expérimentaux récents [86]. Les calculs pour le  $\beta$ -SiC dans la structure zinc blende de  $\epsilon_\infty$ ,  $Z^*$ ,  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$  à l'équilibre pour  $p=0$ , sont reportés dans le tableau 4.7 et comparés aux valeurs mesurées [75, 76] ou théoriques [75, 77] disponibles dans la littérature. Nos résultats pour  $p=0$  de  $\omega_{LO}=973 \text{ cm}^{-1}$  et  $\omega_{TO}=795 \text{ cm}^{-1}$  sont en bon accords en générale, et aussi avec nos mesures par diffusion Raman ou FTIR sur les couche.

$\epsilon_\infty$  et  $Z^*$  sont directement obtenues à partir d'une méthode de perturbation du champ électrique (DFPT) implémentée dans ABINIT.  $\epsilon_0$  est calculée à l'aide la relation de Lyddane–

Sachs–Teller. L'évolution de  $\varepsilon_0$  et  $\varepsilon_\infty$  se trouve dans le figure 4.23. avec les ajustements de forme quadratique, ci-dessous :

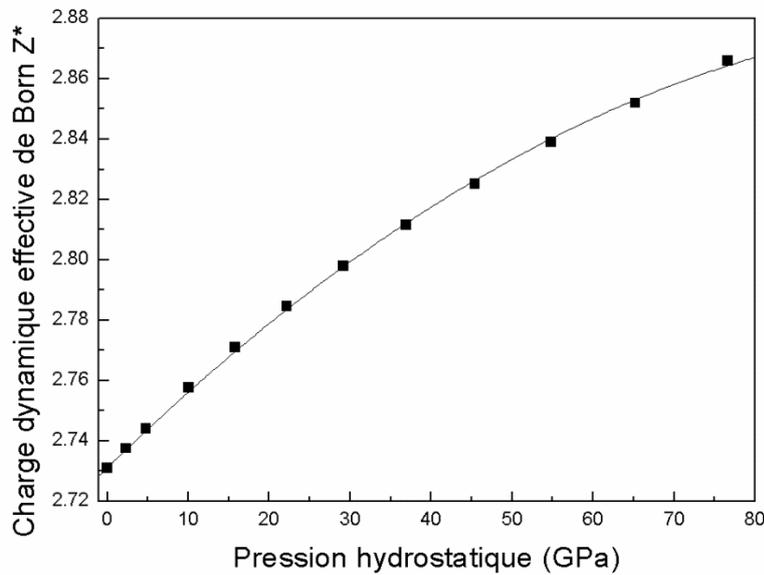
$$\varepsilon_\infty = 6.873 - 0.008844p + 0.000055p^2 \quad (4-37)$$

$$\varepsilon_0 = 10.295 - 0.018p + 0.000085p^2 \quad (4-38)$$

La figure 4.24. montre l'évolution de  $Z^*$  en fonction de la pression et son ajustement par une fonction quadratique, ci-dessous :

$$Z^* = 2.731 + 0.002623p - 0.00001152p^2 \quad (4-39)$$

Pour  $p=0$ , la valeur de  $Z^*=2.731$  est en bon accord avec les mesures 2.681 [75] et 2.697 [76] avec une précision meilleure que 3% (voir tableau 4.7).

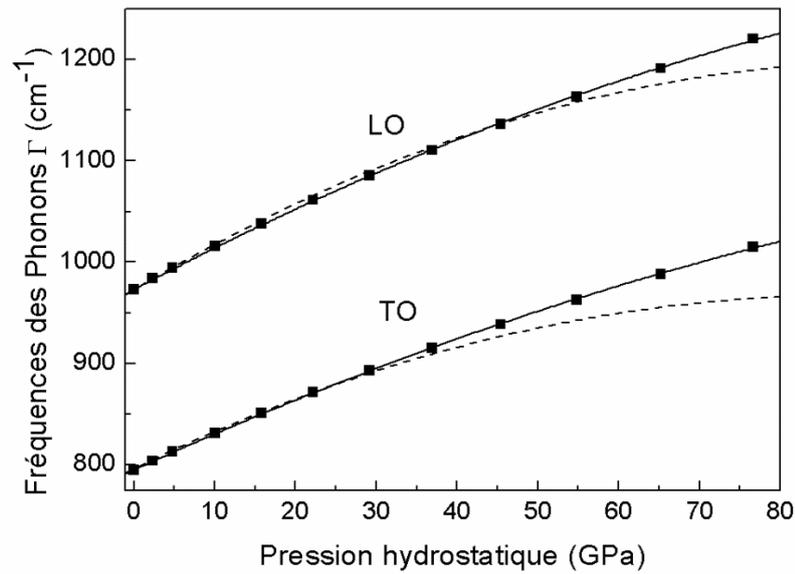


**Fig. 4.24.** Variation en fonction de la pression hydrostatique de la charge effective de Born  $Z^*$  pour le  $\beta$ -SiC. (■) nos calculs, (—) ajustement quadratique.

La figure 4.25. montre l'évolution de  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$  en fonction de la pression et leurs ajustements par une fonction quadratique, ci-dessous :

$$\omega_{TO} = 795 + 3.66p - 0.0105p^2 \quad (4-40)$$

$$\omega_{LO} = 973 + 4.24p - 0.0134p^2 \quad (4-41)$$



**Fig. 4.25.** Variation en fonction de la pression hydrostatique de la fréquence des phonons longitudinal  $\omega_{LO}$  et transversal  $\omega_{TO}$  en centre zone de Brillouin  $\Gamma$  pour le  $\beta$ -SiC. (■) nos calculs, (—) ajustement quadratique. Une comparaison est faite avec des résultats expérimentaux (pointillés) de Olego et coll. [86].

Nous trouvons un assez bon accord avec les mesures de Olego *et coll.* [86], jusqu'à 40-50 GPa. Au delà, nos valeurs augmentent plus rapidement. D'autres mesures seront sans doute souhaitables, pour vérifier cette évolution pour les plus hautes pression (>50 GPa).

D'autres calculs ont été réalisés pour les modes optique longitudinal (LO) et transverse (TO), et transverse acoustique (TA) ou longitudinal acoustique (LA) pour les points de haute symétrie X (0.5, 0, 0) et L (0.5,0.5,0). Nos résultats en fonction de la pression se trouvent sur la figure 4.26. et la figure 4.27., respectivement, avec les ajustement par une relation quadratique, ci-dessous :

*point X*

$$TA(X) = 262 - 0.169p - 0.00143p^2 \quad (4-42a)$$

$$LA(X) = 615 + 2.21p - 0.0098p^2 \quad (4-42b)$$

$$TO(X) = 769 + 4.14p - 0.0143p^2 \quad (4-42c)$$

$$LO(X) = 841 + 3.96p - 0.0109p^2 \quad (4-42d)$$

point L

$$TA(L) = 368 + 0.0818p - 0.00327p^2 \quad (4-43a)$$

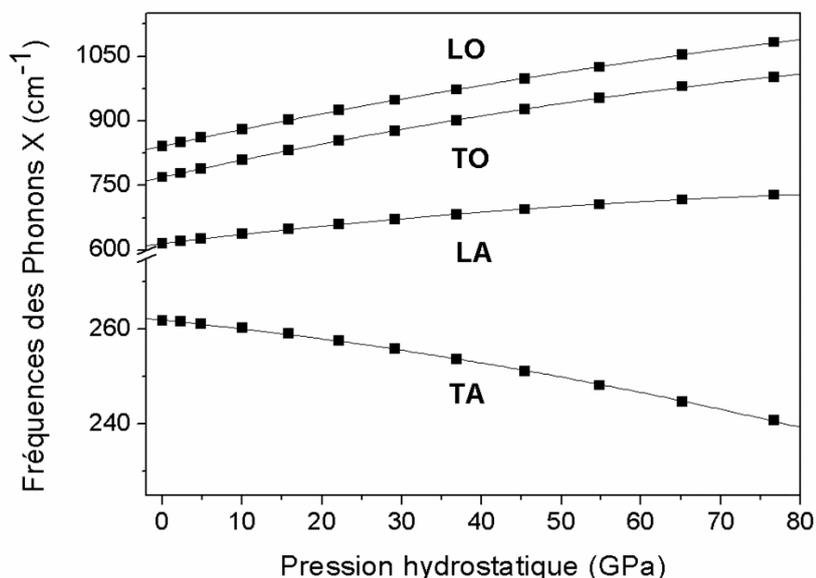
$$LA(L) = 634 + 2.07p - 0.00681p^2 \quad (4-43b)$$

$$TO(L) = 765 + 4.47p - 0.01356p^2 \quad (4-43c)$$

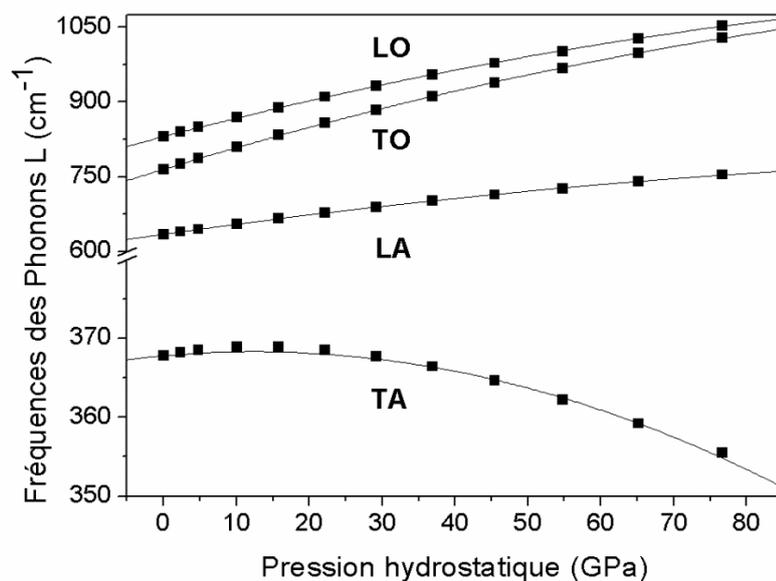
$$LO(L) = 830 + 3.84p - 0.01238p^2 \quad (4-43d)$$

**Tableau 4.10.** Calculs des dérivées par rapport à une pression hydrostatique des constantes élastiques du second ordre, des fréquences de phonons et de la pression critique de transformation de phase (zinc blende B3 → rocksalt B1) pour le  $\beta$ -SiC, en comparaison avec les résultats expérimentaux [71-72] et d'autres calculs théoriques [73,74].

Constante de force $\Phi$	$\Phi=0.204$ hart/bohr <sup>2</sup>	23.87 [71]	24.1 [73]
$\Xi$	0.413		0.41 [73]
dC <sub>11</sub> /dp	3.12		3.49 [73]
dC <sub>12</sub> /dp	3.4		4.06 [73]
dC <sub>44</sub> /dp	1.32		1.58 [73]
dC <sub>44</sub> <sup>0</sup> /dp	2.75		3.65 [73]
P <sub>t</sub> (GPa)	113.5	100 [72]	63 [74], 65 [77]
V <sub>T</sub> /V <sub>0</sub>	0.748	0.757 [72]	0.80±0.02 [74] 0.817 [77]
d $\omega_{TO}$ /dp	3.66	3.88 [75]	3.813 [75]
$\frac{1}{2}d^2\omega_{TO}/dp^2 \times 100$	-2.1	-2.2 [75]	-1.631 [75]
d $\omega_{LO}$ /dp	4.24	4.59 [75]	4.417 [75]
$\frac{1}{2}d^2\omega_{LO}/dp^2 \times 100$	-2.7	-2.6 [75]	-2.033 [75]
$\partial Z^*/\partial p \times 100$	0.262	0.331 [75]	0.296 [75]
$\frac{1}{2}\partial^2 Z^*/\partial p^2 \times 10^4$	-0.23		-0.194 [75]
$\partial \varepsilon_{\infty}/\partial p \times 100$	-0.88		-1.04 [75]
$\frac{1}{2}\partial^2 \varepsilon_{\infty}/\partial p^2 \times 10^4$	1.7		0.942 [75]



**Fig. 4.26.** Variation en fonction de la pression hydrostatique de la fréquence des phonons optique et acoustique longitudinal  $\omega_{LO, LA}$  et transversal  $\omega_{TO, TA}$  pour une direction de haute symétrie X pour le  $\beta$ -SiC. (■) nos calculs, (—) un ajustement quadratique.

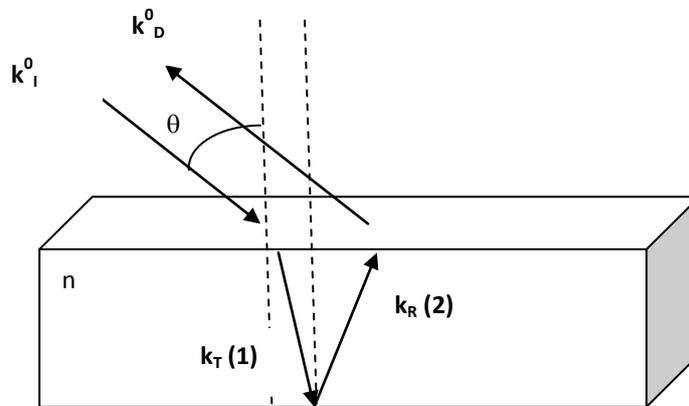


**Fig. 4.27.** Variation en fonction de la pression hydrostatique de la fréquence des phonons optique et acoustique longitudinal  $\omega_{LO, LA}$  et transversal  $\omega_{TO, TA}$  pour une direction de haute symétrie L pour le  $\beta$ -SiC. (■) nos calculs, (—) un ajustement quadratique.

Les dérivées en fonction de la pression de chaque grandeur calculée sont reportées dans le tableau 4.10.

#### 4.2.1.3. Les propriétés élastiques du $\beta$ -SiC

La caractérisation mécanique des films a été réalisée par la technique de diffusion Brillouin (Moch *et al.*, 2001, Djemia 2009) présentée au chapitre 3, utilisant un interféromètre tandem de type ‘Sandercock’, à partir de l’observation de modes acoustiques de volume, se propageant perpendiculairement (**cas 1**) ou bien parallèlement (**cas 2**) à la surface du cristal. L’observation des modes de volume se propageant parallèlement à la surface est possible dans une géométrie de type « plaque » (voir figure 4.28), pour laquelle on peut observer la diffusion provenant du couplage de l’onde acoustique avec le faisceau réfléchi ( $\mathbf{E}_R, \mathbf{k}_R$ ) sur la partie inférieure du cristal, et non pas uniquement du faisceau transmis ( $\mathbf{E}_T, \mathbf{k}_T$ ) comme c’est le cas habituellement dans un grand cristal ne présentant pas deux faces parallèles.



**Fig. 4.28.** Géométrie de « plaque » en rétro-diffusion à angle d’incidence fixe ( $\theta$ ).  $\mathbf{k}_i^0$ ,  $\mathbf{k}_D^0$ ,  $\mathbf{k}_T$  et  $\mathbf{k}_R$  sont respectivement, le vecteur d’onde de la lumière incidente dans l’air, de la lumière diffusée, de la lumière transmise et réfléchi dans le cristal d’indice de réfraction  $n$ .

Dans tous les cas en diffusion Brillouin, il doit y avoir conservation des vecteurs d’ondes mis en jeu dans l’interaction à 3 particules (1 photon incident  $\mathbf{k}_I$ , 1 photon diffusé  $\mathbf{k}_D$ , 1 excitation acoustique dans le milieu  $\mathbf{Q}$ ), c.a.d :

$$\mathbf{Q} = \pm(\mathbf{k}_D - \mathbf{k}_I) \quad (4-44)$$

Dans le cas (1),  $\mathbf{k}_T$  joue le rôle **du faisceau incident** dans le milieu, -  $\mathbf{k}_T$  le rôle **du faisceau rétro-diffusé** dans le milieu.

Dans le cas (2),  $\mathbf{k}_R$  joue le rôle **du faisceau incident** dans le milieu, -  $\mathbf{k}_T$  le rôle **du faisceau rétro-diffusé** dans le milieu.

En résumé, la définition du module de vecteur d'onde de l'onde acoustique est selon le cas :

$$\text{Cas 1 : } Q_B = 2n k_1^0 \quad (4-45)$$

(mode de volume haute fréquence, sa fréquence  $\Omega = Q v$  dépend de  $n$ )

$$\text{Cas 2 : } Q_S = 2 k_1^0 \sin(\theta) = (4\pi/\lambda_L) \sin(\theta) \quad (4-46)$$

(mode de volume de basse fréquence ; sa fréquence  $\Omega = Q v$  ne dépend pas de  $n$  et on peut tourner autour de l'axe vertical (Oz) pour sonder l'anisotropie élastique dans le plan).

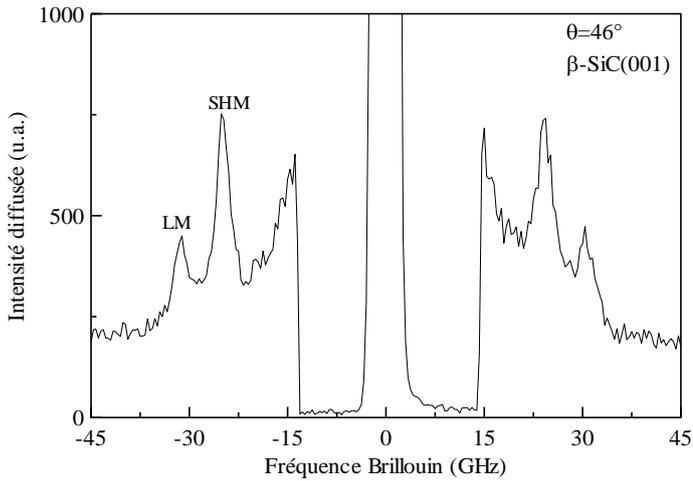
L'analyse des modes de volumes qui se propagent dans différentes directions dans les plans (001) ou (111) nous a permis de déterminer les constantes élastiques indépendantes ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ) du  $\beta$ -SiC de structure cubique zinc blende, élaboré au LMGP. Dans la figure 4.29 ou 4.33., nous montrons un exemple de spectre Brillouin obtenu pour un angle d'incidence  $\theta \sim 46^\circ$  avec aucune analyse de la polarisation de la lumière diffusée, et une direction de propagation [100] parallèle à la surface du  $\beta$ -SiC (001) ou une direction de propagation [112] parallèle à la surface du  $\beta$ -SiC (111), respectivement. Les pics SHM et LM correspondent respectivement, au mode de volume transverse horizontal et au mode de volume longitudinal. Le deuxième mode transverse vertical qui n'est pas montré ici se trouve à plus basse fréquence. Nous avons complété ces mesures avec d'autres directions de propagation dans le plan (001) et (111). L'évolution des fréquences de ces deux modes est reportée dans les figures 4.30. et 4.34. pour les plans (001) et (111), respectivement. Nous avons aussi reporté pour comparaison les premiers résultats obtenus sur la couche épitaxiée de  $\beta$ -SiC (001) sur silicium, dans la figure 4.30. Nous obtenons les mêmes résultats à 1% près pour les modes de volume, mais nous n'avons pas observé les modes de surface de Rayleigh (RW) ni le pseudo mode de surface (PSM), car leur intensité diffusée n'est pas importante comparativement aux modes de volume pour un cristal massif. L'évolution des vitesses du son est simplement déduite des fréquences à l'aide de la relation (4-46) et représentée sur les figures 4.31 et 4.35. pour les plans (001) et (111), respectivement. On retrouve bien les symétries et les périodicités attendues pour ces deux plans.

Les constantes élastiques sont simplement déduites des vitesses du son, en considérant les directions de haute symétrie. Ainsi, la vitesse du mode longitudinal LM est  $\sqrt{C_{11}/\rho}$  pour

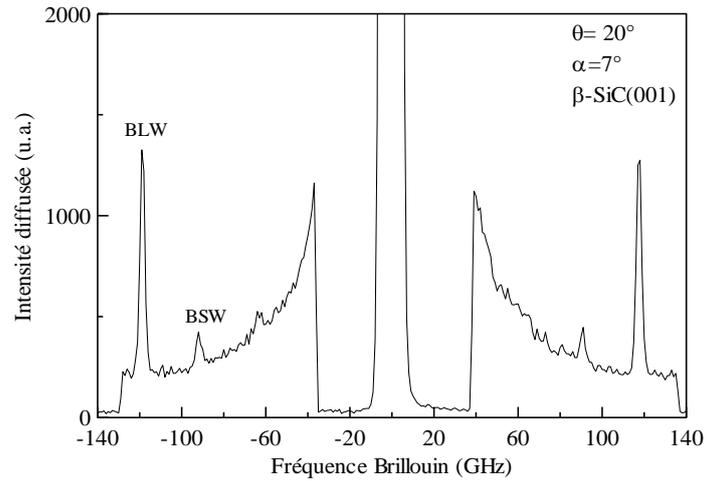
une propagation selon une direction [100] et  $\sqrt{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2\rho}$  pour une propagation selon une direction [110] ; la constante  $C_{11}$  peut être sélectivement déterminée si on utilise comme masse volumique, la valeur  $\rho=3.21 \text{ g/cm}^3$ . La vitesse du mode transverse horizontal SHM est simplement  $\sqrt{C_{44}/\rho}$  pour une propagation selon une direction [100] et  $\sqrt{(C_{11} - C_{12})/2\rho}$  pour une propagation selon une direction [110]. On peut noter que le mode transverse horizontal (T1) est dégénéré avec le mode transverse vertical (T2) pour une propagation selon la direction [100] (voir la figure 4.31). Comme nous le verrons par la suite, c'est ce mode transverse vertical ou bien transverse horizontal (pour la direction [110]) qu'il nous faudra suivre lors des expériences en fonction de la pression hydrostatique (P) en enclume diamant, pour suivre la diminution de la constante «  $C_{44}(P) - P$  » (voir figure 4.38) jusqu'à l'instabilité mécanique qui est prévue selon nos calculs autour de  $P_t=113 \text{ GPa}$ .

Ces quatre relations indépendantes pour les directions de propagation de haute symétrie [100] et [110], nous permettent de déterminer  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , les trois constantes élastiques indépendantes pour la structure cubique du SiC, la quatrième vérifiant la consistance de nos résultats avec aussi l'évolution dans le plan (111) du deuxième cristal. Les résultats sont reportés dans le tableau 4.7, plus haut, et se confondent aux incertitudes de mesures près, avec ceux obtenus sur la couche épitaxiée par Djemia *et al.* [69]. Nous pouvons compléter ces résultats avec une estimation de l'indice de réfraction  $n=2.60 (\pm 1\%)$  pour la longueur d'onde de notre laser 514 nm, obtenue grâce au rapport de la fréquence du mode de volume longitudinal (BLW) se propageant selon (ou proche de) la normale (001) (**cas 1** : à incidence quasi-normal) et de la fréquence du mode longitudinal (LM) se propageant parallèlement à la surface dans la direction [100] (**cas 2** : avec une incidence de  $\theta=45^\circ$  par exemple). Effectivement, dans cette situation, nous avons  $n=Q_B*\sin(\theta)/Q_S$  selon les équations (4-45) et (4-46), considérant une même vitesse de propagation  $v_{L[100]}$  dans les 2 cas. Cette valeur est en très bon accord avec celui de Shaffer (2.68) [87], celui plus récent de Hofmeister *et al.* (2.61) [88] ou bien de Colet *et al.* [89]

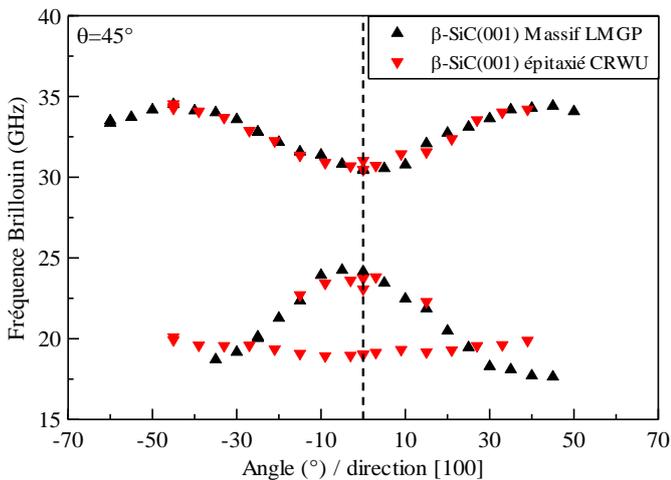
$\beta$ -SiC(001)



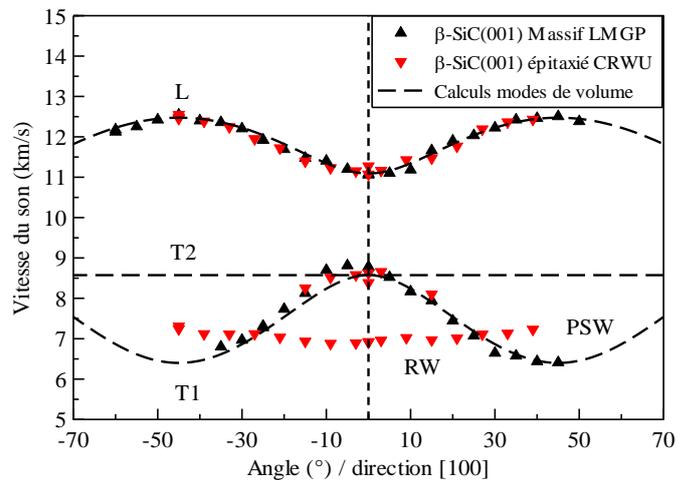
**Fig 4.29.** Spectre Brillouin des modes de volume se propageant parallèlement à la surface libre selon la direction [100]. L'angle d'incidence est  $\theta=46^\circ$ . SHM (shear horizontal mode) est le mode de volume transverse horizontal (T1), LM (longitudinal mode) est le mode longitudinal.



**Fig 4.32.** Spectre Brillouin des modes de volume se propageant dans la direction du faisceau réfracté dans le cristal (direction faisant un angle  $\alpha$ / normale [001]). L'angle d'incidence est  $\theta=20^\circ$  et  $\alpha=7^\circ$ . BSW (bulk shear wave) est l'onde de volume transverse (QT), BLW (bulk longitudinal wave) est l'onde de volume longitudinale.

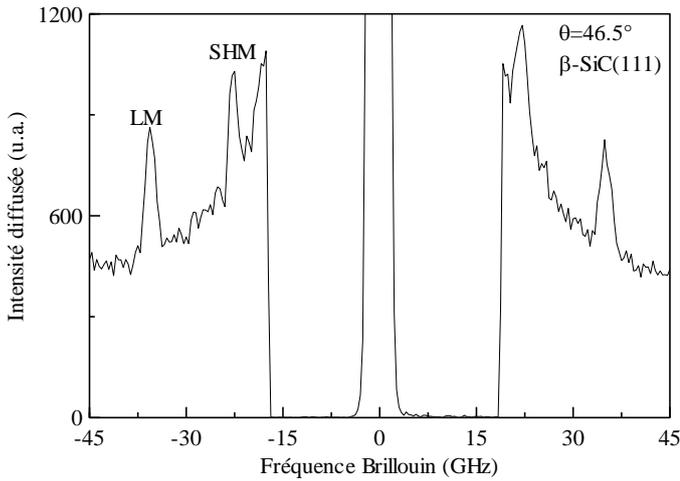


**Fig 4.30.** Fréquence Brillouin des modes de volume et des modes de surfaces se propageant dans le plan (001). On rappelle les résultats obtenus sur la couche épitaxiée (en rouge). L'angle d'incidence est  $45^\circ$

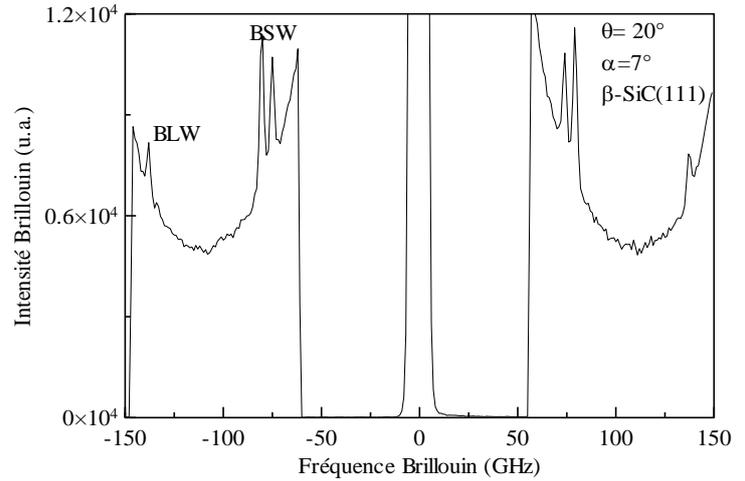


**Fig 4.31.** Vitesse de propagation des modes de volume et des modes de surfaces se propageant dans le plan (001). On rappelle les résultats obtenus sur la couche épitaxiée (en rouge).

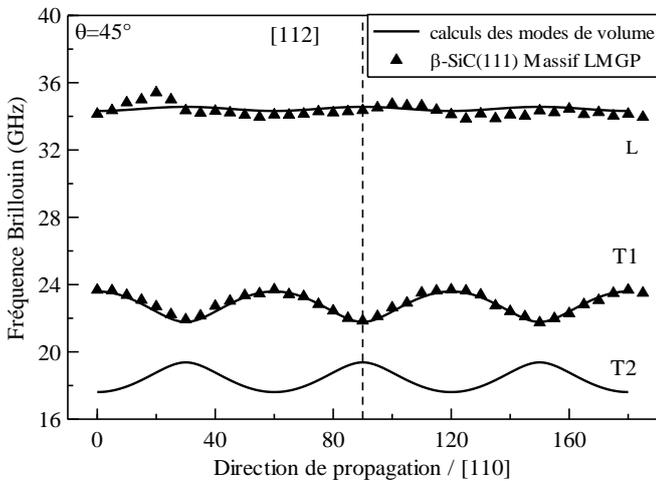
$\beta$ -SiC(111)



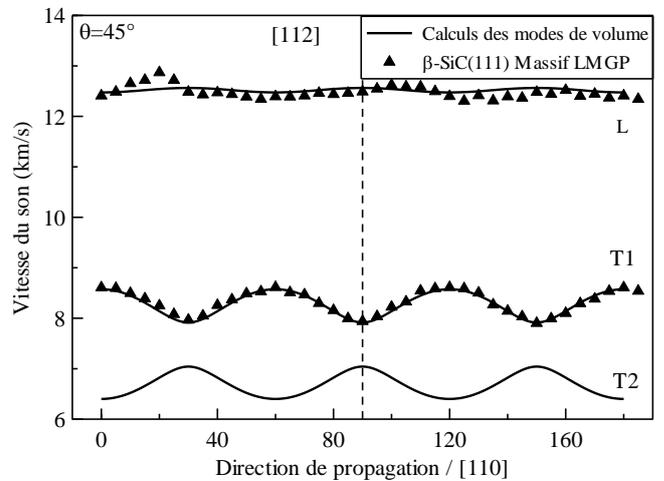
**Fig 4.33.** Spectre Brillouin des modes de volume se propageant parallèlement à la surface libre à  $90^\circ$  de la direction  $[110]$  selon la direction  $[112]$ . L'angle d'incidence est  $\theta=46.5^\circ$ . SHM (shear horizontal mode) est le mode de volume transverse horizontal (T1), LM (longitudinal mode) est le mode longitudinal.



**Fig 4.36.** Spectre Brillouin des modes de volume se propageant dans la direction du faisceau réfracté dans le cristal (direction faisant un angle  $\alpha$ / normale  $[111]$ ). L'angle d'incidence est  $\theta=20^\circ$  et  $\alpha=7^\circ$ . BSW (bulk shear wave) est l'onde de volume transverse (QT), BLW (bulk longitudinal wave) est l'onde de volume longitudinale.



**Fig 4.34.** Fréquence Brillouin des modes de volume se propageant dans le plan (111). L'angle d'incidence est  $45^\circ$ .



**Fig 4.35.** Vitesse de propagation des modes de volume se propageant dans le plan (111).

Dans le système cubique, on a affaire à déterminer trois constantes indépendantes non nuls :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . Pour le calcul de ces constantes, on a utilisé la méthode développée par Nilson et Martin [90]. L'application d'une déformation  $\varepsilon_1$  (en utilisant la notation de Voigt), le long de la direction (100), multiplie les dimensions de la maille dans la direction x par  $(1 + \varepsilon_1)$  et elle maintien les dimensions suivant la direction y et la direction z constantes. Pour des petites déformations, les constantes  $C_{11}$  et  $C_{12}$  sont dérivées à partir des relations harmoniques suivantes:

$$C_{11} = \frac{\sigma_1}{\varepsilon_1} \quad (4-47)$$

$$C_{12} = \frac{\sigma_2}{\varepsilon_1} \quad (4-48)$$

Où  $\sigma$ ,  $\varepsilon$  représentent respectivement la contrainte et la déformation. A partir de la relation qui relie la contrainte à la déformation [90]:

$$\sigma_4 = \left[ C_{44}^0 - \Omega^{-1} \Phi \left( \frac{\xi a_0}{4} \right)^2 \right] \varepsilon_4 = C_{44} \varepsilon_4 \quad (4-49)$$

On peut déterminer la constante élastique  $C_{44}^0$  dans l'équation (4-49), où  $C_{44}^0$  est la constante élastique  $C_{44}$  en absence de déplacement interne u,  $\Omega$  est le volume de la maille élémentaire non déformée,  $\Phi$  est la constante de force et  $\xi$  est le paramètre interne de déplacement. Nous pouvons déterminer  $C_{44}$  et  $\xi$  à l'aide de deux calculs indépendants: d'abord avec une déformation nulle  $\varepsilon_4=0$  et un déplacement relative suffisamment petit u, après  $\varepsilon_4$  et  $u=0$ ; les détails sur cette méthode sont expliqués dans la ref. [90]. Les calculs sont effectués avec  $\varepsilon_1=\pm 0.004$  dans la direction (100) pour déterminer  $C_{11}$  et  $C_{12}$  et avec  $\varepsilon_4=\pm 0.004$  et  $u = \pm 0.002\sqrt{3}a_0$  dans la direction (111) pour obtenir  $C_{44}$ ,  $\xi$  et la fréquence  $\omega_\Gamma$  du phonon optique au point  $\Gamma$ . La constante de force  $\Phi$  est donnée par la relation :

$$\Phi = \mu \omega_\Gamma^2 \quad (4-50)$$

ou  $\mu$  est la masse réduite des deux atomes.

Pour le système cubique, le module de compression B peut être exprimé par une combinaison linéaire des deux constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$ :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (4-51)$$

Ces valeurs sont reportés dans le tableau 4.17. et sont en bon accord avec les résultat de la littérature.

Nous avons calculé les trois constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  of  $\beta$ -SiC à partir des relations contrainte-déformation en fonction de la pression au-delà de 100 GPa pour étudier l'instabilité élastique. Les constantes  $C_{11}$  et  $C_{12}$  suivent une croissance, monotone lorsque la pression croit, avec une variation linéaire pour une pression inférieure à 80 GPa, comme le montre la figure 4.37, alors que la variation de  $C_{44}$  est quadratique. Les courbes sont interpolées par les équations suivantes:

$$C_{11} = 408.4 + 3.44p - 0.00365p^2 \quad (4-52a)$$

$$C_{12} = 143.8 + 3.57p - 0.00196p^2 \quad (4-52b)$$

$$C_{44} = 260.71 + 1.321p - 0.0052p^2 \quad (4-52c)$$

Pour un cristal cubique sous pression, les critères de stabilité généralisés sont [91,92]:

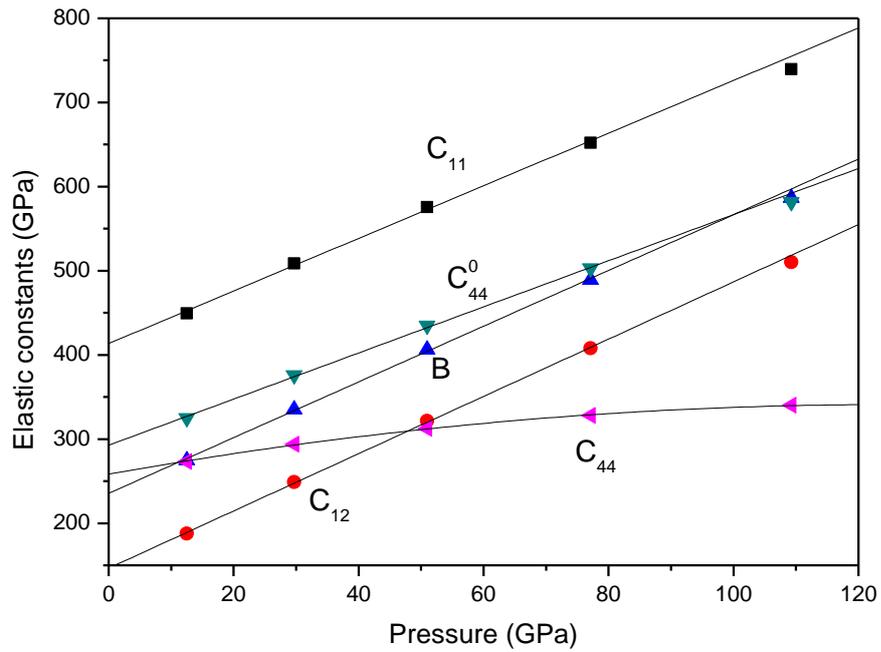
$$K = 1/3(C_{11} + 2C_{12} + p) > 0 \quad (4-53a)$$

$$G' = C_{44} - p > 0 \quad (4-53b)$$

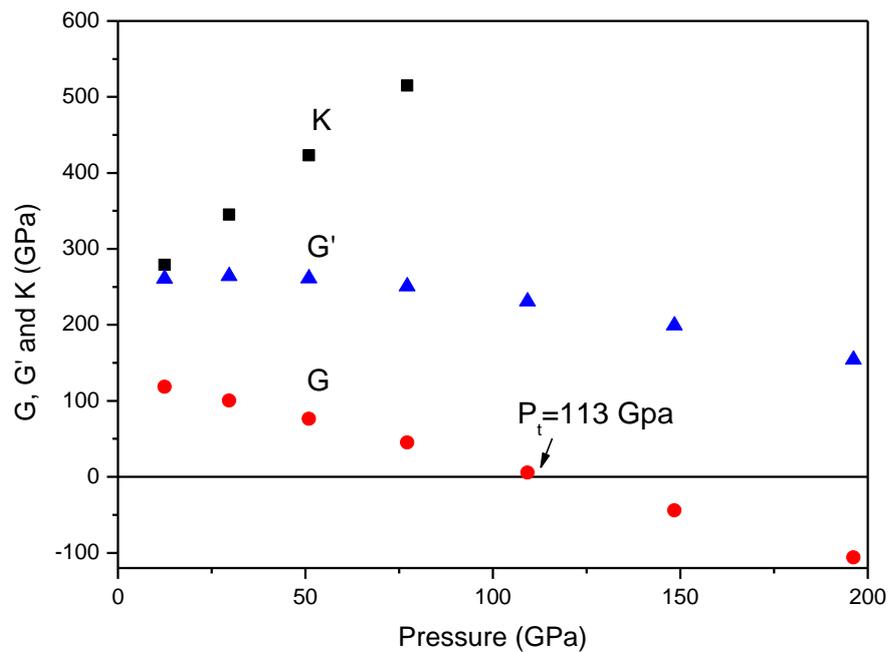
$$G = 1/2(C_{11} - C_{12} - 2p) > 0 \quad (4-53c)$$

A pression nulle, ces équations se ramènent aux critères de stabilité de Born [93].

Lorsqu'on appliqué une pression, le SiC se transforme de la phase zinc blende à la phase NaCl (rocksalt). Nous trouvons que  $G$  (eq. 4-53c) décroît graduellement avec la pression et s'annule à environ 113 GPa et  $G'$  décroît aussi et s'annule mais à une pression plus élevée, comme on le voit sur la figure 4.38. Cependant, la transition de phase, pour  $\beta$ -SiC, a lieu à une pression supérieur à celle où  $G$  devient nulle ( $P_t = 113$  GPa). La structure zinc blende devient instable à une réduction du volume de  $V_T/V_0 \approx 0.748$ , Où  $V_0$  est le volume à l'équilibre et  $V_T$  est le volume à la transition de phase.



**Fig. 4.37.** Variation en fonction de la pression hydrostatique des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  et du module de compression  $B$  pour le  $\beta$ -SiC. (■) nos calculs, (—) un guide pour l'œil.



**Fig. 4.38.** Variation en fonction de la pression hydrostatique des critères de stabilité mécaniques  $K$ ,  $G$  et  $G'$  pour le  $\beta$ -SiC. L'instabilité mécanique  $G < 0$  est atteinte pour la pression de transition  $P_t = 113$  GPa.

**Tableau 4.11.** *Calculs des constantes de force du second ordre (GPa) pour le  $\beta$ -SiC. Comparaison avec nos mesures des  $C_{ij}$  sur les couches et cristaux.*

<sup>a</sup> *Calculs avec les équations Eqs. (2-121)-(2-126) et les  $C_{ij}$  calculées précédemment (tableau 4.7).*

<sup>b</sup> *Calculs avec les équations Eqs. (2-121)-(2-126) et les  $C_{ij}$  mesurées (tableau 4.7).*

	Nos calculs	Mesures
K <sub>I</sub>	1950.5, 2053.5 <sup>a</sup>	1977±20 <sup>b</sup>
K <sub>II</sub>	1041.7, 1086.8 <sup>a</sup>	1054±20 <sup>b</sup>
K <sub>III</sub>	915.3, 924.7 <sup>a</sup>	921±20 <sup>b</sup>
K <sub>IV</sub>	2748.8, 2813.7 <sup>a</sup>	2685±28 <sup>b</sup>
K <sub>V</sub>	813.6, 760.2 <sup>a</sup>	708±21 <sup>b</sup>
K <sub>VI</sub>	661.2, 655.7 <sup>a</sup>	631±19 <sup>b</sup>

Les constantes élastiques d'ordre supérieur fournissent une mesure efficace de nombreux aspects de l'anharmonicité du réseau. En particulier, les constantes élastiques du troisième ordre sont utiles dans les calculs de plusieurs propriétés mécaniques et thermiques liées à la nature anharmonique de l'énergie potentielle du réseau. De plus les constantes élastiques du troisième ordre seront censé de fournir de nouvelle information utile sur la nature des propriétés cohésives et des forces interatomiques, alors pourquoi cette constante a reçu une attention considérable pour de nombreux matériaux.

Les modèles de la dynamique de réseau utilisés pour modéliser les propriétés anharmoniques utilisent généralement un grand nombre de paramètres d'ajustement. En revanche, les méthodes ab-initio sont intrinsèquement libres de paramètres d'ajustement, donc ils augmentent habituellement compréhension de la physique.

Dans cette partie, les constantes élastiques du second et troisième ordre sont calculées à partir de la variation d'énergie en appliquant une contrainte à la configuration du réseau de l'équilibre. La variation d'énergie interne totale par unité de volume  $V_0$  non déformé en réponse à une contrainte appliquée est donnée par l'équation (2-119):

$$\frac{\Delta E}{V_0} = \frac{1}{2} C_{ij} e_i e_j + \frac{1}{6} C_{ijk} e_i e_j e_k + \dots$$

où  $\Delta E$  est la variation d'énergie totale induite par la déformation  $e(e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$  et  $C_{ij}$ ,  $C_{ijk}$  les constantes élastique du second et du troisième ordre, respectivement. Pour un matériau de symétrie cubique, il y a trois constantes  $C_{ij}$  ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ) indépendantes et pour des raisons de symétrie, six constantes  $C_{ijk}$  ( $C_{111}$ ,  $C_{112}$ ,  $C_{123}$ ,  $C_{144}$ ,  $C_{166}$ ,  $C_{456}$ ).

Pour les six déformations (D) employées dans cette étude et définies au chapitre 2, la variation d'énergie est Eqn. (2-120) :

$$\frac{\Delta E_D}{V_0} = \frac{1}{2} k_D e_1^2 + \frac{1}{6} g_D e_1^3$$

où  $k_D$  et  $g_D$  sont explicitées par les équations Eqn (2-121) à(2-126), et (2-127) à (2-132), respectivement.  $k_i, g_i (i = I, II, \dots, VI)$  sont les constantes de force du second et du troisième ordre, respectivement. Comme nous l'avons vu au chapitre 2, à partir des équations Eqn (2-121) à (2-132), il est possible d'obtenir les trois constantes du second ordre  $C_{ij}$  indépendantes et les six constantes du troisième ordre  $C_{ijk}$  à partir de calculs avec les déformations bien choisies.

Dans ce travail de thèse, 50 ensembles de  $\frac{\Delta E}{V_0}$  pour chaque distorsion sont obtenus des calculs PW-PP en variant les déformations appropriées de -0.5 à 0.3. Les constantes élastiques du second et troisième ordre sont obtenus à partir d'un fit polynôme cubique de la relation énergie déformation. Nous avons introduit les points suivants : tout les points pour les distorsions de type I, II, III;IV, pour la déformation de type V  $-0.002 \leq e_1 \leq 0.5$ ; et pour la déformation de type VI,  $-0.1 \leq e_1 \leq 0.1$ . Les  $k_i$  et  $g_i$  calculées sont ajustées simultanément et sont présentées sur les tableaux 4.11 et 4.12 avec les constantes élastiques de troisième ordre.

La combinaison des  $C_{ij}$  dérivées des termes de second ordre sont aussi données dans le tableau 4.11.

Les constants élastiques du troisième ordre calculés par Davydov [94], en utilisant le modèle de Keating, sont présentés dans le tableau 4.12. D'autres constantes élastiques de second ordre ( $c_{11} = 410.5$  GPa,  $c_{12} = 164$  GPa,  $c_{44} = 194$  GPa) [95], différentes des nos valeurs, sont utilisées dans les calculs de Davydov [94]. C'est probablement ce qui explique le désaccord entre ses résultats et nos calculs des  $C_{ijk}$ . A cause du manque de valeurs expérimentales et théoriques des propriétés élastiques de troisième ordre de  $\beta$ -SiC, aucune comparaison satisfaisante n'a été faite. Nous suggérons que  $C_{ij}$  et  $C_{ijk}$  dans le tableau 4.12 puissent servir de prédictions qui doivent être vérifiées, pour  $C_{ijk}$  par des expériences dans le future.

**Tableau 4.12.** *Calculs des constantes de force et constantes élastiques du troisième ordre (GPa) pour le  $\beta$ -SiC.*

<sup>a</sup> *Calculs de Davydov [94] qui utilisent le modèle de Keating et d'autres constantes  $C_{ij}$  [95] comme paramètres.*

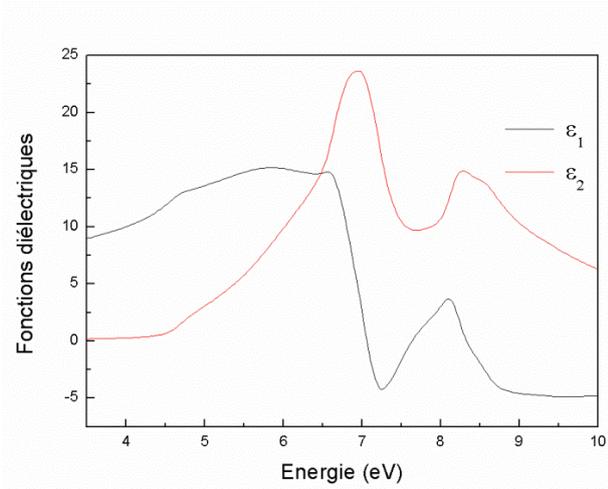
	Nos calculs	Autres mesures/calculs
$g_I$	-17051.2	
$g_{II}$	-6345	
$g_{III}$	-6514.92	
$g_{IV}$	-44391.5	
$g_V$	-3159.7	
$g_{VI}$	-1268	
$C_{111}$	+453.5	-1680 <sup>a</sup>
$C_{112}$	-906.3	-1026 <sup>a</sup>
$C_{123}$	+255.1	-371 <sup>a</sup>
$C_{144}$	-573.8	3 <sup>a</sup>
$C_{166}$	-1056.5	-621 <sup>a</sup>
$C_{456}$	-526.6	-69.5 <sup>a</sup>

Pour résumer, nous avons effectué des calculs ab-initio en haute pression de la dynamique du réseau, élastique et diélectrique propriétés du polytype zinc blende de  $\beta$ -SiC, à l'aide de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité (DFPT) combinée à la méthode des pseudopotentiels avec une base d'ondes planes (PPW). Nous avons trouvé que la pression dans laquelle la transition de la phase zinc blende à NaCl doit avoir lieu est de 113 GPa et elle est associée à l'instabilité élastique  $(C_{11} - C_{12} - 2p) = 0$ . Une variation quadratique en fonction de la pression et observée pour la constante diélectrique  $\epsilon_\infty$ , la charge effective  $Z^*$  et les fréquences des phonons optiques et acoustiques pour les points de hautes symétries  $\Gamma$ , X et L. Nos résultats prédisent la dépendance en pression des différents paramètres comme les trois constantes élastiques indépendantes ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ) pour  $\beta$ -SiC qui ne sont pas encore expérimentalement déterminées. Donc, des expériences supplémentaires seraient appréciables.

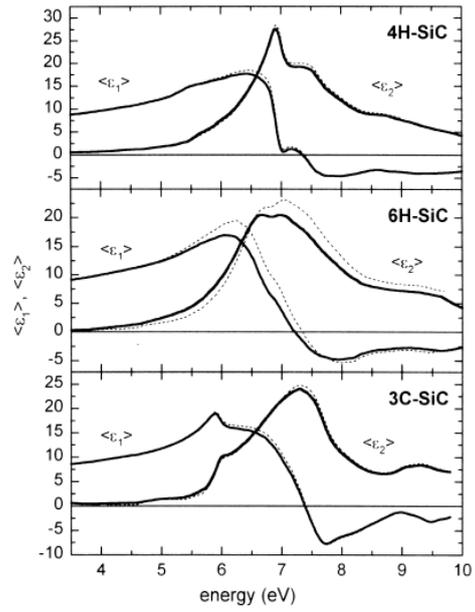
## 4.2.2 Les propriétés optiques et photoélastiques du $\beta$ -SiC

### 4.2.2.1. La permittivité du $\beta$ -SiC

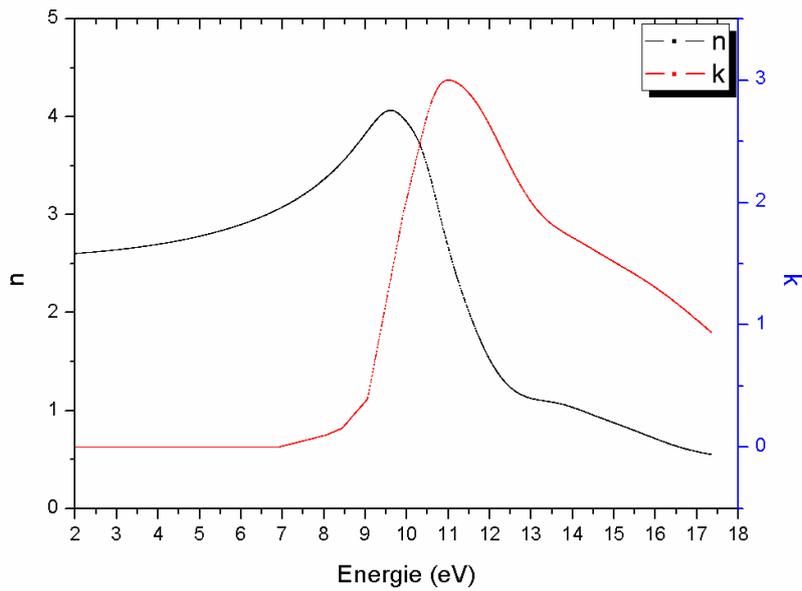
Nous avons reporté sur la figure 4.39, nos calculs de la partie réelle et imaginaire de la permittivité dans la gamme d'énergie 3-10 eV. Ils se comparent assez bien avec les mesures de Colet et al. [89] sur la figure 4.40 (en bas pour le  $\beta$ -SiC) ou de Hofmeister *et al.* [88] sur la figure 4.41, et semblent donner une meilleure prévision théorique que les calculs de W.R.L. Lambrecht *et al.* [96] ou de F. Bechstedt *et al.* [97] qui se trouvent sur la figure 4.42. (en bas pour le  $\beta$ -SiC). La seule réserve est lorsque l'on approche des gaps comme par exemple celui en centre de zone ( $\Gamma_{15v}$ - $\Gamma_{15c}$ ) dont la position de la transition est indiquée sur la figure 4.42. Les positions des gaps sont rarement bien estimées par l'approximation LDA et il faut généralement effectuer des corrections sur les calculs pour trouver un meilleur accord entre l'expérience et la théorie. Ceci est assez bien illustré dans le cas du diamant traité par Housenome [98].



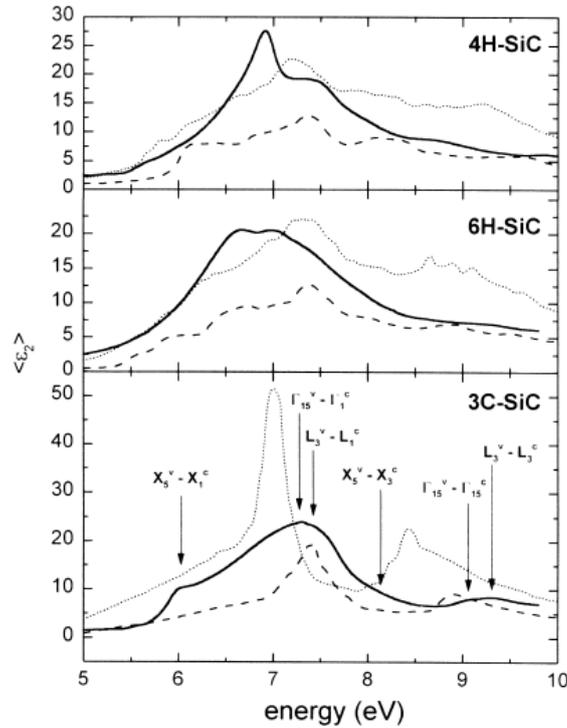
**Fig 4.39.** Nos calculs de la partie réelle et imaginaire de la permittivité du  $\beta$ -SiC.



**Fig 4.40.** Partie réelle  $\epsilon_1$  et imaginaire  $\epsilon_2$  de la permittivité du  $\beta$ -SiC (en bas) mesurées par ellipsométrie par Colet et al. [89].



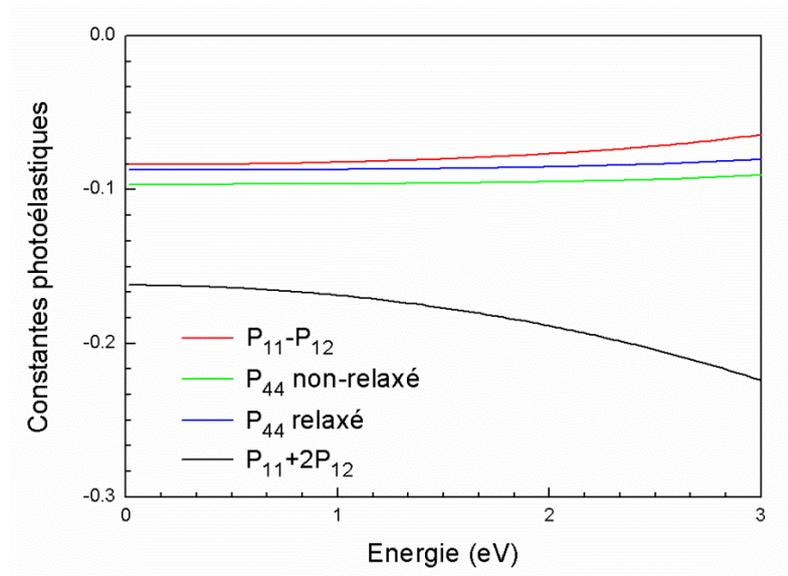
**Fig. 4.42.** Partie réelle ( $n$ ) et imaginaire ( $k$ ) de l'indice de réfraction, mesurées par Hofmeister et al. [88].



**Fig 4.42.** Partie imaginaire de la permittivité du  $\beta$ -SiC (en bas) mesurée par ellipsométrie réf. [89] et comparaison avec les calculs de W.R.L. Lambrecht et al. [96] (traits) et de F. Bechstedt et al. [97] (traits pointillés). Il est indiqué quelques structures associées à la transition aux points de haute symétrie de la zone de Brillouin.

#### 4.2.2.2. Les constantes photoélastiques du $\beta$ -SiC

Les constantes ( $P_{11}+2*P_{12}$ ,  $P_{11}-2*P_{12}$  et  $P_{44}$ ) sont calculées pour différentes valeurs de la déformation hydrostatique, uniaxiale ou de cisaillement (de 0.2 à 0.5%) selon la méthodologie décrite au chapitre 2 et validée après application au silicium (Si) et au diamant (C). On reporte ci-dessous les résultats pour une déformation de 0.4%. Pour le paramètre de maille à l'équilibre non déformé, nous avons utilisé la valeur expérimentale  $a_0=0.434$  nm.



**Fig 4.43.** Calculs pour une déformation de 0.4%, des constantes photoélastiques  $P_{ij}$  du carbure de silicium cubique.

Les positions relaxées (en coordonnées réduites) pour les atomes de Si et de C selon la direction [111] sont reportées dans le tableau 4.12 pour 0.4% de déformation ( $\delta l/l$ ) dans cette direction.

**Tableau 4.12.** Position (en coordonnées réduites  $xa_0$ ) des atomes Si et C dans la direction [111] après déformation de 0,5%, et après relaxation (minimisation des forces). Comparaison des résultats entre WIEN2K et ABINIT.

Position après déformation (non relaxée)		Position relaxée		Matériau
WIEN2K	ABINIT	WIEN2K	ABINIT	
0 (Si)	0 (Si)	0(iS)	0 (Si)	β-SiC
0	0	0	0	
0	0	0	0	
0.25 (C)	0.25 (C)	0.249699 (C)	0.249628 (C)	
0.25	0.25	0.249699	0.249628	
0.25	0.25	0.249699	0.249628	

La distance de la liaison Si-C dans la direction [111] vaut donc après relaxation  $0,86550 a_0$  (soit 0.375 nm).

Classiquement en diffusion Brillouin, il est nécessaire d'utiliser pour différentes polarisation de la lumière incidente et diffusée, la géométrie de diffusion à 90° et si nécessaire la géométrie de rétro-diffusion, pour déterminer les constantes photoélastiques d'un cristal (transparent). Dans notre cas, la petite taille des échantillons (1 mm<sup>3</sup>) ne permet que la rétro-diffusion pour deux orientations (001) et (111) du cristal. Selon Vacher *et al.* [99], pour un cristal de symétrie cubique, cela limite l'accès aux rapports de constantes  $\beta_{ij}$  ci-dessous :

TABLE XIII. Cubic groups

Not.	$\gamma$	$\vec{Q}$	$\vec{u}$	Type of mode	$\vec{e}_1 = \vec{e}'_1$	$\vec{e}_2 = \vec{e}'_2$	$\beta_{11}$
1	$C_{11}$	(1,0,0)	(1,0,0)	L	(0,1,0)	(0,0,1)	$p_{13}^2/C_{11}$
10	$\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12}) + C_{44}$	$2^{-\frac{1}{2}}(1,1,0)$	$2^{-\frac{1}{2}}(1,1,0)$	L	(0,0,1)	$2^{-\frac{1}{2}}(1,-1,0)$	$(p_{12} + p_{13})^2/4\gamma$
11	$\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$	$2^{-\frac{1}{2}}(1,1,0)$	$2^{-\frac{1}{2}}(1,-1,0)$	T	(0,0,1)	$2^{-\frac{1}{2}}(1,-1,0)$	$(p_{12} - p_{13})^2/2(C_{11} - C_{12})$
25	$\frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})$	$3^{-\frac{1}{2}}(1,1,1)$	$3^{-\frac{1}{2}}(1,1,1)$	L	$6^{-\frac{1}{2}}(1,1,-2)$	$2^{-\frac{1}{2}}(-1,1,0)$	$\frac{1}{9\gamma}(p_{11} + p_{12} + p_{13} - 2p_{44})^2$
26	$\frac{1}{3}(C_{11} - C_{12} + C_{44})$	$3^{-\frac{1}{2}}(1,1,1)$	D(111)*	T	$6^{-\frac{1}{2}}(1,1,-2)$	$2^{-\frac{1}{2}}(-1,1,0)$	$\frac{1}{216\gamma}(3(p_{12} + p_{13} + 4p_{44} - 2p_{11})^2 + (p_{13} - p_{12})^2)$

\*/ D(111) : degenerated in the (111) plane.

$C_2$  and  $C_4$ .  $\theta = 180^\circ$ .

$\beta_{12} = \beta_{21}$	$\beta_{22}$
0	$p_{12}^2/C_{11}$
0	$(2p_{11} - 4p_{44} + p_{12} + p_{13})^2/16\gamma$
0	$(p_{12} - p_{13})^2/8(C_{11} - C_{12})$
0	$\frac{1}{9\gamma}(p_{11} + p_{12} + p_{13} - 2p_{44})^2$
$\frac{1}{72\gamma}(3(p_{12} - p_{13})^2 + (p_{12} + p_{13} + 4p_{44} - 2p_{11})^2)$	$\frac{1}{72\gamma}(3(p_{12} - p_{13})^2 + (p_{12} + p_{13} + 4p_{44} - 2p_{11})^2)$

**Fig. 4.44.** Les géométries de diffusion et les combinaisons de constantes photoélastiques  $\beta_{ij}$  accessibles selon Vacher *et al.* [Vacher] pour un cristal de symétrie cubique.  $\vec{Q}$  est le vecteur d'onde de l'onde acoustique,  $\vec{u}$  le déplacement de l'onde acoustique considérée.  $\vec{e}_i$  et  $\vec{e}'_i$  sont les polarisations de la lumière incidente et diffusée, respectivement.

Dans notre cas, seules les géométries notées 1, 25 et 26 sont possibles. Il est toutefois nécessaire d'utiliser une référence (toluène par exemple) pour normaliser les mesures des intensités de la lumière diffusée ( $\beta_{ij}$ ). Cette analyse sera conduite ultérieurement, en préambule aux expériences qui doivent être menées en fonction de l'application d'une pression hydrostatique dans une cellule à enclume diamant. Nous espérons qu'un cristal plus grand sera alors peut être disponible pour envisager aussi la géométrie de diffusion à  $90^\circ$ .

## References

- [1] A. Garcia and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 47 4215 (1993).
- [2] J.R. Chelikowsky, Phys. Rev. Lett. 56 96 (1986).
- [3] R. Wentzcovitch and M.L. Cohen, J. Phys. C: Solid State Phys. 19 6791 (1986).
- [4] R. Wentzcovitch, K.J. Chang and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 34 1071 (1986).
- [5] R.M. Wentzcovitch, M.L. Cohen and P.K. Lam, Phys. Rev. B 36 6058 (1987).
- [6] J.A. Sanjurjo et al., Phys. Rev. B 28 4579 (1983).
- [7] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui et al., J. Phys.: Condens. Matter 10 7995 (1998).
- [8] A. Zaoui and F. El Haj Hassan, J. Phys.: Condens. Matter 13 253 (2001).
- [9] D. Touat, M. Ferhat and A. Zaoui, J. Phys.: Condens. Matter 18 3647 (2006).
- [10] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier et al., Physica B 252 229 (1998).
- [11] The ABINIT computer code is a common project of the Université Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors. Available online at: <http://www.abinit.org>.
- [12] S. Baroni, S. de Gironcoli, A.D. Corso et al., Rev. Mod. Phys. 73 515 (2001).
- [13] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone et al., Phys. Rev. B 43 7231 (1991).
- [14] X. Gonze, Phys. Rev. B 55 10337 (1997).
- [15] X. Gonze and C. Lee, Phys. Rev. B 55 10355 (1997).
- [16] Ph. Ghosez, J.-P. Michenaud and X. Gonze, Phys. Rev. B 58 6224 (1998).
- [17] C. Hartwigsen, S. Goedecker and J. Hutter, Phys. Rev. B 58 3641 (1998).
- [18] S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter, Phys. Rev. B 54 1703 (1996); J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof,
- [19] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 5189 (1976).
- [20] C.G. Broyden, J. Inst. Math. Appl. 6 222–231 (1970); R. Fletcher, Comput. J. 13 317–322 (1970); D. Goldfarb ; Math. Comput. 24 23–26 (1970); D.F. Shanno, Math. Comput. 24 647–656 (1970).
- [21] E. Knittle, R.M. Wentzcovitsch, R. Jeanloz et al., Nature (London) 337 349 (1989).
- [22] G. Stacks and S.F. Bartram, J. Appl. Phys. 46 89 (1975).
- [23] W. Wettling and J. Windscheif, Solid State Commun. 50 33 (1983).
- [24] I. Merrill, J. Phys. Chem. Ref. Data. 6 1205 (1977).
- [25] M. Ferhat and A. Zaoui, Phys. Rev. B 73 115107 (2006).
- [26] S.Q. Wang and H.Q. Ye, Phys. Rev. B 66 235111 (2002).

- [27] F.D. Murnaghan, Proc. Natl Acad. Sci. USA 30 244 (1944).
- [28] S. Reich, A.C. Ferrari, R. Arenal et al., Phys. Rev. B 71 205201 (2005).
- [29] N. Vast, S. Baroni, G. Zerah et al., Phys. Rev. Lett. 78 693 (1997).
- [30] The PWSCF computer code. Available online at: <http://pwscf.org>.
- [31] P.J. Gielisse, S.S. Mitra, J.N. Plendl et al., Phys. Rev. B 155 1039 (1967).
- [32] N.E. Christensen and I. Gorczyca, Phys. Rev. B 50 4397 (1994).
- [33] M. A. Hasse et al. : Appl. Phys. Lett. **59**, (1991) 1272
- [34] H. Jeon et al. : Appl. Phys. Lett. **59**, (1991) 3619
- [35] A. J. Fisher et al. : Phys. Rev. Lett. **73**, (1994) 2368
- [36] W. M. Chen et al. : Phys. Rev. B **72**, (2005) 73206
- [37] M. Bouroushian, T. Kosanovic, H. Y. Xu and D. Papadimitriou : J. Phys. D: Appl. Phys. **38** (2005) 1540
- [38] N.Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43 (1991) 1993.
- [39] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss (eds): Numerical Data and Functional Relationsihps in Science and Technology Landolt-Börnstein, New Series, Volume 17b, Springer-Verlag Berlin, 1982
- [40] I. I. Chang and S. S. Mitra: Phys. Rev. **172** (1968) 924
- [41] G. Hitier, B. Canny and J. F. Rommeluere: J. Phys. (Paris) **41** (1980) 981
- [42] B. Hennion, F. Moussa, G. Pepy and K. Knuc : Phys. Lett. A **36** (1971) 376
- [43] M. Gorska, W. Nazarewicz: Phys. Status. Solidi (b) **75** (1974) 193
- [44] R. M. Martin: Phys. Rev. B **5**, (1972) 1607
- [45] D. T. F. Marple: J. Appl. Phys. **35** (1964) 1879
- [46] O. H. Nilssen and R. M. Martin: Phys. Rev. B **32**, (1985) 3792
- [47] D. R. Hamann, X. Wu, K. M. Rabe and D. Vanderbilt: Phys. Rev. B **71**, (2005) 35117
- [48] C. G. Hodgins and J. C. Irwin: Phys. Status. Solidi (a) **28** (1975) 647
- [49] F. Aorag and H. Cartier: Mater. Chem. Phys. **66**, (2000) 10
- [50] S. Vakkalanka, C. S. Ferekides and D. L. Morel, Thin Solid Films 515 (2007) 6132.
- [51] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, W. Shan, J. W. Ager, E. E. Haller, I. Miotkowski, A. K. Ramdas and C.-H. Su, Phys.Rev. B 68 (2003) 033206.
- [52] C.-H. Su, S. Feth, S. Zhu, S. L. Lehoczky and L. J. Wang, J. Appl. Phys. 88 (2000) 5148.
- [53] A. G. Kontos, Y. S. Raptis, M. Stra\_burg and U. W. Pohl, J. Cryst. Growth 247 (2003) 17.
- [54] W. Lin, B. X. Yang, S. P. Guo, A. Elmoumni, F. Fernandez and M. C. Tamargo, Phys. Rev. B 75 (1999) 2608.

- [55] A. Kamata, H. Yoshida, S. Chichibu and H. Nakanishi, *J. Cryst. Growth* 170 (1997) 518.
- [56] T. R. Yang and C. C. Lu, *Physica B* 284-288 (2000) 1187.
- [57] C. S. Yang, W. C. Chou, D. M. Chen, C. S. Ro, J. L. Shen and T. R. Yang, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 8128
- [58] V. M. Burlakov, A. P. Litvinchuk and V. N. Pyrkov, *Sov. Phys. Solid State* 27 (1985) 131.
- [59] A. Ebina, Y. Sato and T. Takahashi, *Phys. Rev. Lett.* 32 (1974) 1366.
- [60] L. Genzel, T. P. Martin and C. H. Perry, *Phys. Stat. Sol. B* 62 (1974) 83.
- [61] O. Pagès, A. V. Postnikov, M. Kassem, A. Chafi, A. Nassour and S. Doyen, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 125208.
- [62] P. G. De Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, Ithaca, London, 1979).
- [63] G. Hitier, B. Canny and J. F. Rommeluere, *J. Phys. (Paris)* 41 (1980) 981.
- [64] B. Hennion, F. Moussa, G. Pepy and K. Knuc, *Phys. Lett. A* 36 (1971) 376.
- [65] N. Vagelatos, D. Wehe and J. S. King, *J. Chem. Phys.* 60 (174) 3613.
- [66] R. M. Martin, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 1607.
- [67] D. T. F. Marple, *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 1879.
- [68] J. C. Irwin and J. Lacombe, *Can. J. Phys.* 50 (1972) 2596
- [69] P. Djemia, Y. Roussigne, G.F. Dirras, K.M. Jackson, *J. Appl. Phys.*, 95, (2004) 2324
- [70] P. Djemia, A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, A. Gicquel, *Diamond and Related Materials*, 16(4-7) (2007) 962
- [71] Lambrecht, W.R.L., B. Segal, A. Methfessel, M. Schilfgaard: *phys. Rev. B* **44**, (1991) 3685
- [72] M. Yoshida, A. Onodera, M. Ueno, K. Takemura, and O. Shimomura: *Phys. Rev. B* **48**, (1993) 10 587
- [73] Prikhodkho, M., M;S. Miao and W.R.L. Lambrecht: *Phys. Rev. B* **66**, (2002) 125201
- [74] M. S. Miao and Walter R. L. Lambrecht : *Phys. Rev. B* **68**, (2003) 092103
- [75] Sidney Yip , J. Li, M. Tang, J. Wang: *Materials Science and Engineering A***317**, (2001) 236
- [76] G.V Sin'ko and A. Smirnov: *J. Phys. Condens. Matter* **14**, (2002) 6989

- [77] Born , M. and Huang, K. 1954: *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford: Clarendon)
- [78] K. Karch, P. Pavone, W. Windl, O. Schütt, D. Strauch, *Phys. Rev.*, B 50 (1994) 17054
- [79] S. Bağcı, S. Duman, H.M. Tütüncü, G.P. Srivastava, *Diamond & Related Materials* 18 (2009) 1057
- [80] K. Bouziane, M. Mamor, M. Elzain, P. Djemia, SM. Cherif, *Phys. Rev. B.*, 78(19), 195305
- [81] Z. A. Feng et al. *J. Appl. Phys.*, 64 (1988) 6827
- [82] Z. A. Feng *Microelectronic Engineering*, 83 (2006)165-169
- [83] B. Marcus, L. Fayette, M. Mermoux, L. Abello, and G. Lucazeau, *J. Appl. Phys.*, 76 (1994) 3463
- [84] P. K. Bachmann and D. U. Wiechert, *Diamond and Diamond-like Films and Coatings*, edited by R. E. Clausing, L. L. Horton, J. C. Angus, and P.Koidl \_Plenum, New York, (1991) 677
- [85] D. Chaussende, Habilitation à diriger des recherches, Université de Grenoble-INP, « *Cristallogénèse du carbure de silicium cubique: de nouvelles approches sur d'anciens problèmes* » (2010)
- [86] D. Olego, M. Cardona, P. Vogl, *Phys. Rev. B.*, 25 (1982) 3878
- [87] P. T. B. Shaffer, *Appl. Opt.*, 10(5) (1971) 1034
- [88] A. M. Hofmeister, K. M. Pitman, A. F. Goncharov, and A. K. Speck, *The Astrophysical Journal*, 696 (2009) 1502
- [89] C. Cobet, K. Wilmers, T. Wethkamp, N.V. Edwards, N. Esser, W. Richter, *Thin Solid Films* 364 (2000) 111
- [90] O. H. Nilssen, R. M. Martin, *Phy. Rev. B* **32**, 3792 (1985).
- [91] Sidney Yip , J. Li, M. Tang, J. Wang: *Materials Science and Engineering A***317**, (2001) 236
- [92] G.V Sin'ko and A. Smirnov: *J. Phys. Condens. Matter* **14**, (2002) 6989

- [93] M. Born and K. Huang (1954): *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford: Clarendon)
- [94] S. P. Nikanorov and B. K. Kardashev, *Elasticity and Dislocation Inelasticity of Crystals* (Nauka, Moscow, 1985).
- [95] S. Yu. Davydov. *Physics of the Solid State*, **46** (7) (2004) 1200
- [96] W.R.L. Lambrecht, S. Limpijumnong, S.N. Rashkeev, B. Segall, *Phys. Status Solidi B* 202 (1997) 5
- [97] F. Bechstedt, P. Kaeckell, A. Zywietz, et al., *Phys. Status Solidi B* 202 (1997) 35
- [98] L. Housnome, PhD Thesis *Investigations on the Origin of Brown Colouration in Diamond*, University of Exeter (2007)
- [99] R. Vacher and L. Boyer, *Phys. Rev. B* 6, (1972)639

### 5. Conclusion

Le travail de thèse a fait l'objet d'une étude théorique sur les propriétés physiques de semiconducteurs à large bande interdite : les composés B-V, les alliages ternaires  $Zn_xCd_{1-x}Se$  et  $ZnTe_xSe_{1-x}$ , et aussi expérimentale dans le cas du  $\beta$ -SiC (seul polytype du SiC de structure cubique).

L'étude expérimentale sur le  $\beta$ -SiC est réalisée à l'aide de techniques de spectroscopie optique : la diffusion de la lumière Brillouin ou Raman, et la réflectométrie IR-VIS-UV).

L'étude théorique est effectuée à l'aide de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité (DFPT) combinée à la méthode des pseudopotentiels avec une base d'ondes planes (PPW). Cela est fait à l'aide d'un calcul auto-cohérent de la fonction réponse à une perturbation définie par l'application d'un champ électrique ou d'un déplacement d'ions.

Dans le cas des semiconducteurs à base de bore (B-V), les fréquences des phonons TO et LO ont un comportement quadratique en fonction de la pression pour tous les composés à base de bore. Le coefficient diélectrique  $\epsilon_\infty$  et la charge effective de bore  $Z^*$  ont une forme quadratique en fonction de la pression pour BAs, BSb et BBi par contre ils restent constant pour BN et BP. Les calculs obtenus sont en bon accord avec l'expérience pour BN et BP et donnent des prédictions pour d'éventuelles futures expériences sur la variation des différents paramètres en fonction de la pression pour les composés BAs, BSb et BBi.

La variation des fréquences des phonons optiques  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$ , de l'alliage  $Zn_xCd_{1-x}Se$ , en fonction de la composition ( $x$ ) est en bon accord avec l'expérience avec une incertitude relative de 2%. Les constantes élastiques, le coefficient diélectrique et la charge effective dynamique ont une forme quadratique en fonction de la concentration en zinc. Dans les deux cas limites CdSe et ZnSe, dans la plus part des cas, le calcul reproduit raisonnablement les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature. Cependant, il est raisonnable de penser que les présents calculs puissent prédire les propriétés diélectriques et élastiques de l'alliage  $Zn_xCd_{1-x}Se$  pour les cas où les valeurs expérimentales ne sont pas disponibles

Les calculs de la dynamique du réseau sont effectués sur l'alliage  $ZnSe_{1-x}Te_x$  dans la phase zinc-blende pour différentes concentration  $x$ . La variation des fréquences des phonons optiques, au point  $\Gamma$ , en fonction de la concentration ( $x$ ) est en bon accord avec l'expérience avec une incertitude relative inférieur à 1% pour LO et 5% pour TO. Une variation

## Chap. 5. Conclusion

---

quadratique en fonction de la concentration et observée pour la constante diélectrique, la charge effective et les fréquences des phonons optiques et acoustiques pour les points de hautes symétries X et L.

Pour le  $\beta$ -SiC, nous trouvons un bon accord entre les calculs et les mesures par diffusion Brillouin des constantes élastiques du 2<sup>nd</sup> ordre ( $C_{ij}$ ) dans un cristal massif d'orientation (001) et (111), réalisé au LMGP (D. Chaussende, Grenoble). Il faut noter que ces résultats sont identiques aux incertitudes de mesures près, à ceux précédemment obtenus pour une couche épaisse épitaxiée sur silicium. Nous avons pu définir une méthodologie pour les calculs d'autres grandeurs physiques comme : les constantes élastiques du 3<sup>e</sup> ordre ( $C_{ijk}$ ), le tenseur de permittivité diélectrique ( $\epsilon_{ij}$ ) et le tenseur de photoélasticité ( $p_{ij}$ ) dans une large gamme d'énergie. Cette méthodologie a été validée par des simulations préalables sur le silicium (Si) et le diamant (C) qui sont en bon accords avec les données théoriques et expérimentales de la littérature. La confrontation entre des mesures de constantes photoélastiques et nos calculs est désormais possible, au moins dans le cas de structure cubique. Cette première comparaison se fera sur le diamant (fabriqué au LSPM, Villetaneuse) et le  $\beta$ -SiC (fabriqué au LMGP, Grenoble), et sera étendue à des cristaux de symétrie hexagonale comme l'AlN ou le ZnO.

Nous pouvons aussi calculer l'évolution des constantes élastiques  $C_{ij}(P)$  en fonction d'une pression hydrostatique P. Nous prévoyons une transformation de phase (structure ZB B3  $\rightarrow$  Rocksalt B1) pour une pression de transition de l'ordre de 110 GPa, obtenue en considérant un critère d'instabilité mécanique sur le module de cisaillement ( $C_{44} \rightarrow 0$ ). Ce dernier résultat reste à être confronté à des données expérimentales que nous programmons d'obtenir au laboratoire LSPM, d'ici quelques mois, après la mise en place du microscope pour le micro-Brillouin et l'utilisation d'une cellule à enclume diamant permettant d'atteindre une pression aussi importante.