Etude vibrationnelle des alliages semi-conducteurs II-VI et III-V : simulations empirique et ab initio

Ayoub Nassour

▶ **To cite this version:**

Ayoub Nassour. Etude vibrationnelle des alliages semi-conducteurs II-VI et III-V : simulations empirique et ab initio. Autre [cond-mat.other]. Université Paul Verlaine - Metz, 2008. Français. NNT : 2008METZ040S . tel-01752606

HAL Id: tel-01752606

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752606

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

THESE

Présentée par

Ayoub NASSOUR

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paul Verlaine-Metz

Spécialité: Physique de la Matière Condensée

Etude vibrationnelle des alliages semi-conducteurs II-VI et III-V : simulations empirique et ab initio.

Date de soutenance :

Mardi 28 octobre 2008

Composition du Jury

P. GHOSEZ (PTM - Université de Liège - Belgique)	Rapporteur
A. ZAOUI (CNRS - Polytechnique Lille/USTL)	Rapporteur
F. GLAS (LPN - CNRS, Marcoussis - Paris)	Examinateur
J. JUNQUERA (CITIMAC – Universidad de Cantabria - Spain)	Examinateur
O. PAGÈS (LPMD - Université Paul Verlaine - METZ)	Examinateur
N. VAST (LSI - Ecole Polytechnique - Paris)	Examinateur
J. HUGEL (LPMD - Université Paul Verlaine - METZ)	Co-directeur
A. POSTNIKOV (LPMD - Université Paul Verlaine - METZ)	Co-directeur

Rapporteur Extérieur :

K. Rustagi(Indian Institut of Technology - Bombay)

Laboratoire de Physique des Millieux Denses, Université Paul Verlaine - METZ

Résumé

Nos travaux sont consacrés à la promotion du modèle de percolation phénoménologique en employant des méthodes indépendantes et libres de tout paramètre. Nous avons utilisé à cet effet des codes *ab initio* existants (PWscf et SIESTA) et développé une méthode semi-empirique pour étudier les propriétés vibrationnelles des alliages $A_xB_{1-x}C$. Les paramètres techniques du code PWscf ont été testés sur les composés binaires ZnSe, ZnTe et BeSe pour lesquels nous avons confronté nos résultats aux données expérimentales et théoriques disponibles. La validation du modèle de percolation a été effectué sur l'alliage Zn(Se,Te) appartenant à la catégorie des semi-conducteurs 1-liaison $\rightarrow$ 2-modes. Nous avons confirmé le caractère général du comportement bimodal prévu par le modèle de percolation en montrant son existence pour chacune des liaisons Zn−Se et Zn−Te. Les propriétés vibrationnelles et structurales de Zn(Se,Te) ont été calculées à différentes concentrations avec des cellules optimisées à 64 atomes. Les résultats obtenus sont en bon accord avec l'expérience. Nous présentons en détail notre méthode semi-empirique de calcul de spectre de phonons, applicable en principe à tous les alliages sans restriction sur la taille des super-cellules. La mise au point a été réalisé sur les alliages (Zn,Be)Se et (In,Ga)As avec des cellules à 64 atomes relaxées d'une façon *ab initio*. L'application de notre méthode à (In,Ga)As à 50% simulé par une super-cellule à 8×10^3 atomes relaxée avec un potentiel harmonique met en évidence que l'étude des phonons demande des super-cellules qui reflètent fidèlement le désordre d'un alliage.

Mots-clés : DFT – constantes de force – dynamique de réseau – courbes de dispersions de phonons – spectres de phonons – structures spéciales quasi aléatoires – propriétés structurales – modes de vibration – percolation.

Abstract

Our work is devoted to promoting the percolation model using phenomenological methods which are independent and free from any need of external parameters. We used for this purpose existing *ab initio* codes (PWscf and SIESTA) and developed a semiempirical method to study the vibrational properties of $A_xB_{1-x}C$ alloys. The technical parameters of the PWscf code were tested on ZnSe, BeSe ZnTe binary compounds, for which we have confronted our results with theoretical and experimental data available. The percolation model validation was done on the alloy Zn(Se, Te) belonging to the category of 1-bond $\rightarrow$ 2-modes semi-conductors. We have confirmed the general bimodal behavior provided by the percolation model showing its existence for each bond Zn−Se and Zn−Te. The vibrational and structural properties of Zn(Se, Te) were calculated for different concentration using optimized cells of 64 atoms. The results are in good agreement with experiments. We present in detail our semi empirical method of calculating the spectrum of phonons, in principle applicable to all alloys without restriction on the size of super-cells. The development was carried out on (Zn, Be)Se and (In, Ga)As alloys with cells of up to 64 atoms relaxed from first principles. The application of our method to (In, Ga)As at 50% simulated by a super-cell of 8×10^3 atoms with a harmonic relaxation potential underlines the fact that the study of phonons in alloys requires the use of supercells which adequately describe the alloy disorder.

Key Words : DFT – lattice dynamics – force constants – dispersions curves – phonons spectra – special quasi random structures – structural properties – vibrations modes – percolation.

Table des matières

Introduction générale **7**

1 Théorie de la dynamique de réseau **11**

1.1 Introduction 11

1.1.1 Approximation harmonique 11

1.1.2 Excitation élémentaire dans un cristal : phonon 12

1.2 Dynamique de réseau dans l'approximation harmonique 13

1.3 Modèles phénoménologiques 16

1.3.1 Modèle de Born et von Kármán 16

1.3.2 Modèle de la coquille 18

1.3.3 Modèle du champ de force de valence 19

1.3.4 Modèle de la charge de la liaison 20

1.4 Conclusion générale du chapitre 1 23

2 Méthodes *ab initio* **24**

2.1 Introduction 24

2.2 Formulation de l'approximation adiabatique 25

2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité 27

2.3.1 Equations de Kohn–Sham 27

2.3.2 Approximation de la Densité Locale (LDA) 28

2.3.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) 29

2.4 Résolution des équations de Kohn–Sham 30

2.4.1 Diagonalisation de l'Hamiltonien effectif de Kohn–Sham 30

2.4.2 Zone de Brillouin (ZB) 31

2.5 Base d'ondes planes 32

2.6 Les pseudo-potentiels . . . 33
2.6.1 Caractéristiques des pseudo-potentiels . . . 33
2.6.2 Procédure de génération d'un pseudo-potentiel . . . 34
2.6.3 Corrections non linéaires de coeur . . . 39
2.6.4 Potentiel semi-local et potentiel de Kleinman–Bylander . . . 40
2.7 Calcul des forces . . . 45
2.8 Méthode de la réponse linéaire . . . 47
2.8.1 Constantes de force . . . 47
2.8.2 Théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité . . . 49
2.9 Méthode des orbitales atomiques localisées . . . 50
2.9.1 Approximation des orbitales atomiques localisées . . . 51
2.9.2 Base d'orbitales atomiques numériques (OAN) . . . 52
2.9.3 Fonction propre, intégrale à deux centres et densité . . . 53
2.9.4 Hamiltonien mono-électronique de Kohn–Sham . . . 55
2.9.5 Energie totale . . . 56
2.9.6 Forces . . . 58
2.10 Conclusion générale du chapitre 2 . . . 60

3 Calculs *ab initio* de la dynamique de réseau dans des semi-conducteurs mixtes 61

3.1 Introduction . . . 61
3.2 Propriétés vibrationnelles des matériaux parents ZnSe, ZnTe et BeSe . . . 62
3.2.1 Méthode PWscf . . . 63
3.2.2 Méthode SIESTA . . . 63
3.2.3 Courbes de dispersion de phonons et densité d'états . . . 64
3.2.4 Conclusion de la section 3.2 . . . 65
3.3 Traitement des alliages (Zn, Be)Se . . . 67
3.3.1 Méthode de calcul . . . 68
3.3.2 Comparaison des spectres de phonons . . . 68
3.3.3 Conclusion de la section 3.3 . . . 72
3.4 Contribution à la validation du modèle de percolation . . . 73
3.4.1 Rappel du modèle de percolation phénoménologique . . . 73

3.4.2 Comportement bimodal pour l'alliage $ZnSe_{1-x}Te_x$ 76
3.4.3 Détermination *ab initio* du paramètre Δ 79
3.4.4 Conclusion de la section 3.4 82
3.5 Propriétés structurales et vibrationnelles des alliages Zn(Se,Te) 82
3.5.1 Méthodes de structures spéciales quasi aléatoires (SQS) 83
3.5.2 Propriétés structurales 86
3.5.3 Comportement bimodal général de Zn(Se,Te) 89
3.5.4 Discussion 92
3.5.5 Conclusion de la section 3.5 94
3.6 Conclusion générale du chapitre 3 94

4 Linéarisation des constantes de force pour la dynamique de réseau 97
4.1 Introduction 97
4.2 Méthode des constantes de force linéarisée 98
4.2.1 Dynamique de réseau semi *ab initio* 99
4.2.2 Comportement des constantes de force des systèmes (Zn,Be)Se et (Ga,In)As 103
4.2.3 Systèmes de vecteurs locaux premiers et seconds voisins 103
4.2.4 Tests de validation de l'approche des constantes de force linéarisées 107
4.2.5 Conclusion de la section 4.2 109
4.3 Application de la méthode des constantes de force linéarisées à (In, Ga)As 109
4.3.1 Modèles de Keating harmonique et anharmonique 110
4.3.2 Procédure de relaxation (Frank Glas) 112
4.3.3 Résultats et Discussion 112
4.3.4 Conclusion de la section 4.3 118
4.4 Conclusion du chapitre 4 119

Conclusion générale 121

Introduction générale

Dans la recherche sur les dispositifs optoélectroniques, les physiciens s'étaient intéressés aux matériaux semi-conducteurs monoatomiques à structure diamant, tel que le silicium et le germanium puis plus tardivement aux composés binaires de type III-V et II-VI, à structure zinc-blende et wurtzite. Ces matériaux semi-conducteurs ont paru convenables, en raison de la conservation de l'ordre parfait et de la périodicité. Ceci a permis de développer des modèles empiriques pour étudier les propriétés électroniques, optiques et vibrationnelles. En effet, les matériaux III-V à gap direct pour la plupart sont connus pour leur efficacité dans les dispositifs lasers dans les domaines du rouge et de l'infrarouge. Les matériaux II-VI à gap direct constituent de bons candidats pour la réalisation de dispositif à courte longueur d'onde dans le domaine du bleu et de l'ultraviolet. Les inconvénients de ces matériaux proviennent d'un manque de flexibilité du gap et de la fragilité du réseau cristallin liée au caractère ionique des liaisons (particulièrement dans les matériaux II-VI). L'alternative est d'explorer des composées semi-conducteurs mixtes de type $A_xB_{1-x}C$ (les atomes A et B sont en substitution sur le même site), le but étant de développer des alliages plus rigides et d'améliorer la qualité de l'interface II-VI/III-V. Très récemment un grand soin a été pris de ne combiner que des composés parents de même nature (électronégativité, structure de bandes) pour éviter la dégradation des propriétés optoélectroniques telle que la transition d'un gap direct vers gap indirect.

Du point de vue expérimental les spectroscopies optoélectroniques (photoluminescence et diffraction de rayons X) ne permettent pas de donner une information à l'ordre local, c'est-à-dire à l'échelle de la liaison. Par contre l'identification d'un contraste d'ordre mécanique est obtenue par spectroscopie vibrationnelle, de type infrarouge et diffusion Raman, car ces techniques sondent directement les spectres de phonons qui matérialisent les liaisons chimiques $A-C$ et $B-C$. Des études expérimentales et théoriques sur les propriétés Raman dans les cristaux semi-conducteurs mixtes $A_xB_{1-x}C$ sont rapportées dans

la littérature. Le problème clé est le désordre d'alliage : il s'agit du désordre des constantes de force résultant des distorsions du réseau.

Certainement la façon la plus simple d'entamer le problème est de décrire les composés mixtes selon l'approximation du cristal virtuel (ACV) [1] où les propriétés physiques sont moyennées. L'alliage est considéré comme un pseudo-binaire ordonné pour lequel l'ACV fait abstraction du désordre d'alliage.

L'ACV correspond à un comportement typique du type 1-liaison → 1-mode dans les spectres Raman/Infrarouge (IR). Ce comportement est bien rendu par le modèle MREI (Modified-Random-Element-Isodisplacement) de Chang et Mitra [2]. Il est admis que le comportement 1-liaison→ 1-mode est observé lorsque les fréquences des matériaux parents sont très distinctes, et que le comportement 1-liaison → 2-modes s'observe lorsque les fréquences des matériaux parents sont très proches. Une approche élaborée par Elliott *et al* [3] soutient cette classification du comportement phonons des alliages semi-conducteurs. Les modes optiques observés dans les alliages semi-conducteurs ont été rangés en trois catégories. Une catégorie est composée d'alliages présentant un comportement standard 1-liaison → 1-mode dont le représentant est $Ga_{1-x}In_xAs$. Une autre catégorie correspond à un comportement atypique 1-liaison → 2-modes modifié, représenté par $Ga_{1-x}In_xP$ et la catégorie restante comprend les alliages caractérisés par un comportement 1-liaison → 2 modes, représentée par $ZnSe_{1-x}Te_x$. Après avoir repris et analysé l'ensemble de ces données, Pagès *et al.* [4–10] ont proposé un modèle phénoménologique désigné par modèle de percolation qui tient compte du désordre de l'alliage et dont la nouveauté et d'attribuer à chaque liaison deux modes de vibrations. Le modèle permet d'unifier le comportement de tous les alliages semi-conducteurs et d'ouvrir la voie vers des perspectives nouvelles pour l'étude des effets d'ordre spontané.

Notre travail de thèse s'inscrit dans la validation du modèle de percolation utilisé au Laboratoire de Physique du Milieux Denses de l'Université de Metz comme moyen d'interprétation des propriétés vibrationnelles des alliages semi-conducteurs. Les contributions à cette promotion sont réalisées de manière incontestable par l'emploi d'une approche totalement indépendante et sans paramètre. Pour valider le modèle de percolation nous vérifions par le calcul :

- la valeur du paramètre d'entrée Δ du modèle de percolation qui est à l'origine du dédoublement des fréquences associées à une liaison ;

- l'existence du comportement bimodal par l'identification dans le spectre de phonons de deux modes de vibration par liaison ;
- la concordance entre le spectre calculé et le spectre phénoménologique au niveau des intensités relatives des structures.

Les deux premières validations s'effectuent par un calcul *ab initio* avec des codes existants appliqués à des cellules réduites simulant l'alliage. La dernière validation ne peut pas être exécutée avec les codes disponibles car elle demande l'emploi de grandes super-cellules dont la taille reproduit les multiples configurations locales rencontrées dans l'alliage. Cette difficulté est à l'origine du développement d'une méthode inédite dont nous avons la paternité et pour laquelle nous avons établi les fondements et la procédure de mise en oeuvre. L'élaboration de cette méthode représente une part essentielle de notre travail qui est à la hauteur des applications envisagées dans le futur.

Le mémoire de thèse est organisé en trois chapitres.

Le premier chapitre est consacré à un rappel des formalismes disponibles pour étudier les propriétés vibrationnelles des semi-conducteurs : théories générales de la dynamique de réseau, modèle phénoménologique.

Le deuxième chapitre théorie est consacré aux méthodes premiers principes. Ces approches sont basées sur le calcul de l'état électronique fondamental du système et la détermination des forces dues à l'interaction du nuage électronique agissant sur les noyaux. Nous y présentons notamment les méthodes employées par les deux codes que nous avons retenus pour calculer les spectres de phonons ; méthode de la réponse linéaire pour le code PWscf, et méthode des petites déplacements pour le code SIESTA.

Au troisième chapitre nous commençons par nous assurer de la fiabilité de notre paramétrisation technique du code PWscf en confrontant nos résultats aux nombreuses données expérimentales et théoriques des composés ZnSe, ZnTe et BeSe. Nous comparons ensuite les spectres vibrationnels des deux codes PWscf et SIESTA obtenus pour les composés mixtes Zn(Se, Be). La validation du modèle de percolation est effectuée sur les composés type Zn(Se, Te) de la catégorie 1-liaison $\rightarrow$ 2-mode avec le code PWscf. Nous calculons le paramètre Δ dans la limite de l'alliage dilué pour les deux liaisons Zn$-$Se et Zn$-$Te ainsi que les spectres de phonons de l'alliage à différentes concentrations sur des cellules optimisées à 64 atomes. Nous ne restreignons pas l'étude à la seule vérification du modèle de percolation : le code PWscf fournit simultanément des grandeurs structurales

telles que la distribution des longueurs de liaison dont la valeur moyenne est comparée aux récentes mesures Extended X-ray Absorption Fine Structure(EXAFS).

Le chapitre 4 est réservé à la présentation en détail de notre méthode de calcul de phonons applicable en principe à tous les alliages semi-conducteurs sans aucune restriction sur la taille de la super-cellule. Deux données sont nécessaires : le comportement des constantes de force en fonction de longueur de la liaison et une super-cellule de simulation relaxée qui décrit le désordre naturel de l'alliage. Nous déduisons la variation des constantes de force avec la distance directement des résultats du code SIESTA appliqué à une cellule de taille réduite. Les premières applications de notre méthode sont effectuées sur des cellules *ab initio* à 64 atomes et sur des alliages appartenant à deux catégories différentes, (Zn, Be)Se représentant les II-VI et (In, Ga)As représentant les III-V. La correspondance entre les structures des spectres *ab initio* et ceux calculés avec les constantes de force linéarisées sert de critère de validation.

Après cette phase de mise au point nous procédons au calcul du spectre avec une supercellule à 10^4 atomes relaxée avec un potentiel harmonique. Le résultat obtenu sur (In, Ga)As à 50% permet de tirer des enseignements sur la nature du potentiel à employer pour obtenir des supercellules adaptées à un calcul de phonons.

Finalement l'ensemble des résultats acquis est résumé dans la conclusion générale.

Chapitre 1

Théorie de la dynamique de réseau

1.1 Introduction

Le problème de la dynamique de réseau est de chercher et de caractériser les modes de vibration d'un cristal. Il s'agit de calculer les énergies ou les fréquences de vibration des phonons indépendants en fonction de leur vecteur d'onde $\vec{q}$. Les grandeurs nécessaires au calcul des fréquences sont les constantes de force entre les différentes paires d'atomes. Après avoir présenté le formalisme de la dynamique de réseau classique dans lequel interviennent les constantes de force, nous décrivons les principaux modèles phénoménologiques utilisés dans la littérature pour accéder au spectre de phonons.

1.1.1 Approximation harmonique

L'approximation harmonique est une description simple du potentiel d'interaction total rendue possible par les très petits déplacements des atomes au voisinage de l'équilibre. Pour introduire l'approximation harmonique nous examinons un potentiel à deux corps $V(\vec{R})$ ou $\vec{R}$ désigne la séparation interatomique et dont l'allure générale est représentée sur la figure (1.1.1). Ce potentiel peut être développé en une série de Taylor en puissance du faible déplacement $\vec{u} = \vec{R} - \vec{R}_0$ autour de sa position d'équilibre $\vec{R}_0$ selon :

$$V(\vec{R}) = V(\vec{R}_0) + \left(\frac{\partial V}{\partial \vec{R}}\right)_{\vec{R}_0} \cdot \vec{u} + \vec{u} \cdot \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \vec{R}^2}\right)_{\vec{R}_0} \cdot \vec{u} + \dots \tag{1.1.1}$$

Le premier terme est constant et n'intervient pas dans les problèmes de dynamique. Le coefficient du deuxième terme a la dimension d'une force qui disparaît à la configuration

d'équilibre mécanique. L'approximation harmonique consiste à ne prendre en considération que le terme quadratique $\vec{u}^2$. Dans cette approche un atome du cristal peut être visualisé comme étant attaché par des ressorts harmoniques aux autres atomes. Il peut être décrit par un oscillateur harmonique à trois dimensions pour lequel le terme $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \vec{R}^2}\right)_{\vec{R}_0}$ représente la constante de force inter-atomique.

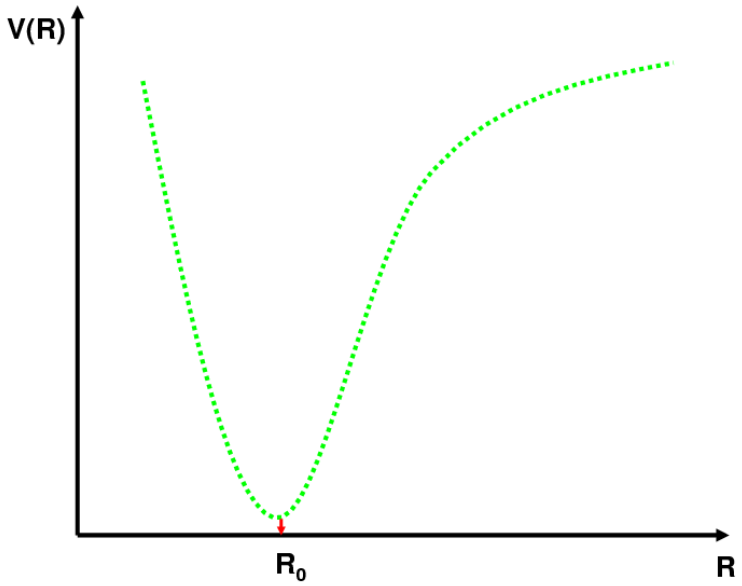


FIG. 1.1.1 – Courbe de potentiel inter-atomique typique entre deux corps dans un cristal. R_0 est la distance inter-atomique d'équilibre.

Le caractère harmonique de l'énergie potentielle totale résulte de la somme des potentiels de paires.

1.1.2 Excitation élémentaire dans un cristal : phonon

Dans le modèle classique de l'approximation harmonique la dynamique cristalline est analysée au moyen d'une combinaison linéaire de $3N$ modes de vibration appelés modes normaux. Un mode normal de vibration correspond à une onde progressive de la forme $\vec{A}\exp[-i(\omega t - \vec{q}\,\vec{r})]$ où $\vec{q}$ indique la direction de propagation de l'onde, ω la pulsation et $\vec{A}$ amplitude de l'onde. Les énergies des modes normaux d'un cristal sont quantifiées : pour le vecteur $\vec{q}$, les énergies sont $(n_q + \frac{1}{2})\hbar\omega(\vec{q})$ avec n_q entier ≥ 0. Le quantum d'énergie $\hbar\omega(\vec{q})$

est associé à une excitation élémentaire appelée phonon. De plus, le phonon représente un quantum d'énergie vibrationnelle du cristal.

1.2 Dynamique de réseau dans l'approximation harmonique

Dans ce paragraphe nous résumons les bases de la dynamique de réseau classique décrites dans tous les ouvrages qui traitent ce sujet Srivastava [11] et Yu et Cardona [12]. On suppose un cristal parfait, périodique contenant N atomes et dont la maille élémentaire comprend p atomes. Une maille est repérée par un indice α et les atomes de la maille par un indice l. Le déplacement d'un atome l de la maille α par rapport à sa position d'équilibre est désigné par un vecteur $\vec{u}_l^{\alpha}$ dont les composantes sont exprimées dans un repère cartésien.

L'énergie cinétique du système à N atomes s'écrit :

$$T = \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{N_{cell}}\sum_{l=1}^{p} M_l(\dot{\vec{u}}_l^{\alpha})^2, \tag{1.2.1}$$

où M_l est la masse de l'atome l et $N_{cell} = N/p$ le nombre de cellules du cristal.

L'énergie potentielle V du cristal est une fonction des positions instantanées des atomes. Elle est développée autour de position d'équilibre et se met sous la forme :

$$V = V_0 + \phi\,. \tag{1.2.2}$$

V_0 est l'énergie potentielle à l'équilibre, le terme du premier ordre en u_{li}^{α} est nul à l'équilibre mécanique et ne figure pas dans Eq. (1.2.2). Le terme du second ordre ϕ correspond à l'approximation harmonique et s'écrit :

$$\phi = \frac{1}{2}\sum_{\alpha li}\sum_{\beta kj} u_{li}^{\alpha}u_{kj}^{\beta}\frac{\partial^2 V}{\partial u_{li}^{\alpha}\,\partial u_{kj}^{\beta}}\,; \tag{1.2.3}$$

α et β précisent les mailles élémentaires du cristal, l et k les atomes de la maille et i et j les cordonnées.

Les constantes de force dans l'espace direct $\phi_{likj}^{\alpha\beta}$ sont définies par la relation :

$$\phi = \frac{1}{2}\sum_{\alpha li}\sum_{\beta kj}\phi_{likj}^{\alpha\beta}u_{li}^{\alpha}u_{kj}^{\beta}\,, \tag{1.2.4}$$

où

$$\phi_{likj}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial u_{li}^{\alpha}\,\partial u_{kj}^{\beta}}\,. \tag{1.2.5}$$

Les équations du mouvement des atomes sont déduites des équations de Lagrange

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial \dot{u}_{li}^{\alpha}} + \frac{\partial V}{\partial u_{li}^{\alpha}} = 0, \tag{1.2.6}$$

vérifient les relations (pour tout α, l, i) :

$$M_l\ddot{u}_{li}^{\alpha} + \sum_{\beta kj}\phi_{likj}^{\alpha\beta}u_{kj}^{\beta} = 0, \tag{1.2.7}$$

et forment un système de $3N$ équations couplées.

La périodicité de la structure cristalline impose une solution de la forme :

$$u_{li}^{\alpha}(q) = A_{li}(q)\exp\left[-i\omega t + i\vec{q}\vec{R}^{\alpha}\right], \tag{1.2.8}$$

avec $A_{li}(q)$ étant l'amplitude du déplacement.

Par substitution dans le système d'équations (1.2.7) et multiplication par $\exp\left[i\omega t - i\vec{q}\vec{R}^{\alpha}\right]$ on obtient (pour tout α, l, i) :

$$-M_l\omega^2 A_{li}(\vec{q}) + \sum_{k=1}^{p}\sum_{j=1}^{3}\left\{\sum_{\beta}\phi_{likj}^{\alpha\beta}\exp\left[i\vec{q}(\vec{R}^{\beta} - \vec{R}^{\alpha})\right]\right\}A_{kj}(\vec{q}) = 0\,. \tag{1.2.9}$$

Dans l'expression figurant entre crochets, la somme sur β s'éffectue sur toutes les mailles du cristal. Comme les constantes de forces exprimées dans l'espace direct ne dépendent que de la distance relative entre les mailles α et β, l'origine α ne joue aucun rôle et peut être mise égale à zéro.

On définit alors par la relation suivante les éléments de la matrice dynamique D_{likj}

$$D_{likj}(\vec{q}) = \sum_{\beta}\phi_{likj}^{0\beta}\exp\left[i\vec{q}\vec{R}^{\beta}\right], \tag{1.2.10}$$

qui est une simple transformée de Fourier des constantes de forces dans l'espace réel $\phi_{likj}^{\alpha\beta}$.

Le système d'équations initial des mouvements des atomes de dimension $3N$ se réduit par l'emploi des fonctions de Bloch u_{li}^{α} à un système à $3p$ équations couplées :

$$\sum_{k=1}^{p}\sum_{j=1}^{3}\left[M_l\omega^2\delta_{lk}\delta_{ij} - D_{likj}(\vec{q})\right]A_{kj}(\vec{q}) = 0\,. \tag{1.2.11}$$

La résolution de ce système fournit les fréquences de vibration $\omega(\vec{q})$ et les amplitudes de vibration. Le quantum d'énergie $\hbar\omega(\vec{q})$ correspond au phonon de fréquence $\omega(\vec{q})$.

La matrice à diagonaliser est rendue hermitique en introduisant un vecteur propre dont l'amplitude est $a_{li} = \sqrt{M_l}A_{li}$, ce qui conduit au système :

$$\sum_{k=1}^{p}\sum_{j=1}^{3}\left[\omega^2\delta_{lk}\delta_{ij} - \frac{D_{likj}(\vec{q})}{\sqrt{M_lM_k}}\right]\sqrt{M_k}A_{kj}(\vec{q}) = 0\,. \tag{1.2.12}$$

Les forces exercées sur les atomes sont reliées aux constantes de force $\phi_{likj}^{\alpha\beta}$ par relation (1.2.5) :

$$F_{li}^{\alpha} = -\frac{\partial V}{\partial u_{li}^{\alpha}} = -\sum_{\beta}\sum_{k=1}^{p}\sum_{j=1}^{3}\phi_{likj}^{\alpha\beta}u_{kj}^{\beta}, \tag{1.2.13}$$

où ϕ_{likj} la force exercée sur l'atome (l,α) dans la direction i due au déplacement de l'atome (k, β) dans la direction j.

La relation (1.2.13) peut être utilisée pour calculer les constantes de force si l'on dispose des forces par rapport aux déplacements cartésiens de tous les atomes. Ce résultat est obtenu par la méthode dite "des déplacements finis".

Pour récapituler, le calcul de phonon dans l'approximation harmonique exige de connaître, soit par l'expérience ou le calcul, les constantes de force comme point de départ. A partir des constantes de force, on peut construire la matrice dynamique pour un point $\vec{q}$ de la zone de Brillouin. Puis, on résout l'équation aux valeurs propres et aux vecteurs propres, pour déterminer les fréquences $\omega(\vec{q})$. Ce procédé est répété pour chaque $\vec{q}$ pour lequel on désire des informations sur les fréquences de phonon ou les vecteurs propres. La représentation des fréquences $\omega(\vec{q})$ en fonction de $\vec{q}$ constitue les courbes de dispersion.

1.3 Modèles phénoménologiques

Dans le traitement des vibrations cristallines par les modèles phénoménologiques, les interactions sont définies par un certain nombre de paramètres que l'on peut déterminer en les ajustant sur des grandeurs expérimentales comme la vitesse du son ou les fréquences au centre de la zone de Brillouin. La connaissance des constantes de force ne dispense pas de résoudre numériquement la matrice dynamique. Dans cette partie nous allons présenter les caractéristiques des différents modèles proposés pour traiter les semi-conducteurs à liaisons tétraédriques. Le contenu de ces modéles a été extrait des ouvrages de référence de Srivastava [11] et Yu et Cardona [12].

1.3.1 Modèle de Born et von Kármán

Le modèle de Born et von Kármán représente la première tentative pour calculer la dispersion des phonons dans les semi-conducteurs comme le diamant et le silicium. Les atomes sont supposés être des sphères dures liées entre eux par des ressorts. Les constantes de rappel sont déterminées par l'expérience. Born [13, 14] essaya de retrouver les résultats expérimentaux pour le diamant et le silicium en utilisant uniquement une constante de force centrale a et une constante de force non centrale b entre premiers voisins. L'énergie potentielle ϕ_i d'un atome l s'exprime par

$$\phi = \frac{1}{4}\sum_k (a-b)\left|(\vec{u}_l - \vec{u}_k)\cdot\vec{r}_{lk}\right|^2 + \frac{1}{4}\sum_k b|\vec{u}_l - \vec{u}_k|^2, \tag{1.3.1}$$

où k se rapporte aux premiers voisins de l'atome l, $\vec{r}_{lk}$ est un vecteur dirigé suivant la liaison entre l et k, et $\vec{u}_l$ le déplacement de l'atome l. Les sommes s'effectuent sur les voisins du site l.

Ce modèle simple s'est révélé inadapté pour expliquer la dispersion des phonons transverses acoustiques (TA) en dehors du centre de la zone de Brillouin.

Par la suite le modèle de Born–von Kármán, proprement dit, représente l'énergie potentielle du cristal selon

$$\phi = \frac{1}{2}\sum_{\alpha li}\sum_{\beta kj}\phi^{\alpha\beta}_{likj}u^{\alpha}_{li}u^{\beta}_{kj}, \tag{1.3.2}$$

où $\phi^{\alpha\beta}_{likj}$ sont les constantes de force entre les atomes l et k.

Les constantes de force $\phi^{\alpha\beta}_{likj}$ entre deux atomes voisins quelconques, exprimées dans

un repère cartésien sont regroupées sous la forme d'une matrice (3×3) appelée matrice des constantes de force. Dans de nombreuses applications le potentiel du cristal de Born et von Kármán est restreint aux premiers et deuxièmes voisins. Une autre simplification consiste à ne considérer que les interactions radiales ce qui conduit au modèle appelé central par opposition au modèle général. Les formes des matrices générales pour une structure de type zinc–blende sont les suivantes :

1) Matrice des constantes de forces aux premiers voisins :

$$\phi_{li,kj} = \begin{pmatrix} A & B & B \\ B & A & B \\ B & B & A \end{pmatrix} \; ; \tag{1.3.3}$$

2) Matrice des constantes de force aux deuxièmes voisins :

$$\phi_{li,kj} = \begin{pmatrix} C & D & E \\ D & C & G \\ -E & -G & F \end{pmatrix} . \tag{1.3.4}$$

L'inconvénient du modèle est qu'il ne peut pas expliquer la dispersion longitudinale de la courbe $\omega(q)$ près du bord de zone de Brillouin sans faire intervenir les interactions à longue portée. A titre d'exemple Herman [15] a montré pour le Ge qu'en considérant les interactions jusqu'aux cinquième voisins et en utilisant 15 constantes de force, un bon accord avec les courbes de dispersion expérimentales pouvait être obtenu.

Lorsqu'on est en présence de semi-conducteurs III-V et II-VI partiellement ioniques, la méthode de Born–von Kármán a été combinée avec le modèle des ions rigides. Ce dernier a servi à étudier la dynamique de cristaux ioniques tels que les halogénures alcalins de structure NaCl. Les ions sont simplement représentés par une charge ponctuelle. La description des semi-conducteurs ioniques à structure zinc-blende comprend alors deux contributions. D'une part des interactions coulombiennes entres des ions dotés d'une charge effective et d'autre part des interactions centrales et non centrales à courte portée comme dans le modèle de Born et von Kármán. Un bon ajustement nécessite habituellement onze paramètres selon l'étude de Kunc [16].

1.3.2 Modèle de la coquille

Dans un semi-conducteur covalent comme le Ge et le Si on peut admettre que les électrons de valence ne sont pas fixés rigidement à l'atome lorsqu'il se déplace. Cette hypothèse sous-tend le modèle proposé par Cochran [17] dans lequel l'atome est représenté par un ion rigide de coeur entouré par une coquille d'électrons de valence. La coquille peut se déplacer relativement au noyau. Cette description est à la base du modèle de la coquille représenté schématiquement sur la figure (1.3.1).

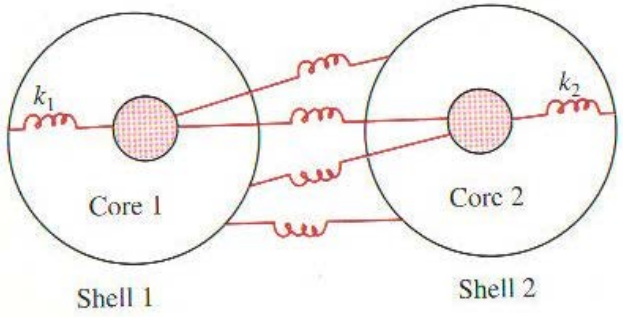


FIG. 1.3.1 – Recensement des interactions entre deux atomes déformables dans le modèle de la coquille (figure extraite de la référence [12]).

Les interactions entre les atomes à l'intérieur d'une cellule sont simplement décrites par des ressorts. Une des caractéristiques du modèle est de pouvoir inclure les interactions de Coulomb à longue portée (entre les atomes) en dotant les coquilles d'une charge. Lors du déplacement des coquilles relativement aux noyaux le modèle produit des moments dipolaires. Ces derniers sont utilisés pour simuler les interactions à longue portée. En prenant en compte les interactions entre dipôles on peut limiter l'interaction à courte portée aux proches voisins.

Dans sa version la plus simple, un minimum de cinq paramètres indépendants est nécessaire pour décrire les forces noyau-noyau, noyau-coquille et coquille-coquille pour des proches voisins [17]. Pour obtenir une reproduction satisfaisante des courbes de dispersion de phonons pour des nombreux semi-conducteurs de type diamant et zinc-blende il faut recourir à une modélisation à 14 paramètres [18].

La critique que l'on peut adresser au modèle de la coquille est que les électrons de valence des semi-conducteurs à liaison tétraédrique sont loin d'une distribution sphérique. Cette simplification excessive rend difficile la signification à accorder aux paramètres du

modèle de la coquille. Par ailleurs le modèle partage artificiellement la charge de valence entre les deux atomes impliqués dans la liaison.

Une variante du modèle de la coquille est le modèle de la coquille déformable (ou "breathing shell model") proposé par Schroder [19] et Kress [20].

1.3.3 Modèle du champ de force de valence

Dans les semi-conducteurs élementaires de type diamant ou binaires de type zinc-blende, les électrons de valence forment des liaisons tétraédriques qui à priori doivent avoir une influence sur les fréquences de vibration. Pour tenir compte du caractère directionnel des liaisons, le déplacement des atomes est généralement analysé en termes de forces qui étirent les liaisons et des forces qui changent les angles entre les liaisons. La description de ces changements de longueur et d'angle caractérise le modèle du champ de force de valence (valence force field, VFF). Les constantes de force dans ce modèle sont déterminées sans difficulté car les déplacements atomiques sont facilement reliés à la géométrie des liaisons.

Pour illustrer la nature des paramètres qui sont employés dans le modèle VFF, on considère un cristal à deux atomes A et B par maille unité. L'énergie potentielle des liaisons de valence au voisinage de l'équilibre peut être exprimée avec les coordonnées des liaisons selon la relation :

$$\begin{aligned}\phi \;=\; & \frac{1}{2}\sum_{i,j}\sigma(\delta r_{ij})^2 + \frac{1}{2}\sum_{i,k}\mu(\delta r_{ik})^2 + \frac{1}{2}\sum_{BAB}K_\theta r_0^2(\delta\theta_{ijk})^2 + \\ & + \frac{1}{2}\sum_{ABA}K_\theta r_0^2(\delta\theta_{jkl})^2 + \frac{1}{2}\sum_{BAB}K_{r\theta}r_0(\delta_{ijk}\theta)(\delta r_{ij}) + \\ & + \sum_{ABA}K_{r\theta}r_0(\delta\theta_{jkl})(\delta r_j k)\,. \end{aligned} \tag{1.3.5}$$

Les deux premiers termes correspondent aux forces d'étirement où les indices j et k indiquent respectivement les premiers et les seconds voisins d'un atome i. Les termes restant sont associés aux forces qui modifient l'angle des liaisons. Les mouvements associés aux changements de direction des liaisons sont schématisés sur la figure (1.3.2).

La méthode VFF donne de bons résultats lorsqu'un petit nombre de forces de valence sont suffisantes pour expliquer la dispersion. Pour le diamant [21] le modèle demande cinq paramètres qui se traduisent par six constantes de force englobant les premiers et deuxièmes voisins. Pour les cristaux ioniques il faut introduire des paramètres additionnels

pour tenir compte des force de Coulomb à longue portée afin de reproduire la séparation des phonons optiques longitudinaux (LO) et transverses (TO) près du centre de zone. Ainsi le nombre de paramètres nécessaires au modèle VFF pour obtenir un bon ajustement avec l'expérience est comparable à celui du modèle de la coquille. De ce point de vue les méthodes sont équivalentes, aucune des deux méthodes n'étant supérieure à l'autre.

Signalons que Keating [22] a proposé une méthode VFF simplifiée dans laquelle on considère uniquement deux paramètres pour les semi-conducteurs covalents plus un paramètre de charge pour les composés ioniques. A cause de sa simplicité et de l'interprétation physique attachée aux paramètres, le modèle de Keating a été appliqué pour étudier les propriétés élastiques et statiques des semi-conducteurs covalents [23, 24].

1.3.4 Modèle de la charge de la liaison

Le modèle de la charge de liaison introduit la localisation d'une partie des électrons de valence au milieu de la liaison alors que les électrons restants sont considérés libres. Par rapport au modèle de la coquille, le modèle de la charge de liaison incorpore une

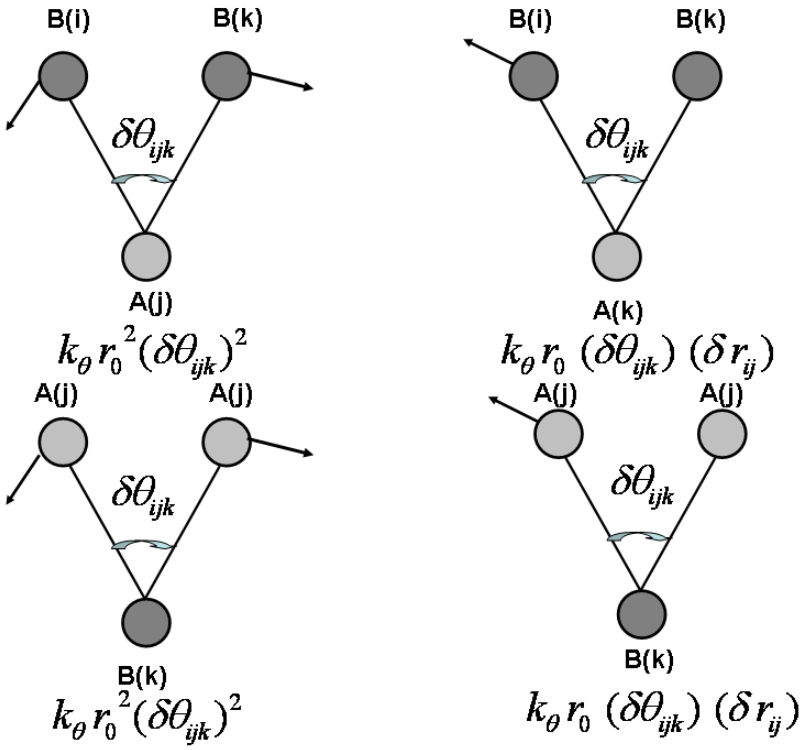


FIG. 1.3.2 – Déplacements induisant un changement d'orientation des liaisons dans un cristal à deux atomes A et B par cellule unité.

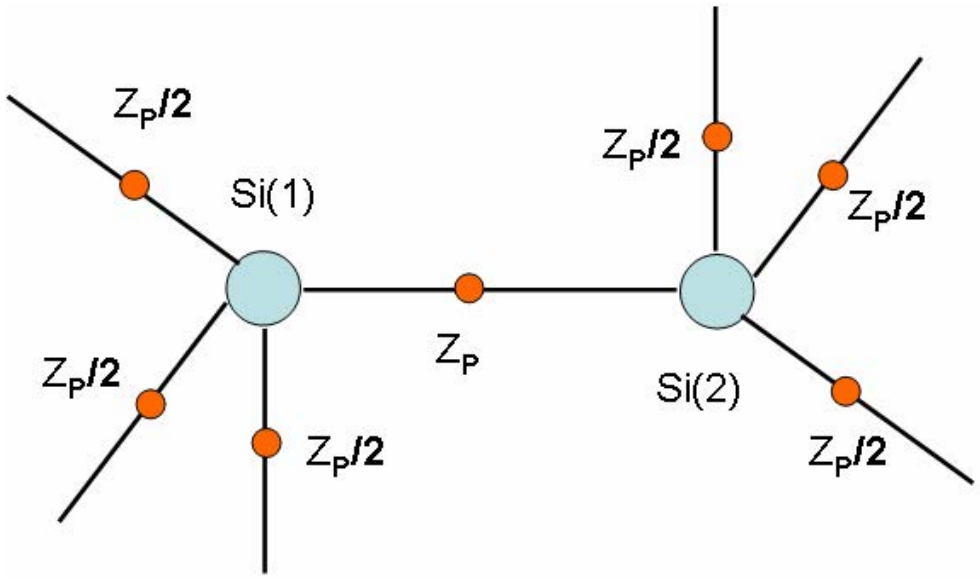


FIG. 1.3.3 – Illustration du modèle de la charge de liaison pour un solide à liaisons tétraédriques.

donnée expérimentale mise en évidence par des expériences de diffraction de rayons X. Il a été observé par Gottlicher et Wolfel [25] pour le diamant un pic de diffraction dont la présence ne peut s'expliquer que par l'hypothèse d'une charge électronique ponctuelle estimée à 0.4 électron située au milieu de la liaison. Pour le silicium, le résultat est plus direct car les contours de densité constante déterminés expérimentalement par rayons X montrent une accumulation de charge entre les deux atomes adjacents [26]. Par contre le maximum de la densité de charge est déplacé légèrement vers l'anion dans le cas des semi-conducteurs de type zinc-blende.

La charge de liaison a été introduite d'une manière phénoménologique par Martin [23, 27] dans la dynamique de réseau. Le modèle appliqué au Si est représenté schématiquement sur la figure (1.3.3). Chaque atome de Si offre quatre électrons de valence aux liaisons chimiques. Les quatre électrons de valence d'un silicium sont partagés en charge de liaisons localisées et en électrons libres. Ainsi chaque atome de Si fournit quatre charge de $Z_l/2$ électrons aux quatre liaisons qu'il forme avec ses quatre premiers voisins. Les charges étant localisées, elles ne contribuent pas à l'écrantage des ions. Les $(4-2Z_l)$ électrons de valence non engagées dans les liaisons sont supposés être libres et peuvent écranter les ions. Les forces employées dans le modèle de la charge de liaison pour déterminer les fréquences de

phonons sont :

i) la répulsion coulombienne entre les charges de liaison ;

ii) l'attraction coulombienne entre les charges de liaison et les ions, la répulsion coulombien entre les ions ;

iii) une force non coulombienne entre les ions, approximée par un ressort. Martin a pu calculer les dispersions des phonons dans Si sans aucun autre paramètre ajustable. Un raffinement du modèle connu sous le nom de modèle de la charge de liaison adiabatique (ABCM, Adiabatic Bond Charge Model) a été développé par Weber [28, 29] et Rustagi et Weber [30] pour des semi-conducteurs à structure diamant. L'amélioration incluse dans le modèle ABCM a été de considérer les charges ponctuelles non pas localisées rigidement au milieu de la liaison, mais de leur permettre de suivre adiabatiquement le mouvement des ions comme dans le modèle de la coquille. Concrètement quatre types d'interaction sont considérées comme dans le modèle simple. Les interactions entre les charges de liaisons, celles entre les charges de liaison et les ions et celle entre les ions sont présentes dans les deux versions. Alors que le modèle simple fait état d'une force non coulombienne entre les ions, le modèle ABCM introduit le paramètre de Keating associé à la variation des angles de liaison (voir la figure (1.3.4)).

Les interactions entre les premiers voisins, les ions et les charges de la liaison dans le modèle ABCM sont montrées schématiquement dans la figure (1.3.4) ; il y a quatre paramètres ajustables dans le modèle :

ϕ''_{i-i}, le potentiel de forces centrales entre les ions ;

ϕ''_{i-bc}, le potentiel de forces centrales entre les ions et les charges de la liaison ;

$\frac{Z^2}{\epsilon}$, l'interaction Coulombienne entre les charges de la liaison ;

β, le paramètre "bond-charge-ion-bond-charge" dans le modèle de Keating.

Le modèle a été appliqué avec succès dans l'étude de la dynamique de réseau du diamant et des semi-conducteurs de type zinc-blende. Dans le cas de GaAs les résultats du modèle de Rustagi et Weber [30] sont en bon accord avec l'expérience.

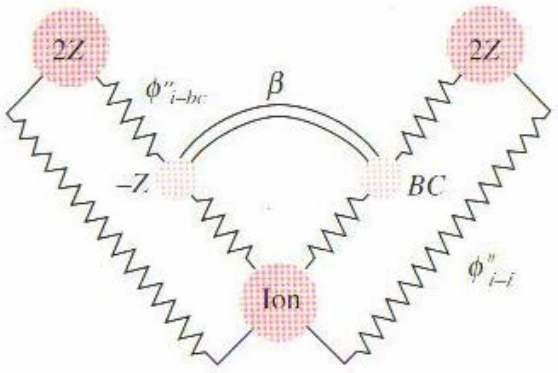


FIG. 1.3.4 – Illustration du modèle de la charge de liaison adiabatique pour un solide à liaisons tétraédriques (figure extraite de la référence [12]).

1.4 Conclusion générale du chapitre 1

Les principales méthodes phénoménologiques ont été passées en revue en mettant l'accent sur les aspects physiques qui ont été pris en compte lors de leur établissement. Les modèles ont été développés progressivement pour améliorer l'accord avec l'expérience en commençant par les semi-conducteurs les plus simples tel que Si jusqu'aux composés binaires ioniques et covalents. Les méthodes phénoménologiques font appel à des paramètres dont le nombre et la signification dépendent de la réalité physique que l'on veut décrire. Ce rappel montre comment la modélisation à trouvé l'accord avec l'expérience face à la diversité des situations rencontrées.

Chapitre 2

Méthodes *ab initio*

2.1 Introduction

Toutes les approches phénoménologiques de la dynamique de réseau sont confrontées à deux inconvénients. D'une part elles ne sont pas assez générales pour être applicables à tous les types de solides et d'autre part elles utilisent de nombreux paramètres pour ajuster les courbes de dispersion avec l'expérience. Avec la multiplication des modèles phénoménologiques est apparue la préoccupation de s'affranchir des modèles et de promouvoir un développement a priori d'un calcul de spectre de phonons. C'est ainsi que dans la dernière décennie plusieurs approches entièrement fondées sur les premiers principes ont vu le jour pour étudier la dynamique des réseaux de semi-conducteurs covalents. Un calcul *ab initio* tient uniquement compte des interactions entre les particules et n'utilise pas de paramètres ajustables. Un système est caractérisé par l'ensemble des positions de ses constituants. L'énergie de même que les forces sont disponibles pour chaque configuration du système. Ces approches peuvent être rangées en deux classes : la méthode directe [31–34] et la méthode de la réponse linéaire [35–38].

Avant de décrire le principe de ces méthodes nous indiquons ce qui est commun à toutes les approches *ab initio*, à savoir le recours à l'approche adiabatique, à la théorie de la fonctionnelle de la densité et à la résolution des équations de Kohn–Sham.

2.2 Formulation de l'approximation adiabatique

Le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons a permis de traiter séparément leurs mouvements ; c'est l'essence de l'approximation adiabatique dite de Born–Oppenheimer. De façon plus précise :

a) lorsque l'on considère le mouvement des électrons on suppose que les noyaux sont dans leurs positions statiques/gelés (dans, ou hors d'équilibre) ;

b) le mouvement des noyaux est déterminé par les forces générées lors de la réalisation de l'équilibre entre le système d'électrons et une distribution de noyaux donnée/choisie. Nous précisons dès à présent que c'est la partie b) qui représente l'ingrédient permettant une étude *ab initio* de la dynamique de réseau.

Le cristal est constitué d'un ensemble de particules (électrons plus noyaux) en interaction mutuelle dont l'Hamiltonien total se compose des termes suivants :

$$H_t = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN}\,, \tag{2.2.1}$$

où T_e et T_N représentant respectivement l'énergie cinétique des électrons et des noyaux et V_{ee}, V_{eN} et V_{NN} les interactions électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau.

Lorsqu'on se limite aux seules interactions électrostatiques de Coulomb, l'expression explicite de l'Hamiltonien s'écrit en respectant la correspondance avec les symboles de la relation (2.2.1) :

$$\begin{aligned} H_t = \sum_{\mu} \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial r_\mu^2} + \sum_{I} \frac{-\hbar^2}{2M_I}\frac{\partial^2}{\partial R_I^2} + \frac{e^2}{2}\sum_{\mu\neq\nu}\frac{1}{|\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu|} - \\ -e^2\sum_{\mu,I}\frac{Z_I}{|\vec{r}_\mu - \vec{R}_I|} + \frac{e^2}{2}\sum_{I\neq J}\frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_J - \vec{R}_I|}, \end{aligned} \tag{2.2.2}$$

où les indices μ, ν indiquent l'ensemble des électrons où les indices I et J correspondent à l'ensemble des noyaux. Les interactions spin-spin de même que les effets relativistes ne sont pas pris en compte. L'équation de Schrödinger du système sous forme compacte s'écrit :

$$H_t\Psi(\vec{R},\vec{r}) = E\Psi(\vec{R},\vec{r})\,, \tag{2.2.3}$$

où $\vec{R} = \{\vec{R}\}$ et $\vec{r} = \{\vec{r}\}$ représentent respectivement les cordonnées de tous les noyaux et celles de tous les électrons et où $\Psi(\vec{R},\vec{r})$ représente la fonction d'onde de H_t.

Dans le cas d'un cristal, l'approximation de Born-Oppenheimer permet de séparer le problème aux valeurs propres de l'Hamiltonien total en deux problèmes aux valeurs propres, l'un décrivant le comportement des électrons et l'autre celui des noyaux. Quoique séparés les deux Hamiltoniens sont interdépendants. Le système des électrons est défini par l'Hamiltonien électronique qui dans l'approximation de Born-Oppenheimer s'écrit :

$$H_e^{BO} = T_e + V_{ee} + V_{eN}\cdot \tag{2.2.4}$$

Dans H_e^{BO} les coordonnées des noyaux jouent le simple rôle de paramètres. Pour toute configuration nucléaire fixée, l'équation

$$H_e^{BO}\psi_n(\vec{R},\vec{r}) = E_n\psi_n(\vec{R},\vec{r}) \tag{2.2.5}$$

fournit une valeur propre $E_n(\vec{R})$ et une fonction $\psi_n(\vec{R},\vec{r})$. L'indice n indique le nombre quantique des coordonnées électroniques. On cherche une fonction d'onde de l'Hamiltonien total H_t sous la forme :

$$\Psi_{n,\nu}(\vec{R},\vec{r}) = \chi_{n,\nu}(\vec{R})\psi_n(\vec{R},\vec{r})\,, \tag{2.2.6}$$

où ν représente le nombre quantique des coordonnées nucléaires.

L'approximation de Born–Oppenheimer, ou approximation adiabatique, consiste à admettre que l'action de l'opérateur d'énergie cinétique T_N se traduit par :

$$T_N[\psi_{n,\nu}(\vec{R},\vec{r})\chi_{n,\nu}] = \psi_n(\vec{R},\vec{r})[T_N\chi_{n,\nu}(\vec{R})]\,. \tag{2.2.7}$$

En reportant les équations (2.2.7) et (2.2.5) dans l'équation initiale (2.2.3), on obtient l'équation aux valeurs propres des noyaux qui s'écrit :

$$[T_N + E_n(\vec{R})]\chi_{n,\nu}(\vec{R}) = E_{n,\nu}\chi_{n,\nu}(\vec{R})\,. \tag{2.2.8}$$

Les équations (2.2.5) et (2.2.8) traduisent l'approximation adiabatique.

La résolution de l'équation (2.2.5) fournit les valeurs des états électroniques $E_n(\vec{R})$ lorsque les noyaux sont fixés. Les énergies $E_n(\vec{R})$ sont considérées comme une fonction potentielle dans l'équation (2.2.8) du mouvement des noyaux. L'expression de la fonction

énergie est :

$$H_e^{BO} = \frac{-\hbar^2}{2m}\sum_{\mu}\frac{\partial^2}{\partial r_\mu^2} + \frac{e^2}{2}\sum_{\mu\neq\nu}\frac{1}{|\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu|} - \sum_{\mu,I}\frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_\mu - \vec{R}_I|}\,. \tag{2.2.9}$$

Lors du traitement des vibrations du cristal on considère d'une part les électrons de valence qui forment le système électronique et d'autre part les noyaux avec leurs électrons de coeur.

2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

2.3.1 Equations de Kohn–Sham

Le système électronique est décrit par sa densité de charge. Cette grandeur est déterminée grâce au théorème Hohenberg et Kohn [39] qui permet de spécifier les propriétés d'un système d'électrons en interaction. Ce théorème est le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Il stipule que la densité électronique de l'état fondamental, $n(\vec{r})$, est uniquement caractérisée par une condition de minimum de l'énergie totale E_{tot} qui est une fonctionnelle de la densité $n(\vec{r})$ dont l'expression dans le système d'unités atomiques $e^2 = \hbar = m = 1$ s'écrit :

$$E_{tot}[n(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + \int V_{eN}(r)n(\vec{r})d^3r + \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|}d^3\vec{r}d^3r' + E_{xc}[n(\vec{r})] + E_{ion-ion}\,. \tag{2.3.1}$$

$T_0[n(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons $n(\vec{r})$ sans interaction, le troisième terme est l'interaction électrostatique classique de la densité de charge électronique.

$E_{ion-ion}$ est l'interaction ion-ion, $E_{xc}[n(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation dont la fonctionnelle n'est pas connue exactement, mais pour laquelle des approximations pratiques ont été proposées (LDA, GGA, etc) avec des paramétrisations appropriées.

La variation de la fonctionnelle de l'énergie totale par rapport à $n(\vec{r})$ avec la contrainte du nombre d'électrons fixé aboutit à un potentiel effectif V_{eff} à une particule. Ce potentiel est celui d'un système d'électrons non interagissants apte à décrire de façon équivalente le système d'électrons initial. Le problème revient alors à résoudre un ensemble d'équations à une particule appelée équations de Kohn–Sham pour trouver la densité dans l'état

fondamental $n(\vec{r})$:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r})\,; \tag{2.3.2}$$

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{ion}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r'})}{|\vec{r'} - \vec{r}|}d\vec{r'} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}\,; \tag{2.3.3}$$

$$n(\vec{r}) = \sum_i n_i|\psi_i(\vec{r})|^2\,, \tag{2.3.4}$$

où n_i est l'occupation de l'état $\psi_i(r)$.

L'équation (2.3.2) à un électron a la même forme qu'une équation de Schrödinger dont la résolution fournit les orbitales ψ_i et les valeurs propres ϵ_i de Kohn–Sham. Le potentiel effectif se compose du potentiel externe V_{ion} dû aux ions extérieurs agissant sur les électrons, du potentiel de Hartree purement électrostatique comprenant l'auto-interaction du gaz d'électrons et du potentiel d'échange et de corrélation qui incorpore toutes les corrections nécessaires provenant de l'interaction entre les électrons.

Le potentiel d'échange–corrélation V_{xc} est définit par :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}. \tag{2.3.5}$$

Le potentiel V_{eff} dépend de ses fonctions propres par l'intermédiaire de la densité électronique.

La relation (2.3.4) représente la densité de charge de l'état fondamental. Les équations (2.3.2–2.3.4) sont connues sous la désignation d'équation de Kohn–Sham et peuvent être résolues de manière auto-cohérente par diverses méthodes dès que l'on adopte une forme explicite pour $E_{xc}[n(\vec{r})]$. La fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation étant très complexe à définir, des approximations ont été développées.

2.3.2 Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation la plus simple pour calculer le terme d'échange et de corrélation est l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA). Dans cette approximation, on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système, ce qui permet d' écrire :

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\epsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r}))d\vec{r}, \tag{2.3.6}$$

où $n(\vec{r})\epsilon_{xc}^{hom}\left(n(\vec{r})\right)$ est la densité d'énergie d'un gaz homogène d'électrons de densité $n(\vec{r})$. En d'autres termes, on postule qu'en chaque point $\vec{r}$, on remplace le système réel par un gaz homogène d'électrons de densité $n(\vec{r})$. Dans l'approximation LDA le potentiel d'échange corrélation prend la forme :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \epsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r})) + n(\vec{r})\frac{d\epsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r}))}{dn(\vec{r})}. \tag{2.3.7}$$

$\epsilon_{xc}^{hom}\left(n(\vec{r})\right)$ est l'énergie d'échange–corrélation d'un électron du gaz homogène.

Le terme d'échange d'un tel gaz a été déterminé exactement en interpolant des calculs Monte-Carlo par Ceperley et Alder [40], qui ont déterminé le terme d'échange-corrélation $\epsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r}))$ en fonction de la densité du gaz homogène d'électrons. D'autres formes paramétrisées de $\epsilon_{xc}^{hom}\left(n(\vec{r})\right)$ sont disponibles dans la littérature, comme par exemple celles de Vosko, Wilk et Nusair [41] ou de Perdew et Zunger [42]. Toutes ces fonctionnelles conduisent généralement à des résultats proches.

2.3.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Les résultats venant d'un calcul LDA sont souvent adéquats. Mais l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation, GGA) donne habituellement de meilleurs résultats sur les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Elle a tendance à prendre en compte l'inhomogénéité de la densité électronique par l'introduction dans l'énergie d'échange-corrélation de termes qui dépendent du gradient de la densité.

L'énergie d'échange-corrélation en GGA s'écrit de la manière suivante [43] :

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int F_{xc}(n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|)d\vec{r}, \tag{2.3.8}$$

où F_{xc} est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité locale.

A l'instar de $\epsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r}))$ en LDA, la grandeur $F_{xc}(n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|)$ doit être paramétrée d'une façon analytique afin de faciliter les calculs. Il existe nombreuses formes de F_{xc}, dont les plus couramment utilisées sont celles introduites par Becke [44], Perdew et Wang [45] et Perdew, Burke et Ernzerhof [46].

2.4 Résolution des équations de Kohn–Sham

2.4.1 Diagonalisation de l'Hamiltonien effectif de Kohn–Sham

Les états propres d'un électron indépendant soumis à un potentiel V_{eff} satisfaisont la relation :

$$H_{\text{eff}}\psi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r})\,. \tag{2.4.1}$$

Dans un système périodique le potentiel effectif possède la périodicité du cristal et peut être exprimé en série de Fourier tel que :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = \sum_m V_{\text{eff}}(\vec{G}_m)\exp(i\vec{G}_m\cdot\vec{r}), \tag{2.4.2}$$

où $\vec{G}_m$ représente un vecteur du réseau réciproque.

Les coefficients du développement précédent vérifient :

$$V_{\text{eff}}(\vec{G}) = \frac{1}{N_{cell}}\int_\Omega V_{\text{eff}}(\vec{r})\exp(-i\vec{G}\cdot\vec{r})d\vec{r}, \tag{2.4.3}$$

avec Ω_{cell} volume de la cellule unité, N_{cell} nombre de cellules unité et Ω volume du cristal.

La périodicité impose que les fonctions propres satisfont au théorème de Bloch. Les fonctions sont indexées par deux nombres quantiques : le vecteur d'onde $\vec{k}$ de la zone de Brillouin et l'indice de bande i si l'on ne tient pas compte du spin.

L'invariance par translation s'exprime par la condition :

$$\psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = \exp(i\vec{k}\cdot\vec{R})\psi_{i,\vec{k}}(\vec{r})\,. \tag{2.4.4}$$

Une forme simple pour la fonction propre $\psi_{i,\vec{k}}$ consiste à multiplier une onde plane $\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})$ par une fonction périodique telle que :

$$\psi_{i,\vec{k}} = \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})u_{i,\vec{k}}, \tag{2.4.5}$$

$$u_{i,\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}_l) = u_{i,\vec{k}}(\vec{r}). \tag{2.4.6}$$

$\vec{R}_l$ est un vecteur du réseau direct où l=1, 2, $\cdots$ N_{cell} (nombre de cellules du cristal). Pour résoudre l'équation (2.4.1) on sélectionne un ensemble fini de fonctions de base $\phi_{m,\vec{k}}$

tel que :

$$u_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_m C_{i,m}(\vec{k})\phi_{m,\vec{k}}(\vec{r}). \tag{2.4.7}$$

Les fonctions $\phi_{m,\vec{k}}(\vec{r})$ sont périodiques et peuvent être une simple onde plane tout comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Le développement des états propres sur les fonctions de base conduit à la résolution du système d'équations :

$$\sum_{m'} H_{m,m'}(\vec{k})C_{i,m'}(\vec{k}) = \epsilon_i(\vec{k}) \sum_{m'} S_{m,m'}(\vec{k})C_{i,m'}(\vec{k}), \tag{2.4.8}$$

avec $H_{m,m'}(\vec{k}) = \left\langle \phi_{m,\vec{k}} \middle| H_{\text{eff}} \middle| \phi_{m',\vec{k}} \right\rangle$ et $S_{m,m'}(\vec{k}) = \left\langle \phi_{m,\vec{k}} \middle| \phi_{m',\vec{k}} \right\rangle$.

Les éléments $S_{m,m'}$ sont présents dans (2.4.8) lorsqu'on utilise un base non orthogonale. L'ensemble des éléments $S_{m,m'}$ forment une matrice appelée matrice de recouvrements.

La diagonalisation de l'Hamiltonien fournit pour chaque point $\vec{k}$ un ensemble d'états propres qui se distinguent par l'indice i.

2.4.2 Zone de Brillouin (ZB)

A priori le nombre de vecteurs $\vec{k}$ appartenant à la zone de Brillouin est très grand car il correspond au nombre de cellules du cristal de l'ordre du nombre d'Avogadro. Il en résulte que formellement le nombre d'états propres de l'Hamiltonien est infiniment grand.

Dans un milieu périodique obtenir les propriétés telles que l'énergie totale, la densité de charge(2.9.11), etc $\cdots$ on est amené à intégrer sur la ZB. Cette somme est déterminée grâce à un échantillonnage des points $\vec{k}$ qui consiste à diviser la ZB en petits volumes pour effectuer numériquement l'intégration. Différentes méthodes ont été proposées pour pratiquer l'intégration dans la zone de Brillouin comme les méthodes de Chadi et Cohen [47], de Joannopoulos et Cohen [48], d'Evarestov et Smirnov [49] ou celle de Monkhorst et Pack [50]. C'est cette dernière méthode que l'on utilise dans nos calculs. La méthode est constituée d'un échantillonnage dans les trois directions de l'espace de la zone de Brillouin. Nous utiliserons un échantillonnage $n_1 \times n_2 \times n_3$ dont certains points pourront être équivalents suivant les symétries de la cellule. En effet, un échantillonnage deux fois plus fin dans l'espace réciproque revient à considérer une cellule deux fois plus grande dans l'espace réel. L'augmentation du nombre N de points $\vec{k}$ correspond à une opération

linéaire en temps de calcul, au contraire de l'augmentation de la taille de la cellule qui est une opération d'ordre N^3.

2.5 Base d'ondes planes

Pour pouvoir résoudre numériquement les équations de Kohn–Sham, il est nécessaire de concrétiser les fonctions d'onde mono-électroniques pour un développement sur un système de fonction de base. Les ondes planes sont de bonnes candidates car elles forment un système de base asymptotiquement complet et pratique à manipuler. Elles sont indexées par les vecteurs $\vec{G}_m$ du réseau réciproque et limitées en pratique par une valeur maximale $\vec{G}_{max}$. Le développement d'une fonction mono-électronique qui satisfait automatiquement le théorème de Bloch est :

$$\psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_m C_{i,m} \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp\left[i(\vec{k}+\vec{G}_m)\cdot\vec{r}\right] = \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})\frac{1}{\sqrt{N_{cell}}}u_{i,\vec{k}}(\vec{r}), \tag{2.5.1}$$

où i est l'indice de bandes et $\Omega = N_{cell} \times \Omega_{cell}$.

L'amplitude de Bloch pour un vecteur $\vec{k}$ de l'espace réciproque est

$$u_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \sum_m C_{i,m}(\vec{k}) \exp(i\vec{G_m}\cdot\vec{r})\,. \tag{2.5.2}$$

Les fonctions d'onde $\psi_{i,\vec{k}}$ doivent être orthogonales, ce qui impose une relation analytique sur les $C_{i,m}(\vec{k})$ telle que :

$$\frac{1}{N_{cell}}\int_\Omega u^*_{i,\vec{k}}(\vec{r})u_{j,\vec{k}}(\vec{r})d\vec{r} = \sum_m C^*_{i,m}(\vec{k})C_{j,m}(\vec{k}) = \delta_{i,j}. \tag{2.5.3}$$

Les coefficients $C_{i,m}(\vec{k})$ et les énergies de bandes $\epsilon_i(\vec{k})$ résultent de la résolution numérique de l'équation :

$$\sum_m \left[\frac{\hbar}{2m_e}\left|\vec{k}+\vec{G}_m\right|^2 \delta_{m,m'} + V_{\text{eff}}(\vec{G}_m - \vec{G}_{m'})\right] C_{i,m}(\vec{k}) = \epsilon_i(\vec{k})C_{i,m'}(\vec{k}). \tag{2.5.4}$$

La taille de la matrice à diagonaliser correspond au nombre d'ondes planes qui est fixé par l'énergie de coupure E_{cut} telle que :

$$\frac{\hbar}{2m_e}\left|\vec{k}+\vec{G_m}\right|^2 \leq E_{cut}\,.$$

L'énergie de coupure E_{cut} est déterminée en observant la convergence des résultats par rapport à l'augmentation de la valeur de E_{cut}. Un développement des fonctions d'ondes sur une base des ondes planes possède de nombreux avantages :

- les erreurs dues au fait que la base soit incomplète peuvent toujours être réduites en augmentant l'énergie de coupure ;
- l'expression des forces est mathématiquement transparent et simple à programmer ;
- il en est de même de l'évaluation des éléments de matrice nécessaire pour calculer les observables physiques ;
- le calcul de certains termes est numériquement efficace grâce à l'usage de la transformée de Fourier rapide (Fast Fourier Transform, FFT) pour passer de l'espace direct à l'espace réciproque.

2.6 Les pseudo-potentiels

2.6.1 Caractéristiques des pseudo-potentiels

L'idée de pseudo-potentiel consiste à remplacer le vrai potentiel ionique qui est écranté par les électrons situés au voisinage du noyau par un potentiel effectif (ou potentiel modèle) peu profond agissant seulement sur les électrons de valence. Ce potentiel effectif doit conserver les propriétés de diffusion des électrons par l'atome dont il remplace le potentiel. Il est à noter que les fonctions des états de valence associées au potentiel effectif présentent une modification de leur nombre de noeuds ce qui a des conséquences pratiques pour le calcul. Dans la théorie du pseudo-potentiel on traite de manière différente les électrons de coeur et les électrons de valence. Les orbitales de coeur localisées près du noyau ne participent pas aux liaisons chimiques et sont de plus difficiles à représenter sur une base d'ondes planes à cause de leurs fortes oscillations à proximité des noyaux. Par contre, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent loin du noyau : ce sont elles qui déterminent les propriétés physico-chimiques. Les pseudo-potentiels sont construits en respectant les caractéristiques suivantes :

les valeurs propres des états de valence dans un pseudo-potentiel effectif doivent être

égales à celle du potentiel réel pour une configuration donnée ;

les fonctions propres du pseudo-potentiel effectif doivent coïncider avec les fonctions d'onde atomiques au-delà d'un rayon de coupure r_c arbitrairement choisi.

Ces fonctions propres, appelées pseudo-fonctions, possèdent les mêmes propriétés de diffusion que les fonctions d'ondes réelles "tout électron". On exige en plus des pseudo-potentiels d'avoir la plus grande "transférabilité" : un pseudo-potentiel généré pour une configuration électronique de valence quelconque doit être capable de décrire correctement les changements des propriétés de l'atome en question lorsqu'il se trouve dans un environnement chimique différent. De nombreuses méthodes pour construire des pseudo-potentiels ont été établies, chacune avec ses propres critères. Il existe trois grands types de pseudo-potentiels :

- les pseudo-potentiels à norme conservé introduit par Hamann *et al* [51] ;
- les pseudo-potentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt [52] ;
- les pseudo-potentiels "dual space" Gaussian introduit par Goedecker et al [53].

Nous avons choisi d'utiliser les pseudo-potentiels à norme conservée. Grâce à leur simplicité conceptuelle d'utilisation et de mise en oeuvre numérique, ils sont couramment utilisés. Dans cette partie, nous allons exposer les différentes étapes pour la construction du pseudo-potentiel. A titre d'exemple nous présentons pour le Béryllium le potentiel atomique et le pseudo-potentiel des orbitales de valence, voir la figure (2.6.1) ainsi que les parties radiales des pseudo fonctions d'ondes de valence, voir la figure (2.6.2).

2.6.2 Procédure de génération d'un pseudo-potentiel

Les conditions nécessaires à la construction d'un pseudo-potentiel *ab initio* telles qu'elles ont été proposées par Hamann *et al* [51] sont :

1. Les fonctions d'onde $\phi(r)$ et les pseudo-fonctions $\phi^{ps}(r)$ d'onde ont la même énergie propre pour une configuration électronique donnée qui est généralement celle de l'atome neutre.
2. Les dérivées logarithmiques de la fonction d'onde radiale et celle de la pseudo-fonction d'onde radiale, toutes deux évaluées à la distance de coupure r_c sont égales.

$$\left(\frac{d\ln\phi(r)}{dr}\right)_{r=r_c} = \left(\frac{d\ln\phi^{ps}(r)}{dr}\right)_{r=r_c}. \tag{2.6.1}$$

3. La pseudo-charge contenue à l'intérieur d'une sphère de rayon r_c est identique à la charge réelle contenue dans cette sphère.

4. La fonction d'onde radiale et la pseudo-fonction d'onde radiale ont la même dérivée lorsque l'on dérive par rapport à l'énergie la relation des dérivées logarithmiques. Elle s'écrit formellement :

$$\left(\frac{d^2 \ln \phi(r)}{dEdr}\right)_{r=r_c} = \left(\frac{d^2 \ln \phi^{ps}(r)}{dEdr}\right)_{r=r_c}, \tag{2.6.2}$$

ou bien

$$-2\pi \left[(r\phi(r))^2 \frac{d^2 \ln \phi^{ps}(r)}{dEdr}\right]_{r=r_c} = 4\pi \int_0^{r_c} \left[r\phi^{ps}(r)\right]^2 dr. \tag{2.6.3}$$

Les identités précédentes traduisent le fait que le modèle de pseudo-potentiel et le potentiel réel ont les mêmes propriétés de diffusion.

Le préalable à la construction du modèle est la résolution de l'équation de Kohn–Sham radiale dans l'approximation LDA. Sa forme non relativiste est :

$$\left(\frac{-1}{2}\frac{d^2 r}{r dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{\text{eff}}\right)\phi_{nl}(r) = \epsilon_{nl}\phi_{nl}(r), \tag{2.6.4}$$

avec ϕ_{nl} la partie radiale de la fonction d'onde mono-électronique et V_{eff} le potentiel auto-cohérent. Une fois le problème résolu, on connaît les états propres $\phi_{nl}(r)$, les valeurs propres ϵ_{nl} et le potentiel auto-cohérent V_{eff}.

Selon la procédure de Hamann *et al* [51], le modèle de pseudo-potentiel pour les électrons de valence est construit en quatre étapes successives pour chaque état quantique (n, l). Comme on s'intéresse aux électrons de valence, on omet l'indice n et on se réfère dans la suite uniquement au nombre l.

i) On introduit un pseudo-potentiel intermédiaire $V_{1,l}^{ps}(r)$ qui converge vers le potentiel all-electron $V_l(r)$ pour $r > r_c^l$:

$$V_{1l}^{ps} = \left[1 - f\left(\frac{r}{r_c^l}\right)\right] V_l(r) + c_l f\left(\frac{r}{r_c^l}\right), \tag{2.6.5}$$

avec $V_l(r) = \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{\text{eff}}(r)$.

La fonction $f(x)$ continue est librement choisie telle que $f(x \to 0) \to 1$, $f(x \to \infty) \to 0$. Le coefficient c_l est ajusté de telle sorte que la plus basse énergie propre de l'Hamiltonien (2.6.4) et celle du pseudo Hamiltonien contenant V_{1l}^{ps} soient égales pour une fonction

radiale ϕ_{1l}^{ps} qui coïncide avec la fonction de valence "tout électron" pour les distances supérieurs au rayon de coupure r_c^l car elles vérifient la même équation différentielle. Les deux fonctions ont le même comportement à une constante multiplicative près γ_l telle que : $\gamma_l \phi_{1,l}^{ps} \rightarrow \phi_l(r)$ avec $r > r_c^l$.

La forme optimale de la fonction de coupure trouvée par Bachelet *et al* [54] est :

$$f\left(\frac{r}{r_c^l}\right) = \exp\left[-\left(\frac{r}{r_c^l}\right)^{\lambda}\right], \tag{2.6.6}$$

avec λ=3.5 qui fournit de bons résultats pour un grand nombre d'atomes.

ii) On modifie la pseudo fonction intermédiaire ϕ_{1l}^{ps} par une transformation à courte distance telle que :

$$\phi_{2,l}^{ps}(r) = \gamma_l \left[\phi_{1,l}^{ps}(r) + \delta_l r^{l+1} f\left(\frac{r}{r_c^l}\right)\right], \tag{2.6.7}$$

où ϕ_{2l}^{ps} sera la pseudo fonction finale dès lors qu'elle sera normalisée et qu'elle correspond à la fonction "tout électron" pour $r > r_c^l$. Ces prescriptions sont obtenues par la résolution de l'équation quadratique en δ_l :

$$\gamma_l^2 \int \left[\phi_{1,l}^{ps}(r) + \delta_l r^{l+1} f\left(\frac{r}{r_c^l}\right)\right]^2 r^2 dr = 1, \tag{2.6.8}$$

où l'on retient la solution la plus petite pour δ_l.

A ce stade les indices 1, l et 2, l ne correspondent plus à la paire de nombres quantiques (n, l) présents dans l'équation (2.6.4). La numérotation 1,l(intermédiaire) et 2,l(finale) indique les niveaux d'approximations successifs des pseudo fonctions d'onde. Il en est de même pour le pseudo potentiel.

iii) Le pseudo-potentiel final V_{2l}^{ps} qui fournit la pseudo-fonction d'onde sans noeud ϕ_{2l}^{ps} est obtenue par inversion de l'équation de Schrödinger radiale :

$$V_{2,l}^{ps}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\phi_{2,l}^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2}\left[r\phi_{2,l}^{ps}(r)\right], \tag{2.6.9}$$

où ϵ_l est l'énergie propre fournie par la résolution de (2.6.4).

iv) La derniére étape consiste à définir un pseudo-potentiel ionique $V_{ion,l}^{ps}$ en éliminant l'écrantage produit par les électrons de valence. Le pseudo-potentiel ionique est obtenu à partir du pseudo-potentiel atomique de référence $V_{2,l}^{ps}$ auquel on soustrait les potentiels de Coulomb et d'échange corrélation dus aux électrons de valence.

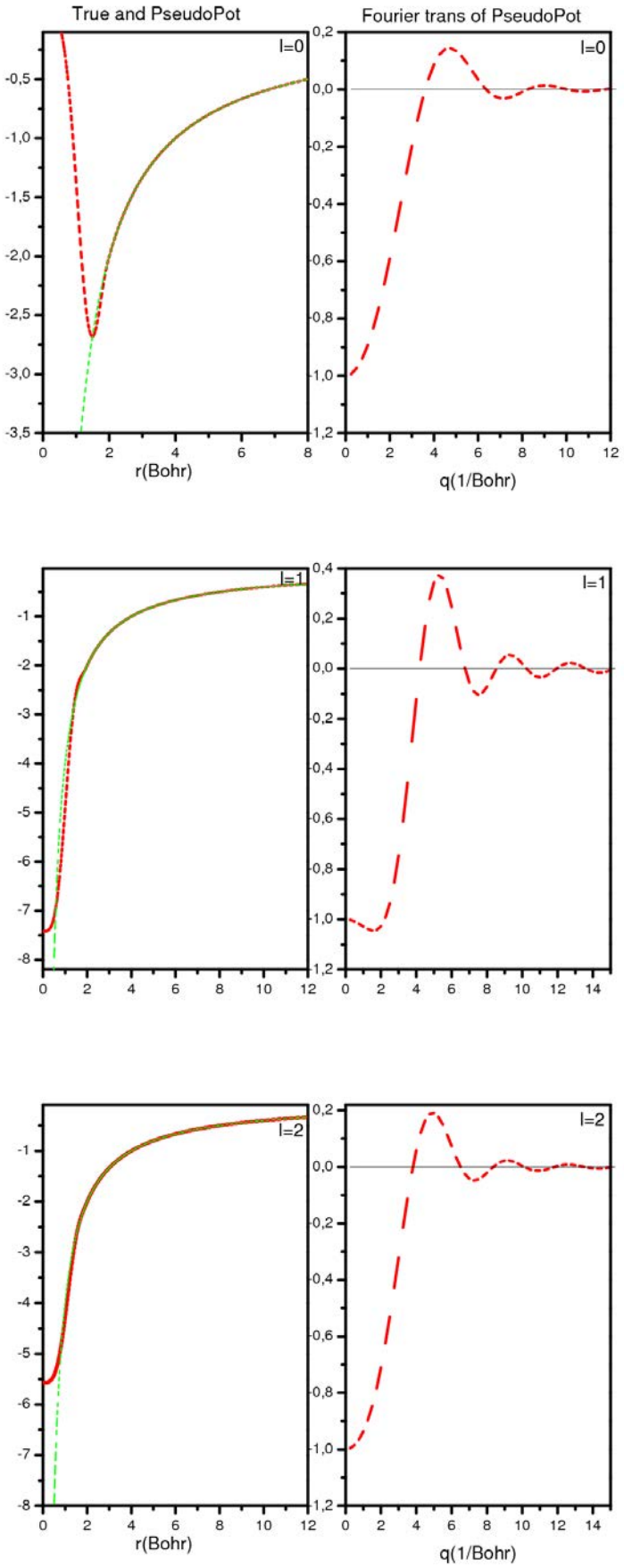


FIG. 2.6.1 – Béryllium : pseudo-potentiel pour chaque orbitale de valence (en rouge) et potentiel “tout électron”(en vert).

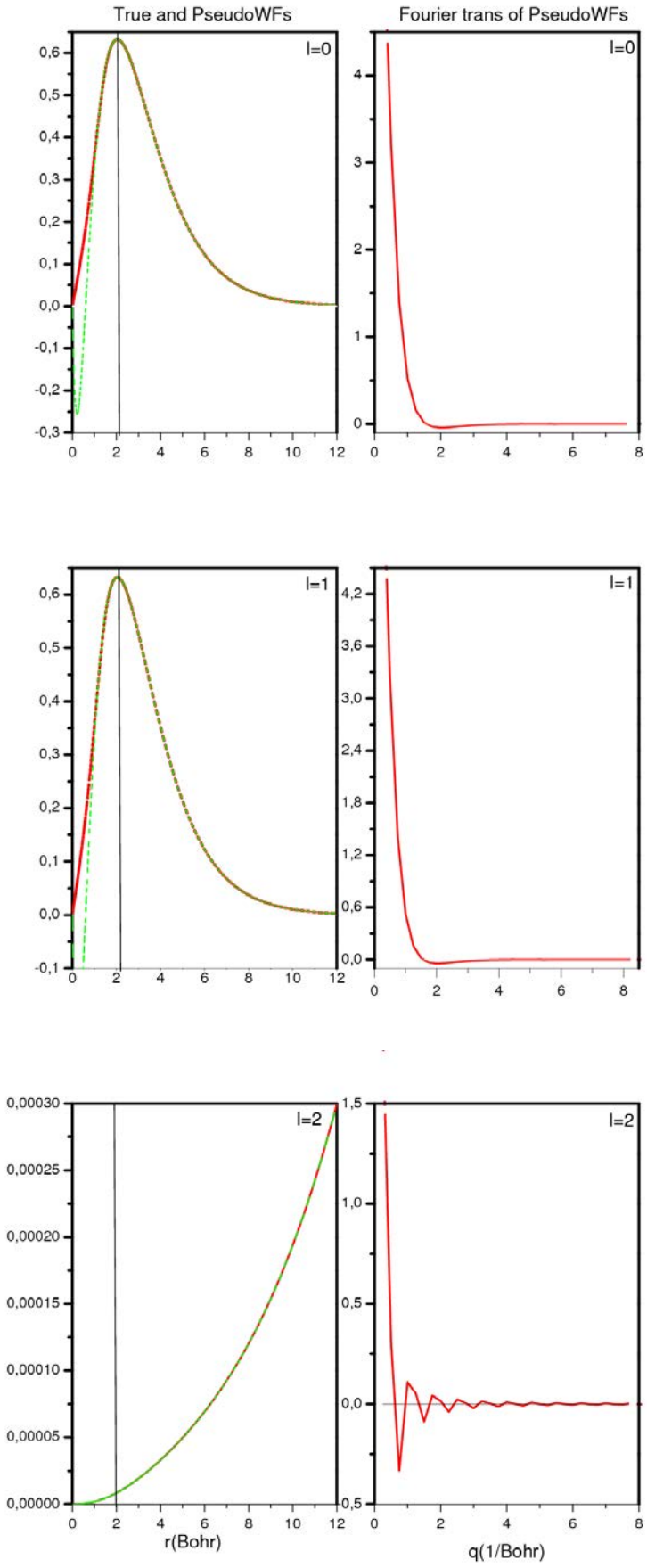


FIG. 2.6.2 – Béryllium : partie radiale des pseudo fonctions d'onde (en rouge) et des fonctions atomiques "tout électron"(en vert).

En introduisant la densité de valence,

$$n_v(\vec{r}) = \sum_l n_l \left|\phi^{ps}_{2,l}(r)\right|^2, \tag{2.6.10}$$

avec n_l le nombre d'occupation de l'état l, le pseudo-potentiel ionique s'écrit :

$$V^{ps}_{ion,l}(r) = V^{ps}_{2,l}(r) - V^{ps}_{Hartree}(r) - V^{ps}_{xc}(r), \tag{2.6.11}$$

$$V^{ps}_{ion,l}(r) = V^{ps}_{2,l}(r) - \int \frac{n(\vec{r'})_v}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d^3\vec{r'} - \frac{\delta E_{xc}(n_v)}{\delta n_v(\vec{r})}. \tag{2.6.12}$$

Le potentiel ionique des charges de coeur permet de recalculer l'écrantage lorsque les électrons de valence sont dans un nouvel environnement chimique et d'assurer la "transférabilité" du pseudo-potentiel. Cependant cette construction du pseudo-potentiel n'est pas exacte au point de vue formel car le potentiel d'échange–corrélation n'est pas linéaire en fonction de la densité. Le pseudo-potentiel ne pourra être utilisé tel quel que si aucun recouvrement existe entre les densités des états de coeur et de valence.

2.6.3 Corrections non linéaires de coeur

Dans le formalisme du pseudo-potentiel la densité de charge est séparée en une contribution issue des électrons de coeur et une contribution provenant des électrons de valence. Lorsque les densités de charge, n_c des états de coeur et n_v des états de valence, sont bien séparées dans l'espace, l'approximation linéaire de l'énergie d'échange et de corrélation : $V_{xc}(n_c + n_v) = V_{xc}(n_c) + V_{xc}(n_v)$ n'introduit pas d'erreurs significatives lors de la construction du pseudo-potentiel. A l'opposé lorsqu'il existe un recouvrement entre les deux densités, le potentiel d'échange et de corrélation associé au pseudo-potentiel ionique $V^{ps}_{ion,l}$ de l'équation (2.6.11) correspond formellement à $V_{xc}(n_c + n_v) - V_{xc}(n_c)$ et non plus simplement à $V_{xc}(n_c)$. Dans ce cas la linéarisation de l'énergie d'échange et de corrélation réduit la "transférabilité" du pseudo-potentiel et engendre des erreurs systématiques dans l'énergie totale.

Louie et *al* [55] ont développé une expression pour générer des pseudo-potentiels non linéaires en définissant le pseudo-potentiel ionique selon la relation :

$$V^{ps}_{ion,l}(r) = V^{ps}_{2,l}(r) - V^{ps}_{Hartree}(r) - V^{ps}_{xc}\Big(n_c(r) + n_v(r)\Big). \tag{2.6.13}$$

Puisque les fonctions d'onde de coeur oscillent considérablement dans la région proche du noyau, un grand nombre d'ondes planes est nécessaire pour les décrire correctement. L'utilisation de la vraie densité électronique de coeur, à cause de sa variation spatiale très rapide, est difficile à mettre en oeuvre. Cependant la densité de charge du coeur a un effet non négligeable uniquement dans les régions où les densités de charge de coeur et de valence sont du même ordre de grandeur. La contribution est quasi nulle près du noyau où existe la plus grande majorité des charges de coeur. Louie et *al* [55] ont remplacé la vraie densité de coeur par une densité partielle plus lisse, semblable à la vraie densité de charge au-delà d'un rayon r_0 et libre de choix à l'intérieur de la région limitée par r_0. La densité partielle de coeur possède la même valeur en r_0 que la vraie densité partielle et elle est déterminée de sorte à produire la plus petite charge intégrée entre 0 et r_0. Les auteurs cités précédement ont montré que la fonction de Bessel j_0 convenait parfaitement pour représenter la densité partielle de coeur qui s'écrit :

$$n_c^{partielle}(r) = \begin{cases} A\sin(Br)/r, & r \leq r_0; \\ n_c(r), & r \geq r_0, \ . \end{cases} \tag{2.6.14}$$

A et B sont déterminés par la valeur et le gradient de la densité de charge en r_0. Le pseudo-potentiel ionique non linéaire est obtenu en remplaçant la vraie densité de charge de coeur par sa densité partielle. Le pseudo-potentiel à l'avantage d'être largement transférable.

2.6.4 Potentiel semi-local et potentiel de Kleinman–Bylander

Dans l'approche du pseudo-potentiel, Phillips and Kleinman [56], les états électroniques du cristal sont séparés en états de coeur et en états de valence qui sont traités différemment. Le potentiel ressenti par les états de coeur est supposé à symétrie sphérique et les fonctions d'onde de coeur $\Psi^c_{j,\vec{k}}(\vec{r})$ sont exprimées par la relation :

$$\Psi^c_{j,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_{cell}}} \sum_{\mu=1}^{N_{cell}} \exp(i\vec{k}\cdot\vec{R}^\mu) u_j(\vec{r}-\vec{R}^\mu)\,. \tag{2.6.15}$$

N_{cell} est le nombre de cellules du cristal et $u_j(\vec{r}-\vec{R}^\mu)$ sont des orbitales atomiques j centrées sur le site du réseau direct $\vec{R}^\mu$.

Les fonctions de Bloch des états de valence $\Psi^v_{j,\vec{k}}(\vec{r})$ sont définies de la manière suivante :

$$\Psi^v_{j,\vec{k}}(\vec{r}) = \Psi^{ps}_{n,\vec{k}}(\vec{r}) - \sum_j a_{nj}(\vec{k})\Psi^c_{j,\vec{k}}(\vec{r})\,. \tag{2.6.16}$$

Les coefficients $a_{nj}(\vec{k})$ sont déterminés en rendant les $\Psi^v_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ orthogonales aux $\Psi^c_{j,\vec{k}}(\vec{r})$ et vérifient :

$$a_{nj}(\vec{k}) = \sqrt{N_{cell}} \int u^*_j(\vec{r})\Psi^{ps}_{n,\vec{k}}(\vec{r})d^3r\,. \tag{2.6.17}$$

Les fonctions Ψ^{ps}_n sont des pseudo-fonctions "lisses" dont il faut déterminer l'équation qui les satisfait. Pour ce faire on remplace $\Psi^v_{n,\vec{k}}$ par son expression (2.6.16) dans l'équation monoélectronique du cristal :

$$(T + V_{\text{eff}})\Psi^v_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k})\Psi^v_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \tag{2.6.18}$$

où V_{eff} est le potentiel effectif du cristal de la forme (2.3.3)

On obtient immédiatement la relation :

$$H\Psi^{ps}_{n,\vec{k}}(\vec{r}) - \sum_j a_{nj}(\vec{k})\left[E_j - E_n(\vec{k})\right]\Psi^c_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k})\Psi^{ps}_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \tag{2.6.19}$$

dans laquelle on suppose que les fonctions $\Psi^c_{j,\vec{k}}$ sont des fonctions propres de l'Hamiltonien ayant une énergie propre E_j considérée comme constante. L'équation précédente est une équation intégro-différentielle pour Ψ^{ps}_n à cause de $a_{nj}(k)$. Néanmoins cette équation peut être mise sous la forme d'une équation de type Schrödinger lorsqu'on définit un pseudo-potentiel non local $V^{ps}(\vec{r},\vec{r'})$ dépendant de l'énergie tel que :

$$V^{ps}(\vec{r},\vec{r'}) = V_{\text{eff}}(\vec{r})\delta(\vec{r}-\vec{r'}) + V(\vec{r},\vec{r'}), \tag{2.6.20}$$

où la partie non locale correspond à :

$$V(\vec{r},\vec{r'}) = \sum_\mu \sum_j u^*_j(\vec{r}-\vec{R}^\mu)\left[E_n(\vec{k}) - E_j\right]u_j(\vec{r'}-\vec{R}^\mu)\,. \tag{2.6.21}$$

Avec l'introduction du pseudo-potentiel non local l'équation vérifiée par $\Psi^{ps}_{n,\vec{k}}$ devient :

$$T\Psi^{ps}_{n,\vec{k}}(\vec{r}) + \int V^{ps}(\vec{r},\vec{r'})\Psi^{ps}_{n,\vec{k}}(\vec{r'})d^3r' = E_n(\vec{k})\Psi^{ps}_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \tag{2.6.22}$$

où la pseudo-fonction $\Psi^{ps}_{n,\vec{k}}$ a la même énergie que la vraie fonction de Bloch.

L'équation (2.6.22) peut être résolue directement par une procédure itérative. Cependant, on a pris l'habitude d'approximer le pseudo-potentiel "premiers principes" par un potentiel indépendant de l'énergie. Deux formes de pseudo-potentiels, semi-locale et séparable, sont présentées ci-après .

L'expression générale d'un pseudo-potentiel non local indépendant de l'énergie a été formulée par Gonze et al [57]. En coordonnées sphériques $\vec{r}$(r,θ,φ) et $\vec{r'}$(r',θ',φ') et dans le cas d'une symétrie sphérique le potentiel non local $V^{ps}(\vec{r},\vec{r'})$ se développe selon l'expression suivante :

$$V^{ps}(\vec{r},\vec{r'}) = \sum_{lm} Y^*_{lm}(\theta,\varphi)V^{ps}_l(r,r')Y_{lm}(\theta',\varphi')\,. \tag{2.6.23}$$

Pour chaque moment angulaire l, il n'y a qu'une seule composante V_l qui de plus ne dépend que des variables r et r'. En notation de Dirac :

$$\widehat{V}^{ps} = \sum_{lm} |lm\rangle\, V_l\, \langle lm|\,, \tag{2.6.24}$$

est un projecteur qui pour toute fonction extrait ses composantes sur les harmoniques sphériques.

Le comportement du pseudo-potentiel ionique se traduit par une relation analogue à la relation (2.6.20) composée de deux parties, locale et non locale. Pour un moment l donné, le pseudo-potentiel dépendant les variables radiales r et r' est représenté par la relation générale :

$$V^{ps}_l(\vec{r},\vec{r'}) = V^{local}(\vec{r})\delta(\vec{r}-\vec{r'}) + \delta V_l(\vec{r},\vec{r'}), l \leq l_{max}, \tag{2.6.25}$$

Le pseudo-potentiel $V^{local}(r)$ correspond au potentiel " tout electron " à l'éxtérieur du rayon de coupure. La partie non locale $\delta V_l(r,r')$ valable à l'intérieur du rayon du coupure traduit une correction à courte portée qui n'existe pas que pour un nombre limité de

moments angulaires $l \leq l_{max}$. Lorsque $l \leq l_{max}$. Le pseudo-potentiel non local se réduit à

$$V(\vec{r}, \vec{r'}) = V^{local}(\vec{r})\delta(\vec{r} - \vec{r'})\,. \tag{2.6.26}$$

Potentiel semi-local

Le pseudo-potentiel $V^{ps}_{ion,l}(r)$ défini par les relations (2.6.11-2.6.12) est mis sous la forme (2.6.25) en le décomposant en une partie à longue portée indépendant de l désignée par $V_{ion}(r)$ et en une partie à courte portée dépendante de l désignée par $\delta V_l(r)$ tel que :

$$V^{ps}_{ion,l}(r) = V_{ion}(r) + \delta V_l(r), \tag{2.6.27}$$

$V_{ion}(r)$ tend vers $\frac{-Z}{r}$ pour $r \to \infty$ quel que soit le moment angulaire. Ce potentiel local peut en outre être choisi arbitrairement en deçà du rayon du coeur où il tend vers une valeur finie pour $r \to 0$. La partie $\delta V_l(r)$ se déduit de la relation (2.6.27) une fois que $V_{ion}(r)$ a été défini. Le terme correctif $\delta V_l(r)$ issu de la méthode de génération des pseudo-potentiels proposée par HSC [51] s'identifie avec la partie non locale $\delta V_l(r, r')$ de la relation (2.6.25) qui s'exprime alors sous la forme :

$$\delta V_l(r, r') = \delta V_l(r)\delta(r - r')\,. \tag{2.6.28}$$

Cette forme est appelée semi-locale car l'expression (2.6.28) montre que le pseudo-potentiel est local en r, mais non local pour les coordonnées angulaires. On représente le pseudo-potentiel semi-local(SL) $\widehat{V}^{ps}$ d'un atome par :

$$\widehat{V}^{ps} = V^{local} + \delta\widehat{V}^{SL}, \tag{2.6.29}$$

avec

$$\delta\widehat{V}^{SL} = \sum_{lm} |lm\rangle\, \delta V_l\, \langle lm|\ . \tag{2.6.30}$$

La somme est limitée aux moments angulaires pour lequels on dispose d'un potentiel $\delta V_l(r)$.

Lorsqu'on adopte une base d'ondes planes pour calculer les énergies de bandes par exemple, on considère des intégrales $|lm\rangle\, \delta V_l\, \langle lm|$ entre deux ondes planes. Elles sont

proportionnelles à

$$\int j_l(G_j r)\delta V_l(r) j_l(G_{j'} r) r^2 dr P_l(cos\theta_{jj'}), \tag{2.6.31}$$

où j_l sont des fonctions de Bessel sphérique et où $P_l(\cos\theta_{jj'})$ est le polynôme de Legendre dépendant de l'angle $\theta_{jj'}$ entre les vecteurs d'onde $\vec{G}_j$ et $\vec{G}_{j'}$. Si la base est constituée de n ondes planes, typiquement de l'ordre de 10^3, et si l'on considère p points de la ZB, on aura $p\frac{n(n+1)}{2}$ intégrales à évaluer pour un l donné. Le nombre conséquent d'intégrales à calculer est très couteux en temps de calcul.

Potentiel de Kleinman–Bylander

Kleinman et Bylander [58] (KB)ont proposé une forme de potentiel entièrement séparable dans laquelle les variables r et r' sont totalement disjointes. La définition générale de ce pseudo-potentiel non local est :

$$\delta V(r, r') = f_l^*(r) g_l f_l(r')\,. \tag{2.6.32}$$

En insérant la définition précédente dans l'équation (2.6.23) on obtient une dépendance en $\vec{r}$ et $\vec{r'}$ pour le pseudo-potentiel non local tel que :

$$\delta V(\vec{r}, \vec{r'}) = \sum_{lm} F_{lm}^*(\vec{r}) g_l F_{lm}(\vec{r'}), \tag{2.6.33}$$

ou encore

$$\delta\widehat{V} = \sum_{lm} |F_{lm}\rangle\, g_l\, \langle F_{lm}|\ . \tag{2.6.34}$$

Les auteurs (KB) ont construit l'opérateur $\delta\widehat{V}^{KB}$ selon la définition suivante :

$$\delta\widehat{V}^{KB} = \sum_{l,m}^{l_{max}} \frac{\left|\delta V_l Y_{lm} \Phi_l^{ps}\right\rangle \left\langle \Phi_l^{ps} Y_{lm} \delta V_l\right|}{\left\langle \Phi_l^{ps}\middle|\delta V_l\middle|\Phi_l^{ps}\right\rangle}\,. \tag{2.6.35}$$

Φ_l^{ps} est la pseudo-fonction de moment l définie dans la section 2.6.2 et δV_l est la correction semi-locale de HSC [51] au pseudo-potentiel local. $\delta\widehat{V}^{KB}$ est entièrement non local à cause de sa dépendance par rapport aux trois variable r, θ et ϕ. La constante g_l correspond à l'inverse de l'élément de matrice figurant au dénominateur. Le pseudo-potentiel séparable

de Kleinman–Bylander est représenté par :

$$\widehat{V}^{ps} = V^{local} + \delta\widehat{V}^{KB}. \tag{2.6.36}$$

A présent on aura à considérer des intégrales de la forme

$\left\langle e^{i\vec{G}_j\cdot\vec{r}}\middle|\Psi^{KB}\right\rangle\left\langle\Psi^{KB}\middle|e^{i\vec{G}_{j'}\cdot\vec{r}}\right\rangle$, où $\left|\Psi^{KB}\right\rangle = \left|\delta V_l Y_{lm}\phi_l^{ps}\right\rangle$.

L'expression précédente est proportionnelle à :

$\int j_l(G_j r)\Psi^{KB}r^2dr\int j_l(G_{j'}r)\Psi^{KB}r^2drP_l(cos\theta_{jj'})$.

Grâce à l'opérateur $\delta\widehat{V}^{KB}$, les intégrales de départ sont factorisées en intégrales de type $\left\langle e^{i\vec{G}_j\cdot\vec{r}}\middle|\Psi^{KB}\right\rangle$ dont le nombre est pn. Le potentiel $\delta\widehat{V}^{KB}$ permet de réduire de façon appréciable le temps de calcul.

2.7 Calcul des forces

Pour un Hamiltonien H_λ qui dépend continûment d'un paramètre extérieur quelconque λ, le théorème de Hellmann–Feynman (HF) [59] dit que la dérivée première de la valeur propre de l'Hamiltonien H_λ est reliée à la valeur moyenne de la dérivée de l'Hamiltonien selon la relation :

$$\frac{d}{d\lambda}\left\langle\psi_\lambda\middle|H_\lambda\middle|\psi_\lambda\right\rangle = \left\langle\psi_\lambda\middle|\frac{\partial H_\lambda}{\partial\lambda}\middle|\psi_\lambda\right\rangle , \tag{2.7.1}$$

où ψ_λ représente la fonction propre associée à la valeur propre E_λ.

La démonstration repose sur le fait que pour une base complète ou une base de fonctions indépendantes du paramètre λ on est dans la condition de HF qui se traduit par :

$$\frac{\partial}{\partial\lambda}\left\langle\psi_\lambda\middle|\psi_\lambda\right\rangle = 0 . \tag{2.7.2}$$

En effet

$$\begin{aligned}\frac{d}{d\lambda}\left\langle\psi_\lambda\middle|H_\lambda\middle|\psi_\lambda\right\rangle &= \left\langle\frac{\partial\psi_\lambda}{\partial\lambda}\middle|H_\lambda\middle|\psi_\lambda\right\rangle + \left\langle\psi_\lambda\middle|\frac{\partial H_\lambda}{\partial\lambda}\middle|\psi_\lambda\right\rangle + \left\langle\psi_\lambda\middle|H_\lambda\middle|\frac{\partial\psi_\lambda}{\partial\lambda}\right\rangle \\ &= E_\lambda\frac{\partial}{\partial\lambda}\left\langle\psi_\lambda\middle|\psi_\lambda\right\rangle + \left\langle\psi_\lambda\middle|\frac{\partial H_\lambda}{\partial\lambda}\middle|\psi_\lambda\right\rangle = \left\langle\psi_\lambda\middle|\frac{\partial H_\lambda}{\partial\lambda}\middle|\psi_\lambda\right\rangle .\end{aligned} \tag{2.7.3}$$

Cependant dans les calculs pratiques la condition

$$\left\langle \frac{\partial \psi_\lambda}{\partial \lambda} \middle| \psi_\lambda \right\rangle + \left\langle \psi_\lambda \middle| \frac{\partial \psi_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left\langle \psi_\lambda \middle| \psi_\lambda \right\rangle = 0, \tag{2.7.4}$$

n'est pas toujours satisfaite lorsque la base est incomplète, sauf dans le cas spécial où les fonctions de base ne dépendent pas de λ, comme c'est le cas pour les ondes planes.

Dans l'approximation de Born–Oppenheimer, les positions des atomes jouent le rôle de paramètre ce qui conduit à identifier les paramètres $\lambda = \{\lambda_i\}$ aux coordonnées des ions $\vec{R} = \left\{\vec{R}_I\right\}$ de l'Hamiltonien électronique. Si on est dans les conditions d'application du théorème de HF par rapport à la base choisie, l'expression de la force agissant sur un noyau quelconque I est donnée par :

$$\vec{F}_I = -\frac{dE_n(\vec{R})}{d\vec{R}_I} = -\left\langle \psi_n(\vec{R}, \vec{r}) \middle| \frac{\partial H_e^{BO}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I} \middle| \psi_n(\vec{R}, \vec{r}) \right\rangle. \tag{2.7.5}$$

$\psi_n(\vec{R}, \vec{r})$ est la fonction d'onde de l'état fondamental électronique de l'Hamiltonien de Born–Oppenheimer (2.2.9) relative aux valeurs des paramètres $\left\{\vec{R}_I\right\}$. Comme l'Hamiltonien H^{BO} dépend de $\vec{R}$ via les potentiels $V_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{\mu,I} \frac{-Z_I}{|\vec{r}_\mu - \vec{R}_I|}$ et $V_{NN}(\vec{R}) = \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_J - \vec{R}_I|}$, la force associée aux variations des paramètres extérieurs $\vec{R}$ est donnée par :

$$\vec{F}_I = -\int n_{\vec{R}}(\vec{r}) \frac{\partial V_{eN}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I} d\vec{r} - \frac{\partial V_{NN}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I}. \tag{2.7.6}$$

Le terme décrit par l'intégrale correspond à la valeur moyenne dans l'état fondamental de la dérivée du potentiel d'interaction électron-noyau. Ce terme relie la force électrostatique à la densité électronique $n_{\vec{R}}(\vec{r})$ associée à la configuration $\left\{\vec{R}\right\}$ des ions dans l'état fondamental.

Souvent en pratique les forces de HF ne sont pas suffisantes lorsque l'on utilise des bases pas assez complètes. La dérivation doit alors s'étendre aux fonctions de base, ce qui engendre des termes additionnels. L'expression générale de la force a été établie par Kohler *et al* [60] et s'écrit :

$$\vec{F}_\alpha = -\frac{dE_{tot}}{d\vec{R}^\alpha} = \vec{F}_\alpha^{HF} + \vec{F}_\alpha^{IBS} + \vec{F}_\alpha^{core}, \tag{2.7.7}$$

où

- $\vec{F}_\alpha$ est la force "totale" induite sur un atome α lorsque sa position $\vec{R}_\alpha$ change ;
- $\vec{F}_\alpha^{HF}$ est la force de HF purement électrostatique ;
- $\vec{F}_\alpha^{IBS}$ est la force provenant d'un ensemble incomplet de fonctions de base (Incomplet Basis Set : IBS) lorsqu'on utilise un nombre fini de fonctions dépendant des positions. Cette force est encore appelée force de Pulay [61] ;
- $\vec{F}_\alpha^{core}$ est une correction de coeur variable dans le cadre d'une méthode "tout électron" où les électrons de coeur sont présents mais traités d'une manière différente que les électrons de valence. Ce terme ne figure pas dans les méthodes de pseudopotentiel.

2.8 Méthode de la réponse linéaire

2.8.1 Constantes de force

Dans l'approximation adiabatique, la distorsion de réseau associée à un phonon peut être considérée comme une perturbation statique agissant sur les électrons. L'expression des constantes de force dans l'approche de la réponse linéaire est déduite de la relation (2.7.6) et s'écrit :

$$\begin{aligned} \phi_{ij}^{IJ} &= -\frac{d\vec{F}_I}{d\vec{R}_J} \\ &= -\int \frac{\partial n_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_J}\frac{\partial V_{eN}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I}d\vec{r} + \int n_{\vec{R}}(\vec{r})\frac{\partial^2 V_{eN}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J}d\vec{r} + \frac{\partial^2 V_{NN}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J}\cdot \end{aligned} \quad (2.8.1)$$

La relation demande le calcul de la densité de charge de l'état fondamental $n_{\vec{R}}(\vec{r})$ de même que la réponse linéaire $\frac{\partial n_{\vec{R}}}{\partial \vec{R}_J}$ à une perturbation due au mouvement des noyaux. Ce résultat important a été établi en premier par De Cicco et Johnson [62], puis par Pick *et al* [63]. Baroni *et al* [35] ont étendu le résultat à la DFT.

Les éléments de la matrice des constantes de force apparaissent comme une somme de deux contributions qui sont définies par la relation :

$$\phi_{ij}^{IJ} = \phi_{ij}^{IJ,eN} + \phi_{ij}^{IJ,NN}. \quad (2.8.2)$$

$\phi_{ij}^{IJ,NN}$ correspond au dernier terme de l'expression (2.8.1) qui provient des interactions

ion-ion. Cette contribution ne dépend pas de la structure électronique et représente la dérivée seconde d'une somme d'Ewald.

Le premier terme de la somme (2.8.2),

$$\phi_{ij}^{IJ,eN} = \int \frac{\partial n_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_J} \frac{\partial V_{eN}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} d\vec{r} + \int n_{\vec{R}}(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{eN}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J} d\vec{r}, \tag{2.8.3}$$

correspond à la contribution électronique due aux potentiels ioniques $v(\vec{r}-\vec{R}^{\alpha}-\vec{\tau}_l)$ agissant sur les électrons tels que :

$$V_{eN} = \sum_{\alpha,l} v(\vec{r} - \vec{R}^{\alpha} - \vec{\tau}_l), \tag{2.8.4}$$

où $\vec{R}_I = \vec{R}^{\alpha} + \vec{\tau}_l$ est la position des ions à l'équilibre et $\vec{\tau}_l$ le vecteur position de l'atome l dans la cellule repérée par $\vec{R}^{\alpha}$.

On suppose a présent des déplacements spatiaux $\vec{u}_l^{\alpha}$ par rapport à l'équilibre. La position de l'atome I s'écrit alors :

$\vec{R}_I = \vec{R}^{\alpha} + \vec{\tau}_l + \vec{u}_l^{\alpha}$ avec

$$\vec{u}_l^{\alpha} = \vec{u}_l(\vec{R}^{\alpha}) = \sum_{\vec{q}} \vec{u}_l(\vec{q}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}^{\alpha}) \,. \tag{2.8.5}$$

La méthode de la réponse linéaire calcule directement la transformée de Fourier des constantes de force $\phi_{likj}^{\alpha\beta}$ qui ont été définies au chapitre 1 par la relation (1.2.5). La correspondance entre la relation est $\phi_{likj}^{\alpha\beta} \equiv \phi_{likj}^{IJ}$, avec $I = (\alpha, l)$ et $J = (\beta, k)$. En explicitant les dérivées secondes de l'énergie (relation 1.2.5) par rapport aux amplitudes de déplacement $u_l(\vec{q})$ pour un vecteur $\vec{q}$ fixé, la transformée de Fourier vérifie :

$$D_{likj}(\vec{q}) = \sum_{\beta} \phi_{likj}^{\alpha\beta} \exp i\vec{q}(\vec{R}^{\beta} - \vec{R}^{\alpha}) = \frac{1}{N_{cell}} \frac{\partial^2 E}{\partial u_{li}^*(\vec{q}) \partial u_{kj}(\vec{q})}, \tag{2.8.6}$$

où N_{cell} représente le nombre de cellules unités du cristal. Les éléments de matrice sont calculés dans l'espace réciproque et se séparent comme les constantes de force en une contribution électronique et ionique :

$$D_{likj}(\vec{q}) = D_{likj}^{elc}(\vec{q}) + D_{likj}^{ion}(\vec{q}) \cdot \tag{2.8.7}$$

La contribution électronique a pour expression :

$$D^{elc}_{likj}(\vec{q}) = \frac{1}{N_{cell}} \int \left(\frac{\partial n_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial u_{li}(\vec{q})} \right)^* \frac{\partial V_{eN}(\vec{r})}{\partial u_{kj}(\vec{q})} d\vec{r} + \int n_{\vec{R}}(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{eN}(\vec{r})}{\partial u^*_{li}(\vec{q}) \partial u_{kj}(\vec{q})} d\vec{r} \cdot \tag{2.8.8}$$

L'apport ionique est exposé en détail dans l'appendice B de Baroni *et al* [35]. La contribution ionique comprend un terme divergent qui est éliminé en séparant le calcul en une somme partielle évaluée dans l'espace direct et en une somme complémentaire calculée dans l'espace réciproque.

Les fréquences $\omega(\vec{q})$ des phonons sont solutions de l'équation séculaire :

$$\det \left| \omega^2(\vec{q}) \delta_{ij} \delta_{lk} - \frac{D_{likj}(\vec{q})}{\sqrt{M_l M_k}} \right| = 0 \,. \tag{2.8.9}$$

Si à partir de la méthode de la réponse linéaire on veut connaître les constantes de force on effectue la transformée de Fourier des $D_{likj}(\vec{q})$ selon :

$$\phi^{\alpha\beta}_{likj} = \frac{1}{N_{cell}} \sum_q D_{likj}(\vec{q}) \exp \left[-i\vec{q}(\vec{R}^\beta - \vec{R}^\alpha) \right] \cdot \tag{2.8.10}$$

Elles sont calculées en remplaçant l'expression précédente par une somme continue,

$$\phi^{\alpha\beta}_{likj} = \frac{\Omega_{cell}}{2\pi^3} \int_{ZB} D_{likj}(\vec{q}) \exp \left[-i\vec{q}(\vec{R}^\beta - \vec{R}^\alpha) \right] d\vec{q}, \tag{2.8.11}$$

que l'on réalise par un échantillonnage des points $\vec{q}$ de la zone de Brillouin(section 2.4.2).

2.8.2 Théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité

La densité $n(\vec{r})$ de l'état fondamental est calculée par la résolution des équations de Kohn–Sham monoélectroniques. La réponse linéaire de la densité électronique d'un système est traitée dans ce qui est couramment appelé théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (Baroni *et al* [35]). La réponse de la densité électronique $\frac{\partial n(r)}{\partial R_I}$ figurant dans l'équation (2.8.1) ou (2.8.3) peut être calculée en linéarisant les équations de Kohn-Sham (2.3.2–2.3.4). La linéarisation de l'équation (2.3.4) conduit à la relation

$$\Delta n(\vec{r}) = 2\mathrm{Re} \sum_i n_i \psi^*_i(\vec{r}) \Delta\psi_i(\vec{r}) \,, \tag{2.8.12}$$

dans laquelle Δ représente l'opérateur différence finie qui est défini de manière générale pour une grandeur G par :

$$\Delta G_{\vec{R}}(\vec{r}) = \sum_{R_i} \frac{\partial G}{\partial \vec{R}_i} \Delta \vec{R}_i \,. \tag{2.8.13}$$

La variation $\Delta\psi_i(\vec{r})$ des orbitales de Kohn–Sham est obtenue à partir de la théorie des perturbations au premier ordre et vérifie la relation :

$$\Big[-\frac{h}{2m}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) - \epsilon_i\Big]\Delta\psi_i(\vec{r}) = \Big[\Delta V_{\text{eff}}(\vec{r}) - \langle\psi_i(\vec{r})|\Delta V_{\text{eff}}(\vec{r})|\psi_i(\vec{r})\rangle\Big]\psi_i(\vec{r})\,, \tag{2.8.14}$$

où la correction au premier ordre du potentiel autocohérent V_{eff} satisfait

$$\Delta V_{\text{eff}}(\vec{r}) = \Delta V_{eN}(\vec{r}) + \int \frac{\Delta n(\vec{r'})}{|r' - r|} d\vec{r'} + \Delta n(\vec{r}) \frac{\delta E_{xc}(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})}. \tag{2.8.15}$$

La variation au premier ordre de la valeur propre de Kohn–Sham s'écrit :

$$\Delta\epsilon_i = \langle\psi_i|\Delta V_{\text{eff}}|\psi_i\rangle \ . \tag{2.8.16}$$

Les équations (2.8.14–2.8.16) forment un ensemble d'équations pour le système perturbé qui est semblable aux équations de Kohn-Sham du système non perturbé. L'équation aux valeurs propres (2.3.2) est maintenant remplacée par la solution d'un système linéaire (2.8.14) qu'il faut résoudre de manière autocohérente.

La spécificité de la réponse linéaire est qu'elle ne demande pas l'usage de super-cellules pour le calcul des constantes de force interatomiques dans l'espace réel, et qu'elle n'impose pas de restrictions sur les vecteurs d'onde $\vec{q}$ des phonons.

2.9 Méthode des orbitales atomiques localisées

Nous avons noté au paragraphe précédent que les ondes planes sont des fonctions qui ne dépendent pas de la position des noyaux et qui par conséquent ne sont pas attachées aux positions des atomes en mouvement. L'inconvénient majeur des ondes planes provient de leur nature isotrope qui oblige à utiliser un grand nombre de fonctions pour décrire même les zones de l'espace où la densité électronique ne varie pas beaucoup comme les espaces interstitiels entre les noyaux et les liaisons chimiques. Pour simuler des matériaux inhomogènes ou faiblement empilés, il est pertinent de recourir à un système de fonctions

alternatives qui améliorent l'entièreté de la base dans la région de l'espace où on en a besoin. Un choix naturel consiste à prendre des orbitales atomiques localisées. Une approche de ce type a été développé dans le code SIESTA [64] dont nous présentons la méthodologie sans entrer dans les détails techniques des algorithmes numériques.

2.9.1 Approximation des orbitales atomiques localisées

L'approche générale de la résolution des équations de Kohn–Sham (2.4.1) par décomposition sur des systèmes de fonctions de base (2.4.5) suivie d'une diagonalisation (2.4.8) est bien établie dans le domaine de l'état solide. Alors qu'en physique l'emploi d'ondes planes a été largement privilégié, c'est en chimie quantique que l'on a une longue tradition de l'usage des fonctions localisées comme fonctions de base. La tradition commence avec Hückel [65, 66] qui a utilisé la combinaison linéaire d'orbitales atomiques $\chi(\vec{r})$:

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_\beta c_{i,\beta}\chi_\beta(\vec{r}). \tag{2.9.1}$$

Du point de vue mathématique de nombreuses fonctions peuvent être choisies pour décrire les orbitales atomiques. Un type de fonctions souvent utilisées sont les fonctions de Slater [67, 67],

$$S(\vec{r}, \xi) = N r^{n-1} \exp(-\xi r) Y_{lm}(\theta, \phi), \tag{2.9.2}$$

où Y_{lm} désigne une harmonique sphérique, N une constante de normalisation, ξ l'exposant de l'orbitale et n, l et m respectivement les nombres quantiques principal, orbital et magnétique. Bien que les fonctions de Slater décrivent de façon satisfaisante la densité électronique, l'évaluation des intégrales multicentriques s'avère délicate et couteuse en temps de calcul.

Dans l'approche des fonctions localisées, un choix est à faire entre, d'une part, l'optimisation de la forme spatiale des fonctions qui doit permettre d'avoir des résultats de haute précision avec une base limitée en nombre de fonctions et, d'autre part, l'aspect pratique du calcul des éléments de matrice de l'Hamiltonien et des recouvrements. Malheureusement les deux aspects ne sont pas conciliables. D'un côté les gaussiennes sont faciles à manipuler mais s'avèrent être une pauvre approximation par rapport aux "vraies" fonctions d'onde. De l'autre côté, les "bonnes" fonctions atomiques numériquement "exactes"

posent problème dans l'évaluation des intégrales à plusieurs centres.

L'option prise dans le code SIESTA est de favoriser sans limites la flexibilité de la forme radiale des fonctions de base, la partie angulaire étant décrite comme d'habitude par des harmoniques sphériques. La seule restriction imposée aux fonctions est qu'elles soient strictement à l'intérieur d'un rayon quelconque propre à chaque orbitale. Ce rayon n'a rien à voir avec le rayon de coupure r_c du pseudo-potentiel.

2.9.2 Base d'orbitales atomiques numériques (OAN)

Junquera et *al* [68] ont exploré les performances de différentes bases d'orbitales atomiques numériques sur différents systèmes condensés. Les bases ont été optimisées par rapport à la précision des résultats et à l'efficacité des calculs. Les auteurs ont adopté la nomenclature de la chimie quantique et ont établi une hiérarchie entre les bases allant de fonction simple ζ (SZ) encore notées $\phi_l^{1\zeta}$, à des fonctions multiple ζ et d'autres variantes possibles. Une base simple ζ possède une seule fonction radiale par canal de moment angulaire l. Elle est réservée uniquement aux états de valence qui sont effectivement occupés. Pour avoir plus de flexibilité radiale, une seconde fonction appelée double ζ (DZ) et notée $\phi_l^{2\zeta}$ est ajoutée au canal l. La fonction DZ présente la même décroissance que la fonction SZ au delà d'un rayon de séparation r_l^s mais change de comportement à l'intérieur. Ce comportement est décrit par un polynôme qui tend doucement vers zéro à l'origine tel que :

$$\phi_l^{2\zeta}(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2), r < r_l^s \\ \phi_l^{1\zeta}(r), r \geq r_l^s \, . \end{cases} \tag{2.9.3}$$

a_l et b_l sont fixés en imposant la continuité de la fonction et de la pente en r_l^s. La généralisation aux fonctions multiple ζ est triviale en utilisant des polynômes d'ordre supérieur.

Dans la plupart des cas les auteurs du code SIESTA recommandent l'usage d'une base de qualité double ζ avec polarisation (DZP). Pour un canal l donné la base correspond à un couple de fonctions radiales SZ plus DZ de localisation différente. Pour le canal de valeur l la plus élevée on adjoint une orbitale de polarisation de moment $l+1$ dont le rôle est d'améliorer la description des excitations intra-atomique. A chaque valeur de l on associe $2l+1$ orbitales de même comportement radial. Ainsi le nombre total d'orbitales

DZP par un canal l est $2(2l+1)+2(l+1)=6l+5$.

La construction concrète des fonctions de base procède soit par voie de minimisation de l'énergie totale d'un système sous contrainte soit en cherchant les solutions d'un atome isolé et confiné dans un puits de potentiel par exemple.

Les orbitales de polarisation proviennent de la résolution d'une équation de Kohn–Sham en présence d'un champ électrique extérieur qui déforme la symétrie sphérique. L'application de la théorie de perturbation au premier ordre conduit à la résolution de l'équation suivante établie dans la référence [64] :

$$\left(\frac{-1}{2}\frac{d^2r}{rdr^2}+\frac{(l+1)(l+2)}{2r^2}+V_l(r)-\epsilon_l\right)\phi_{l+1}(r)=-r\phi_l(r), \tag{2.9.4}$$

où V_l est la partie locale du pseudo-potentiel et ϵ_l l'énergie associées à la pseudo-fonction $\phi_l(r)$. Les orbitales de polarisation qui complètent les bases de fonction ζ sont de la forme :

$$\chi_{(l+1)m}(r)=N\phi_{l+1}(r)Y_{(l+1)m}(\hat{r}_l), \tag{2.9.5}$$

où N est une constante de normalisation.

2.9.3 Fonction propre, intégrale à deux centres et densité

De façon similaire au développement des ondes planes, la fonction mono-électrique satisfaisant le théorème de Bloch dans une base d'orbitales atomiques ϕ_μ s'écrit au facteur de normalisation près :

$$\psi_{i,\vec{k}}(\vec{r})\approx\sum_{\mu}\exp(-i\vec{k}\cdot\vec{R}_\mu)C_{i,\mu}(\vec{k})\phi_\mu(\vec{r}). \tag{2.9.6}$$

Dans cette relation nous utilisons une indexation compacte $\mu=\{Ilmn\}$ telle que :

$\phi_\mu(\vec{r})\equiv\phi_{Ilmn}(\vec{r})=\phi_\mu(r_I)Y_{lm}(\widehat{r}_I)$ avec $\vec{r}_I=\vec{r}-\vec{R}_I$.

I désigne le site d'apartenance de l'orbitale, l et m sont les nombres quantiques des moments angulaires associés à l'orbitale, n est un indice supplémentaire pour distinguer les orbitales de type ξ qui présentent les mêmes indices l, m. L'indice i de la fonction monoélectronique ψ désigne la bande.

Les coefficients $C_{i,\mu}(\vec{k})=\langle\psi_{i,\vec{k}}|\phi_\mu\rangle$ du développement (2.9.6) proviennent de la diago-

nalisation de la forme matricielle générale de Kohn–Sham (2.4.8) :

$$\sum_{\nu} \left[H_{\nu,\mu} - \epsilon_i(\vec{k}) S_{\nu,\mu} \right] C_{i,\nu}(\vec{k}) = 0 \forall \mu \,. \tag{2.9.7}$$

La grandeur $S_{\mu,\nu}$ appelée recouvrement est une intégrale à deux centres entre deux fonctions de base séparées par un vecteur $\vec{R}$ qui s'exprime selon :

$$S_{\mu,\nu}(\vec{R}) = \int \phi^*_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle \,. \tag{2.9.8}$$

Le calcul des recouvrements est fait une seule fois pour une configuration donnée des atomes. L'intégrale est effectuée dans l'espace réciproque après transformée de Fourier sur les fonctions de base :

$$\phi(\vec{k}) = \frac{1}{\pi^{3/2}} \int \phi(\vec{r}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r}, \tag{2.9.9}$$

$$S_{\mu,\nu}(\vec{R}) = \int \phi_{\mu}(\vec{k}) \phi_{\nu}(\vec{k}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) d\vec{k} \,. \tag{2.9.10}$$

Pour chaque paire l,$m \in \mu$ et l', $m' \in \nu$ il faut connaître la partie radiale des fonctions de base μ et ν définie entre zéro et leur rayon de confinement. Comme $S_{\mu,\nu}(\vec{R})$ est encore exprimée par une somme de termes produit $f(R)Y_{lm}(\widehat{R})$, voir le développement dans la référence [64] , on peut calculer le recouvrement sur une grille radiale R et cumuler les résultats. La valeur pour toute distance arbitraire est alors obtenue par une simple interpolation.

Dans l'Hamiltonien mono-électronique de Kohn–Sham figurent des potentiels qui nécessitent le calcul de la densité électronique sur un ensemble de points de l'espace réel. Soient $\psi_{i,\vec{k}}(\vec{r})$ les fonctions propres de l'Hamiltonien (2.4.8). La densité électronique vérifie :

$$n(\vec{r}) = \sum_i \int_{ZB} n_i(\vec{k}) \psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) \psi^*_{i,\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{k}, \tag{2.9.11}$$

où $n_i(\vec{k})$ est l'occupation de l'états $\psi_{i,\vec{k}}$. En remplaçant (2.9.6) dans (2.9.11) on exprime

les éléments de la matrice de densité selon :

$$n_{\mu,\nu} = \sum_i \int_{ZB} n_i(\vec{k}) C_{i,\mu}(\vec{k}) C_{i,\nu}(\vec{k}) \exp\left[i\vec{k}\cdot(\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu)\right] d\vec{k}\,. \tag{2.9.12}$$

A partir des éléments $n_{\mu,\nu}$ on met la densité électronique sous la forme :

$$n(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} n_{\mu,\nu} \phi^*_\mu(\vec{r}) \phi_\nu(\vec{r})\,. \tag{2.9.13}$$

La somme sur μ et ν est limitée aux paires d'orbitales ϕ_μ, ϕ_ν de la super-cellule qui ont une valeur non nulle au point considéré. En pratique l'intégrale (2.9.11) est réalisée sur un échantillonnage de points de la ZB. La finesse de la grille de points peut être contrôlée par un nombre entier qui divise les vecteurs translation du réseau réciproque en éléments plus petits. Ils fournissent un ensemble de points discrets pour l'analyse de Fourier.

2.9.4 Hamiltonien mono-électronique de Kohn–Sham

L'opérateur Hamiltonien de Kohn–Sham dans l'approximation du pseudo-potentiel non local s'écrit :

$$\widehat{H} = \widehat{T} + \sum_I V_I^{local}(\vec{r}) + \sum_I \widehat{V}_I^{KB} + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}). \tag{2.9.14}$$

$\widehat{T}$ est l'opérateur énergie cinétique $-\frac{1}{2}\nabla^2$, V_l^{local} et V_l^{KB} représentent respectivement les parties locale et non locale du pseudo-potentiel de l'atome indexé par I, V_H et V_{xc} sont les potentiels de Hartree et d'échange-corrélation.

L'Hamiltonien initial est transformé pour éliminer le comportement à longue portée du potentiel local V_I^{local}. Ce dernier est écranté par un potentiel V_I^{atome} crée par une densité électronique atomique n_I^{atome} construite sur les fonctions de base des états de valence occupés. L'atome neutre I ainsi écranté est représenté par le potentiel $V_I^{AN} = V_I^{local} + V_I^{atome}$.

V_I^{AN} possède la propriété d'être égale à zéro (Sankey et *al* [69]), au delà du rayon de coupure atomique r_I^c, défini comme étant le rayon de l'orbitale de base atomique de plus grande extension.

On introduit ensuite la différence $\delta n(\vec{r})$ entre la densité électronique auto cohérente

$n(\vec{r})$ et la somme des densités atomique $n^{atome} = \sum_I n_I^{atome}$ qui s'écrit :

$$\delta n(\vec{r}) = n(\vec{r}) - n(\vec{r})^{atome}\,. \tag{2.9.15}$$

En désignant par $\delta V^H(r)$ le potentiel électrostatique crée par $\delta n(\vec{r})$, l'Hamiltonien mono-électronique total se réécrit sous la forme suivante :

$$\widehat{H} = \widehat{T} + \sum_I \widehat{V}_I^{KB} + \sum_I V_I^{NA}(\vec{r}) + \delta V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})\,. \tag{2.9.16}$$

Les éléments de matrice des deux premiers termes comprennent uniquement des intégrales à deux centres. Les éléments de matrice cinétique s'obtiennent de la même façon que les éléments $S_{\nu,\mu}$. Les trois termes restants conduisent à des éléments de matrice de potentiel qui sont évaluées sur une grille de points dans l'espace réel.

2.9.5 Energie totale

L'énergie totale de Kohn-Sham (E^{KS}) s'exprime à partir des énergies propres de l'Hamiltonien mono-électronique de Kohn–Sham sous la forme :

$$\begin{aligned} E^{KS} &= E^{BS} - \frac{1}{2}\int V^H(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \\ &+ \int \left[\epsilon_{xc}(\vec{r}) - V_{xc}(\vec{r})\right] n(\vec{r})d\vec{r} + \sum_{I<J}\frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}\cdot \end{aligned} \tag{2.9.17}$$

Le terme E^{BS} est la somme des énergies de la structure de bande tel que

$$E^{BS} = \sum_{\vec{k}}\sum_i n_i \left\langle \psi(\vec{k},i)\middle| H(\vec{k})\middle|\psi(\vec{k},i)\right\rangle = \sum_{\vec{k}}\sum_{\mu\nu} H_{\mu,\nu}n_{\mu,\nu}\cdot \tag{2.9.18}$$

I et J sont les indices des atomes et $R_{IJ} = |\vec{R}_I - \vec{R}_J|$.

Z_I et Z_J représentent la charge des ions dépouillés de leurs électrons de valence. $\epsilon_{xc}(\vec{r})n(\vec{r})$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation. Les deux termes correctifs à l'énergie de bande décrits sous forme d'intégrale sont des fonctionnelles simples de la densité électronique $n(\vec{r})$. Le dernier terme tient compte des interactions à longue portée entre les ions. L'expression (2.9.17) est réarrangée pour effectuer de façon précise l'évaluation numérique en termes d'intégrales à deux centres et d'intégrales sur l'espace.

En premier lieu on se sert du pseudo-potentiel électrostatique local V_I^{local} pour déterminer la charge ionique répartie $n_I^{local}(\vec{r})$ selon la relation :

$$n_I^{local}(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi}\nabla^2 V_I^{local}(\vec{r})\,. \tag{2.9.19}$$

La contribution des interactions entre les ions se met alors sous la forme :

$$\sum_{I<J}\frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} = \frac{1}{2}\sum_{I,J} U_{IJ}^{local}(R_{IJ}) + \sum_{I<J}\delta U_{IJ}^{local}(R_{IJ}) - \sum_I U_I\,. \tag{2.9.20}$$

U_{IJ}^{local} est l'interaction électrostatique entre les charges ioniques réparties des atomes I et J telle que :

$$U_{IJ}^{local}(\vec{R}) = \int V_I^{local}(\vec{r}) n_J^{local}(\vec{r}-\vec{R})d\vec{r}. \tag{2.9.21}$$

U_I^{local} est la self-interaction d'une charge ionique pour compenser les élements $I = J$ présents dans la somme du premier membre de droite :

$$U_I^{local} = \frac{1}{2}\int V_I^{local}(r) n_I^{local}(r) 4\pi r^2 dr\,. \tag{2.9.22}$$

δU_{IJ}^{local} est un terme d'interaction à courte portée dont le rôle est de prendre en compte l'effet du recouvrement entre les charges ioniques lorsque les densités de coeur sont très étendues.

En second lieu, on détermine la densité $n_I^{AN} = n_I^{local} + n_I^{atome}$ qui produit le potentiel $V_I^{AN} = V_I^{local} + V_I^{atome}$. Ces deux grandeurs transforment l'énergie de Kohn–Sham en deux termes facilement calculables :

$$\begin{aligned} E^{KS} \;=\; & \sum_{\mu,\nu} n_{\mu,\nu}(T_{\mu,\nu} + V_{\mu,\nu}^{KB}) + \frac{1}{2}\sum_{IJ} U_{IJ}^{AN}(R_{IJ}) + \sum_{I<J}\delta U_{IJ}^{local}(R_{IJ}) - \sum_I U_I^{local} + \\ & + \int V^{AN}(\vec{r})\delta n(\vec{r})d\vec{r} + \int \delta V_H(\vec{r})\delta n(\vec{r})d\vec{r} + \int \epsilon_{xc}(\vec{r})\delta n(\vec{r})d\vec{r}, \end{aligned} \tag{2.9.23}$$

avec $V^{AN} = \sum_I V_I^{AN}$ et $\delta n = n - \sum_I n_I^{atome}$.

Les termes $T_{\mu,\nu}$, $V_{\mu,\nu}^{KB}$ et $U_{I,J}^{AN}$ sont des intégrales à deux centres qui s'obtiennent par la même procédure que les recouvrements $S_{\mu,\nu}$. Les trois intégrales sont calculées sur une grille de points de l'espace direct. L'erreur sur les intégrales est réduite à cause de la présence de ϵ_{xc} et δn qui varient faiblement dans l'espace. Par ailleurs toutes les intégrales

à deux centres utilisent le même code arithmétique comme c'est aussi le cas pour les intégrales d'espace.

2.9.6 Forces

L'énergie totale exprimée sous la forme (2.9.23) permet le calcul direct de la force après différentiation de l'énergie par rapport aux positions atomiques. L'opération de dérivation garantit que toutes les contributions qui concourent à la force, y compris la force de Pulay, sont automatiquement prises en compte. Les contributions à la force totale, telles qu'elles résultent de l'opération de dérivation des termes qui composent l'expression (2.9.23) sont énumérées ci-après. La contribution du premier terme est :

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \vec{R}_I}\sum_{\mu\nu}(T_{\mu,\nu}+V^{KB}_{\mu,\nu})n_{\mu,\nu} &= \sum_{\mu\nu}(T_{\mu,\nu}+V^{KB}_{\mu,\nu})\frac{\partial n_{\mu,\nu}}{\partial \vec{R}_I}+2\sum_{\mu}\sum_{\nu\epsilon I}\frac{dT_{\mu,\nu}}{d\vec{R}_{\mu\nu}}+\\ &+ 2\sum_{\mu}\sum_{\nu\epsilon I}\sum_{\alpha}S_{\mu,\alpha}v^{KB}_{\alpha}\frac{dS_{\alpha,\nu}}{d\vec{R}_{\alpha\nu}}n_{\nu,\mu}-\\ &- 2\sum_{\mu\nu}\sum_{\alpha\epsilon I}S_{\mu,\alpha}v^{KB}_{\alpha}\frac{dS_{\alpha,\nu}}{d\vec{R}_{\alpha\nu}}n_{\nu,\mu}\,. \end{aligned} \tag{2.9.24}$$

α représente les indices des projecteurs de KB ; $\in I$ indique l'appartenance des indices μ, ν et α à l'atome I ; $\vec{R}_{\mu\nu}=\vec{R}_{I\mu}-\vec{R}_{I\nu}$, où $\vec{R}_{I\mu}$ est la position de l'atome I_μ.

Les termes qui contiennent $\frac{\delta n_{\mu,\nu}}{\delta \vec{R}_I}$ demandent un traitement spécial dans l'appendice A de la référence [64]. En effet le déplacement des atomes modifie la base atomique initiale ainsi que la fonction Ψ_i des états occupés. Les autres dérivées s'obtiennent par dérivation courante de l'expression (2.9.10) dans laquelle l'exponentielle a été développée en harmoniques sphériques.

Le deuxième et le troisième termes de (2.9.23) sont des sommes de potentiels d'interaction binaire dont la contribution à la force est calculée à partir de leur interpolation radiale.

Le quatrième terme est une constante qui ne dépend pas des positions atomiques. La cinquième contribution à la force est :

$$\frac{\partial}{\partial \vec{R}_I}\int V^{AN}(\vec{r})\delta n(\vec{r})d\vec{r}=-\int \nabla V_I^{AN}(\vec{r})\delta n(\vec{r})d\vec{r}+\int V^{AN}(\vec{r})\frac{\partial \delta n(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I}d\vec{r}, \tag{2.9.25}$$

où $\frac{\partial V_I^{AN}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I}=-\nabla V_I^{AN}(\vec{r}-\vec{R}_I)$.

Le sixième terme est la self-énergie électrostatique de la distribution de la charge $\delta n(\vec{r})$:

$$\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial \vec{R}_I}\int \delta V^H(\vec{r})\delta n(\vec{r})d\vec{r} = \int \delta V^H(\vec{r})\frac{\partial \delta n(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I}d\vec{r}. \tag{2.9.26}$$

En tenant compte que $\frac{d(n\epsilon_{xc})}{dn} = V_{xc}$ on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial \vec{R}_I}\int \epsilon_{xc}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} = \int V_{xc}(\vec{r})\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I}d\vec{r}. \tag{2.9.27}$$

En utilisant l'equation (2.9.13) et en tenant compte que pour $\nu \in I$, $\frac{\partial \phi_\nu}{\partial \vec{R}_I} = -\nabla\phi_\nu$, les densités atomiques s'écrivent :

$$\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} = \mathrm{Re}\sum_{\mu\nu}\frac{\partial n_{\nu,\mu}}{\partial \vec{R}_I}\phi^*_\mu(\vec{r})\phi_\nu(\vec{r}) - 2\mathrm{Re}\sum_\nu\sum_{\nu\epsilon I} n_{\nu,\mu}\phi^*_\mu(\vec{r})\nabla\phi_\nu(\vec{r}), \tag{2.9.28}$$

$$\frac{\partial n^{atom}(\vec{r})}{\partial R_I} = -2\mathrm{Re}\sum_{\mu\epsilon I} n^{atom}_{\mu,\mu}\phi^*_\mu(\vec{r})\nabla\phi_\mu(\vec{r})\,. \tag{2.9.29}$$

Concrètement on utilise le concept de phonon gelé en déplaçant un à un chaque atome K d'une cellule, les autres étant considérés comme fixés. En effectuant la dérivation de l'énergie totale par rapport aux coordonnées de l'atome l maintenu à ses positions d'équilibre on obtient la force $\vec{F_l}(\vec{R}+\vec{d_K})$ subie par l'atome l lorsqu'on a déplaçé l'atome K de $\vec{d_K}$.

Afin de réduire les imprécisions numériques on prend en compte les déplacements dans le sens positif et négatif par rapport aux coordonnées cartésiennes et on exprime les constantes de force sous une forme symétrisée en précisant les directions de déplacement. En ne considérant que les atomes de la super-cellule, la constante de force s'écrit :

$$\begin{aligned}\phi_{likj} = &- \frac{1}{2}\left[\frac{F^l_i(\{R\}+d^k_j) - F^l_i(\{R\}-d^k_j)}{2d^k_j}\right] \\ &- \frac{1}{2}\left[\frac{F^k_j(\{R\}+d^l_i) - F^k_j(\{R\}-d^l_i)}{2d^l_i}\right].\end{aligned} \tag{2.9.30}$$

Lorsque toutes les constantes de force ont été calculées, les fréquences ω des phonons au centre de la ZB ainsi que les vecteurs propres sont fournis par la solution de l'équation dynamique (1.2.12).

2.10 Conclusion générale du chapitre 2

Bien que les constantes de force soient obtenues à partir d'un calcul *ab initio*, les propriétés vibrationnelles sont toujours obtenues par la résolution de la matrice dynamique classique. Celle-ci est construite soit avec les constantes de force calculées dans l'espace direct comme dans la méthode des petits déplacements, soit avec des constantes de force exprimées directement dans l'espace réciproque comme dans la réponse linéaire. Le choix de la méthode dépend en premier lieu de la finalité recherchée. Si la priorité est donnée à la connaissance des constantes de force, la méthode des petits déplacements convient mieux dans le cas d'un alliage aléatoire semi-conducteur que la réponse linéaire. La réponse linéaire est intéressante pour obtenir dans une même exploitation numérique toutes les grandeurs physiques qui en dépendent. Les deux méthodes conduisant au calcul du spectre de phonons nous utilisons dans notre travail indifféremment l'une ou l'autre méthode selon le problème à traiter.

Chapitre 3

Calculs *ab initio* de la dynamique de réseau dans des semi-conducteurs mixtes

3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous examinons les propriétés vibrationnelles des alliages semi-conducteurs binaires et ternaires en utilisant deux approches différentes, *ab initio* toutes les deux, basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et sur l'emploi de pseudo-potentiels. La finalité est d'apporter des réponses aux problématiques suscitées par les alliages quant à l'interprétation de leurs spectres. Avant de préciser notre apport dans l'étude de (Be, Zn)Se et d'entamer l'étude de Zn(Se, Te), notre souci est d'acquérir la maîtrise des codes *ab initio* PWscf et SIESTA.

Ainsi dans la section 3.2 nous effectuons l'ajustement des paramètres du code PWscf sur les matériaux binaires ZnSe, ZnTe et BeSe pour lesquels de nombreux résultats expérimentaux et théoriques sont disponibles.

Les performances respectives des codes PWscf et SIESTA sont confrontées dans la section 3.3 sur les alliages (Zn, Be)Se à 25%, 75% et dans la limite diluée à un et deux atomes de Be.

La première application décrite dans la section 3.4 est consacrée à la confirmation par le calcul du comportement bimodal de la liaison la plus courte de l'alliage (Se, Te)Be et au calcul du paramètre Δ du modèle de percolation dans la limite diluée Se.

La seconde application présentée dans la section 3.5 est l'étude des propriétés structurales et vibrationnelles de l'alliage (Se,Te)Zn en utilisant des super-cellules optimisées par rapport au désordre.

3.2 Propriétés vibrationnelles des matériaux parents ZnSe, ZnTe et BeSe

Cette première partie reprend le calcul des propriétés vibrationnelles des composés binaires ZnSe, ZnTe et BeSe de structure zinc-blende (figure 3.2.1) par le code PWscf [37]. L'objectif est d'optimiser les paramètres de convergence du code afin de pouvoir l'employer avec fiabilité dans l'étude des composés mixtes. Parmi les ingrédients qui influencent la précision du résultat figurent le pseudo-potentiel, l'énergie de coupure des fonctions de base et l'échantillonnage de la zone de Brillouin.

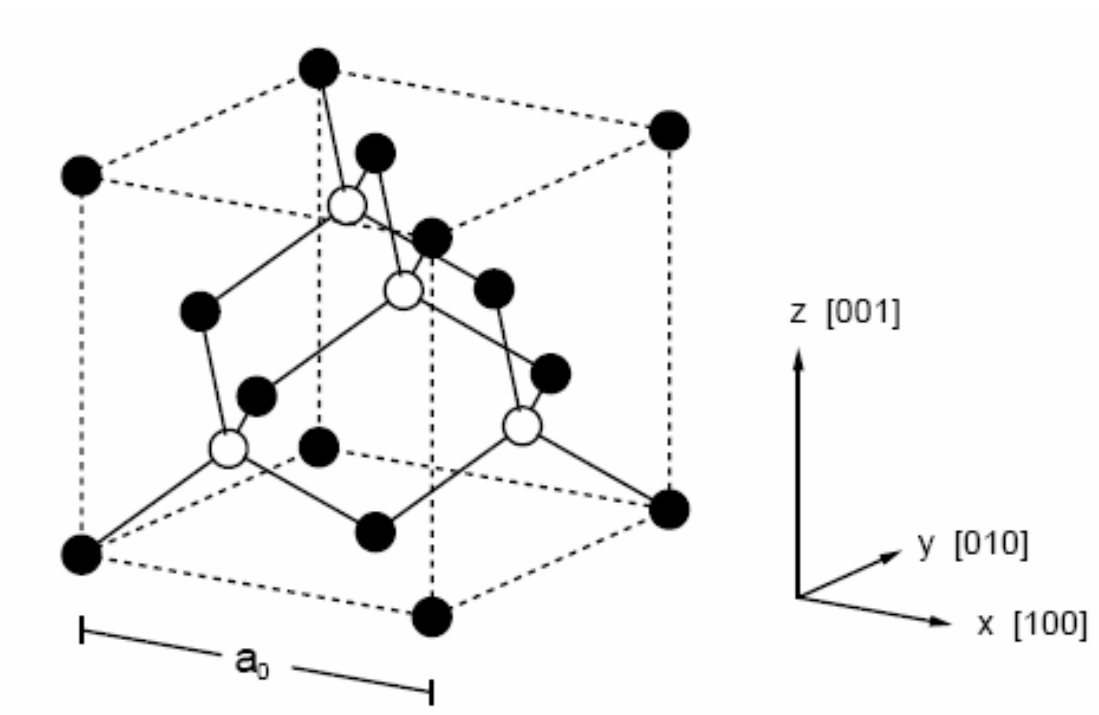


FIG. 3.2.1 – Structure cristalline zinc-blende (figure extraite de la référence [70]).

3.2.1 Méthode PWscf

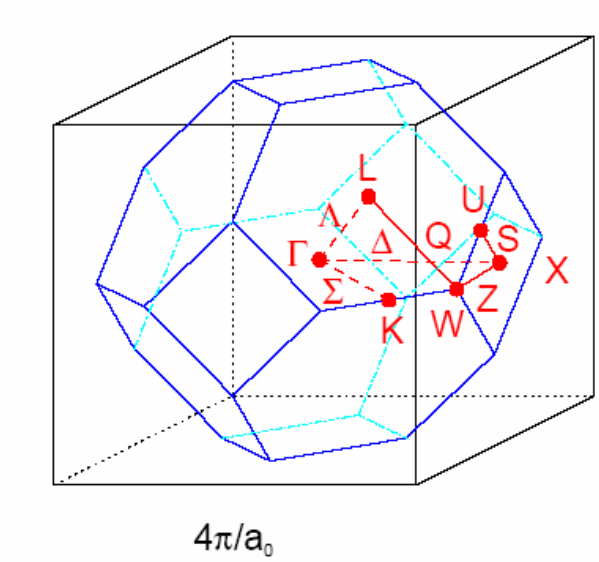
Les propriétés vibrationnelles sont déterminées à partir d'une cellule unité à deux atomes appartenant au réseau cubique à faces centrées dont la zone de Brillouin dans l'espace réciproque est représentée sur la figure (3.2.2). Les calculs de la partie électronique ont été réalisés dans l'approximation LDA. L'interaction entre les électrons de valence et les ions est décrite par un pseudo-potentiel à norme conservée proposé par Hamann *et al* [51].Ces pseudo-potentiels sont inclus dans le code où ils ont été construits par des calculs non relativistes exceptés pour le Te et Se. Le terme d'échange-corrélation est calculé avec la paramétrisation effectuée par Perdew et Zunger [42].

L'optimisation de la procédure de calcul utilise comme critère la recherche du minimum de l'énergie électronique totale. Le minimum est atteint en deux temps. Nous avons commencé par fixer la grille de la zone de Brillouin avec laquelle nous avons procédé à un calcul d'énergie pour différentes valeurs croissantes de l'énergie de coupure (cutoff). Nous avons observé que l'énergie totale minimale s'est stabilisée à partir de l'énergie de coupure égale à 40 Ry qui correspond à un développement de 963, 1314 et 1607 termes d'ondes planes pour BeSe, ZnSe et ZnTe. Cette valeur à été retenue pour déterminer l'échantillonnage de la zone de Brillouin en recherchant un nouveau minimum de l'énergie électronique en fonction du nombre de points k. Ce minimum a été atteint avec un échantillonnage $4 \times 4 \times 4$. Les échantillonnages successifs ont été réalisés par la méthode de Monkhorst et Pack [50]. Le code PWscf calcule les matrices dynamiques selon la méthode décrite par Baroni *et al* [37] en des points k de la zone de Brillouin. Avec un échantillonnage 4×4×4 on obtient 8 points k pour la partie irréductible de la zone de Brillouin. Les courbes de dispersion de phonons avec leur densité sont obtenues à partir des constantes de force calculées par transformée de Fourier inverse [37].

3.2.2 Méthode SIESTA

Les propriétés dynamiques sont déterminées à partir des constantes de force calculées directement dans le code SIESTA selon la procédure décrite dans la section 2.9.6. Le code utilise des pseudo-potentiels à norme–conservée construits selon le schéma de Troullier–Martins [71]. Les configurations de valence des atomes Be, Se et Zn sont les suivantes : Be $2s^2$ (2.0) ; Se $3d^{10}$ (1.2) $4s^2$ (1.9) $4p^4$ (2.00) ; Zn $3d^{10}$ (1.09) $4s^2$ (2.28). Pour chaque canal

l, le nombre entre parenthèse représente le rayon du coupure r_c^l (rayon pseudoisation) en unités de Bohr. Toutes les fonctions de base sont des orbitales double-ζ avec polarisation pour les trois éléments (Be $2s$, Zn $3d4s$, Se $3d4s4p$) avec en plus une orbitale DZ avec polarisation. Les fonctions de base de SIESTA sont strictement confinées à l'aide d'un paramètre de décalage en énergie (Energy Shift). Ce paramètre valant 20 mRy contrôle le confinement et permet de fixer la limite entre une orbitale confinée et non confinée. Un autre paramètre important pour la précision sur l'énergie totale et notamment sur les forces est l'énergie de coupure de la grille (Mesh Cutoff). Cette énergie de coupure contrôle la finesse de la digitalisation de la densité de charge dans la cellule unité pour permettre la résolution de l'équation de Poisson par transformée de Fourier. La valeur de cette énergie, arrêtée à 250 Ry s'est avérée être suffisante et correspond à une grille d'un pas de 0.1 Å dans les trois dimensions de la cellule unité.



$$\Gamma = \frac{2\pi}{a_0}[0,0,0] \qquad U = \frac{2\pi}{a_0}[1,\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4}]$$
$$X = \frac{2\pi}{a_0}[1,0,0] \qquad W = \frac{2\pi}{a_0}[1,\tfrac{1}{2},0]$$
$$L = \frac{2\pi}{a_0}[\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}] \qquad K = \frac{2\pi}{a_0}[\tfrac{3}{4},\tfrac{3}{4},0]$$
$$\Delta = \frac{2\pi}{a_0}[\xi,0,0], \qquad 0 \le \xi \le 1$$
$$\Lambda = \frac{2\pi}{a_0}[\xi,\xi,\xi], \qquad 0 \le \xi \le \tfrac{1}{2}$$
$$\Sigma = \frac{2\pi}{a_0}[\xi,\xi,0], \qquad 0 \le \xi \le \tfrac{3}{4}$$
$$Z = \frac{2\pi}{a_0}[1,\xi,0], \qquad 0 \le \xi \le \tfrac{1}{2}$$
$$Q = \frac{2\pi}{a_0}[1-\xi,\tfrac{1}{2},\xi], \qquad 0 \le \xi \le \tfrac{1}{2}$$
$$S = \frac{2\pi}{a_0}[1,\xi,\xi], \qquad 0 \le \xi \le \tfrac{1}{4}$$

FIG. 3.2.2 – Première zone de Brillouin de la structure zinc-blende. Les directions de haute symétrie figurant sur le schéma sont indiquées à droite (figure extraite de la référence [70]).

3.2.3 Courbes de dispersion de phonons et densité d'états

Les propriétés vibrationnelles des composés binaires sont calculées dans les mêmes conditions pour les trois composés ZnSe, ZnTe, et BeSe. Les courbes de dispersion de phonons dans les directions de haute symétrie ainsi que les densités d'états sont représentées sur les figures (3.2.3), (3.2.4) et (3.2.5). Pour apprécier la qualité de nos résultats

nous reportons dans le tableau (3.1) les valeurs de différentes grandeurs physiques calculées. Par rapport à l'expérience les constantes de réseau sont sous-estimées ce qui est bien connu lorsqu'on utilise l'approximation LDA (local density approximation). Le module de compressibilité est en bon accord avec les donnée mesurées sauf pour BeSe. Les constantes diélectriques de même que les modes transverses optiques sont très proches des valeurs expérimentales. La comparaison entre nos fréquences théoriques et celles de la littérature montre que pour ZnTe nos résultats calculés sont proches de l'expérience et nettement améliorés par rapport aux résultats théoriques antérieurs [72–74].

3.2.4 Conclusion de la section 3.2

Nous avons fait varier les paramètres techniques tels que la dimension de la base et l'échantillonnage de la zone de Brillouin pour obtenir une énergie électronique minimale stable. La variation va dans le sens de l'extension de la base et de l'augmentation des points k de la zone de Brillouin. Nous avons pu vérifier que l'approche PWscf produit des résultats équivalents à ceux du code SIESTA [64] pour a_0 et ω_{TO}.

Dans ces calculs nous avons utilisé l'approximation LDA. Nos résultats théoriques

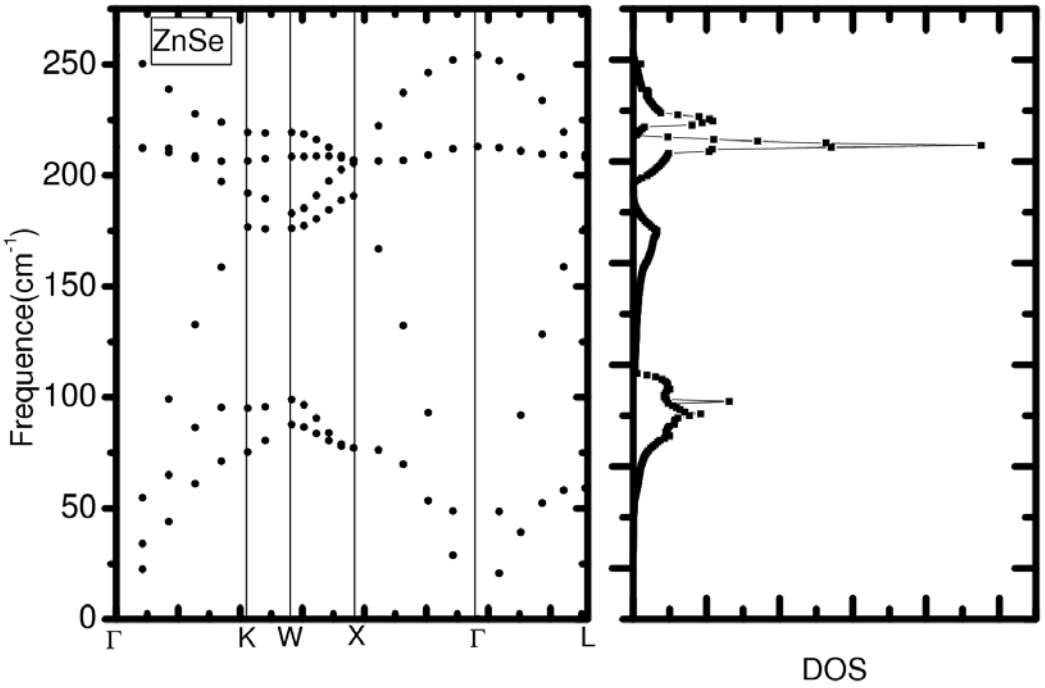


FIG. 3.2.3 – ZnSe : courbes de dispersion de phonons dans les directions de haute symétrie et densité d'états calculées avec la méthode PWscf.

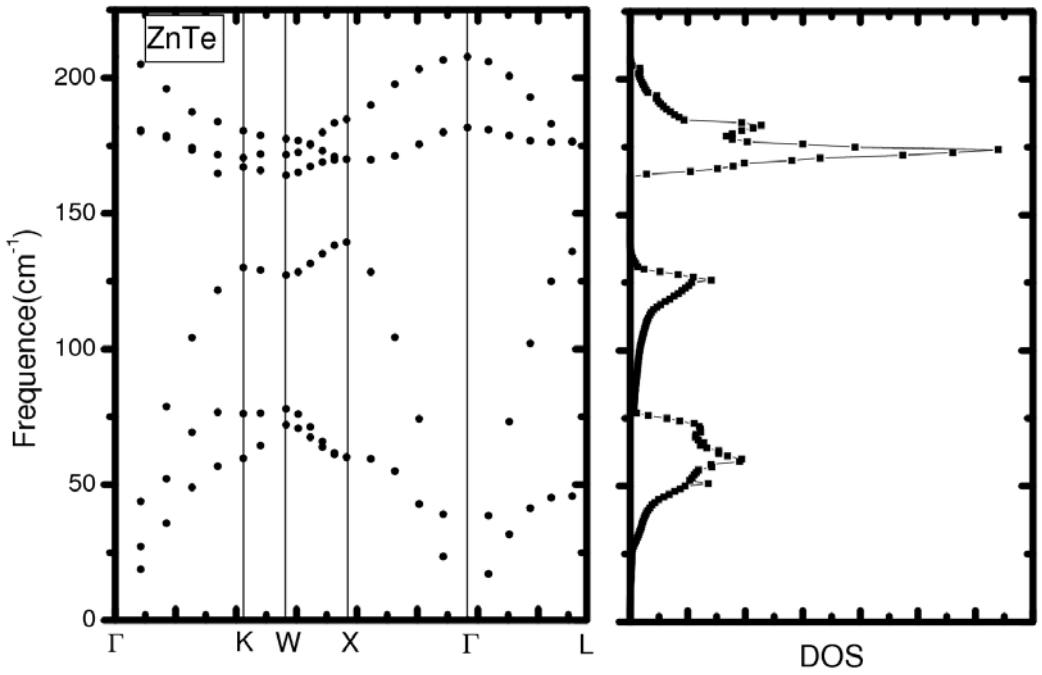


FIG. 3.2.4 – ZnTe : courbes de dispersion de phonons dans les directions de haute symétrie et densité d'états calculées avec la méthode PWscf.

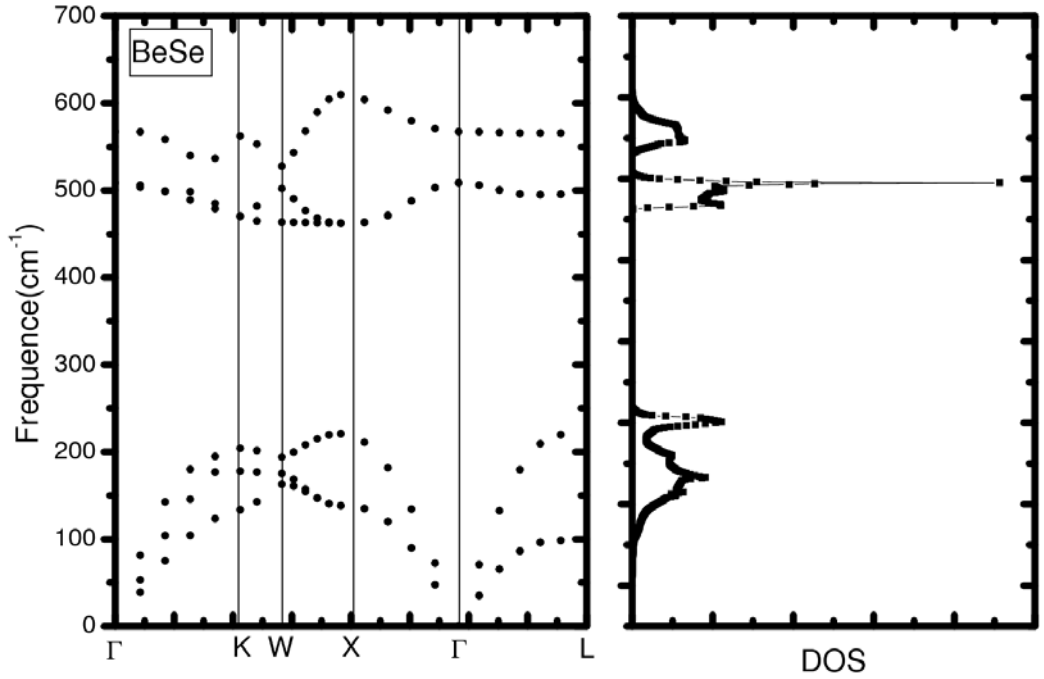


FIG. 3.2.5 – BeSe : courbes de dispersion de phonons dans les directions de haute symétrie et densité d'états calculées avec la méthode PWscf.

TAB. 3.1 – Comparaisons entre les méthodes premiers principes et les expériences pour le paramètre de réseau a_0, le module de compressibilité B, la constante diélectrique ϵ_∞, la charge effective Z^* et le mode transverse optique ω_{TO} au centre de la zone.

Matériaux	Reférence	$a_0(u.a)$	$B(Kbar)$	ϵ_∞	Z^*	$\omega_{TO}(cm^{-1})$
ZnSe	Présent	10.68	651	6.20	2.00	225
	Expt	10.72^a	625^a	6.30^b	2.03^c	212^d
	Théorie	10.56^i	758^i	5.90^e	1.78^e	203^i
ZnTe	Présent	11.46	523	7	1.98	181
	Expt	11.50^a	509^a	7.3^b	2.00^c	177^d
	Théorie	10.46^e	713^e	7.7^e	1.54^e	228^e
BeSe	Présent	9.66	852	6.16	1.44	502
	Expt	9.70^g	920^g			501^h
	Théorie	9.52^i	912^i	6.09^j	1.78^i	501^i

^{a}Réf. [75], ^{b}Réf. [76], ^{c}Réf. [77], ^{d}Réf. [78], ^{e}Réf. [74], ^{g}Réf. [79], ^{h}Réf. [80], ^{i}Réf. [81], ^{j}Réf. [82].

satisfaisants par rapport à l'expérience et de qualité équivalente aux autres méthodes *ab initio* valident les pseudo-potentiels des atomes en particulier celui du tellure. L'étude sur ces composés binaires a permis de fixer les conditions d'exploitations du code PWscf, conditions qui seront reprises pour les alliages semi-conducteurs.

3.3 Traitement des alliages (Zn, Be)Se

Le but de cette troisième partie est de comparer les performances des deux codes *ab initio* PWscf et SIESTA lorsqu'ils sont employés pour étudier les propriétés vibrationnelles des alliages semi-conducteurs. Le point commun entre les deux codes est leur référence à la théorie de la fonctionnelle de la densité, le recours à des pseudo-potentiels et la description de l'alliage par des super-cellules de taille en adéquation avec les possibilités des moyens informatiques dont nous disposons. A une composition intermédiaire nous négligeons la statistique et nous considérons une cellule qui correspond à un tirage aléatoire. La limité diluée est représentée par une cellule comprenant un motif simple à une impureté ou une paire d'impureté premiers voisins.

3.3.1 Méthode de calcul

Par rapport au traitement des corps purs de la partie précédente, et indépendamment du code utilisé, la situation a changé sur deux points.

La description de l'alliage est assurée par le choix d'une super-cellule construite soit de façon artisanale (un tirage), soit selon un modèle structural comprenant un critère prédéfini dont l'objectif est de simuler au mieux le désordre statistique. Un compromis est à trouver entre le nombre d'atomes de la super-cellule et les possibilités de calcul en termes de durée et la taille de la mémoire nécessaire au calcul. La super-cellule généralement ne possède aucun élément de symétrie et sa zone de Brillouin dans l'espace réciproque occupe un volume réduit par rapport à celui des corps purs.

Le deuxième point est la convergence des résultats vers des valeurs stables. Celle-ci dépend de l'échantillonnage de la zone de Brillouin elle-même liée intrinsèquement à la taille de la cellule. Une grandeur particulièrement sensible est le calcul des forces sur les atomes qui interviennent dans la dynamique moléculaire. La précision du calcul dépend surtout de la densité des points k. Pour générer les points k, la zone de Brillouin est quadrillée en divisant ses dimensions en $n \times n \times n$ parties. Pour une très grande super-cellule on peut obtenir des résultats satisfaisants avec un seul point Γ du centre de zone. Une procédure automatique de quadrillage de la zone de Brillouin valable pour n'importe quelle structure a été proposée par Monkhorst et Pack [83]. Elle est incluse dans les deux codes. Les deux codes sont appliqués sur les mêmes super-cellules avec un même échantillonnage de la zone de Brillouin.

3.3.2 Comparaison des spectres de phonons

Les spectres de phonons et leur densité d'états sont calculés au centre de la zone de Brillouin pour différentes super-cellules dont le rôle est la simple comparaison des résultats. La grandeur intéressante facilement comparable est la densité d'états. Les fréquences ω des phonons au centre de la zone ainsi que les vecteurs propres A_{kj} sont fournis par la solution de l'équation dynamique déduite de (1.2.12) :

$$\sum_{k,j} \left[\omega^2 \delta_{lk} \delta_{ij} - \frac{\phi_{li,kj}}{\sqrt{M_l M_k}} \right] A_{kj} = 0, \tag{3.3.1}$$

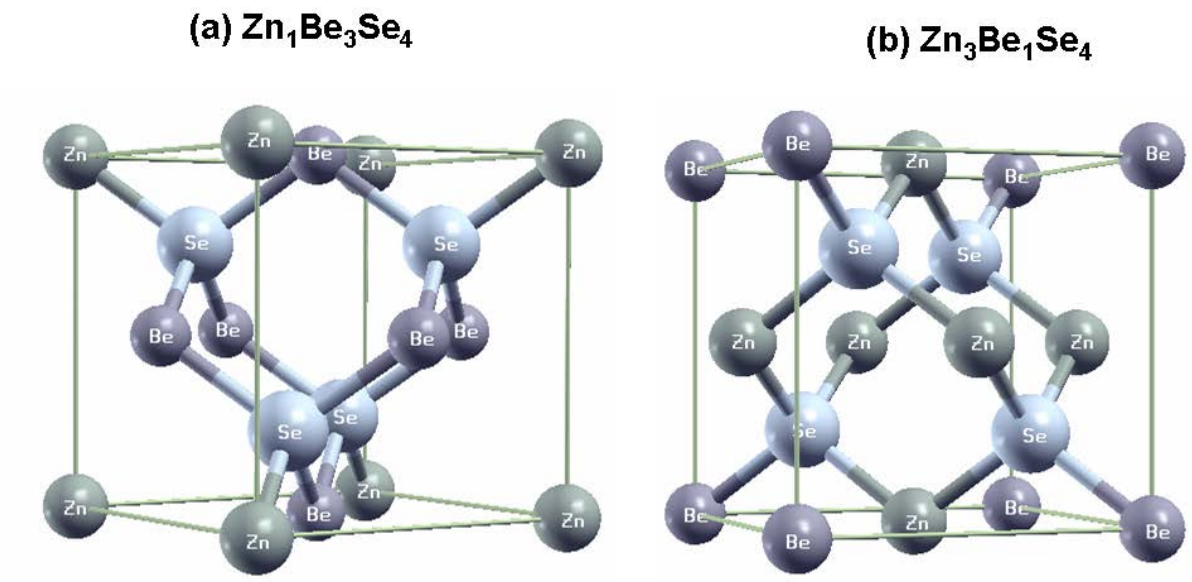


FIG. 3.3.1 – Super-cellules à 8 atomes pour les alliages $Zn_3Be_1Se_4$ et$Zn_1Be_3Se_4$.

où le facteur $\sqrt{M_k}$ est incorporé dans A_{kj}. Les densités d'états partielles de phonons associées à une sélection d'atomes l ont été calculées par la relation :

$$\eta_{\{l\}}(\omega, q) = \sum_i \delta(\omega - \omega_i) |\sum_l A_l(\omega_i) \exp(iq.R_l)|^2, \tag{3.3.2}$$

où $\{l\}$ représente les contributions d'un ensemble d'atomes l. Les ω_i sont les fréquences de vibration des atomes choisis de la super-cellule. Les $A_l(\omega_i)$ représentent les composantes du vecteur propre associé à la fréquence ω_i. En pratique, la fonction de Dirac est remplacée par une fonction de Lorentz de largeur 10 cm^{-1} qui reproduit la largeur naturelle de la raie auquel le modèle est confronté.

Le premier test a été effectué sur des alliages (Zn, Be)Se à 25% et 75% décrits par des super-cellules à 8 atomes représentées sur la figure (3.3.1). Pour le calcul de la structure électronique un quadrillage 4×4×4 de la zone de Brillouin a été utilisé. Les densités d'états au centre de zone obtenues par les deux codes sont présentées dans la figure (3.3.2).

Le second test est dédié au calcul du spectre de ZnSe en présence respectivement d'une et deux impuretés de Be. Ces deux situations sont décrites par une super-cellule à 64 atomes représentée sur la figure (3.3.3). Les super-cellules étant nettement plus grande que les précédentes, un quadrillage 2×2×2 de la zone de Brillouin est suffisant. Les densités d'états au centre de la zone sont reproduites sur la figure (3.3.4).

L'objectif de notre étude étant la comparaison des spectres fournis par les deux codes

PWscf et SIESTA, sans entrer dans le détail de leur interprétation, nous indiquons simplement l'origine des structures observées dans les spectres. Les structures correspondent aux modes TO des deux composés parents. Elles sont largement séparées en fréquence à cause de la forte différence de masse et de la grande rigidité de la liaison Be-Se comparée à celle de la liaison Zn−Se. Ainsi l'intervalle compris entre 200 cm^{-1} et 300 cm^{-1} est attribué aux fréquences de vibration des liaisons Zn−Se et les fréquences au-delà de 400 cm^{-1} aux liaisons Be−Se. L'analyse comparative de l'ensemble des figures (3.3.2, 3.3.4) montre la présence des mêmes structures et une parfaite similitude entre les deux spectres théoriques. L'accord est très acceptable à part un faible décalage de 10 cm^{-1} des modes Be−Se.

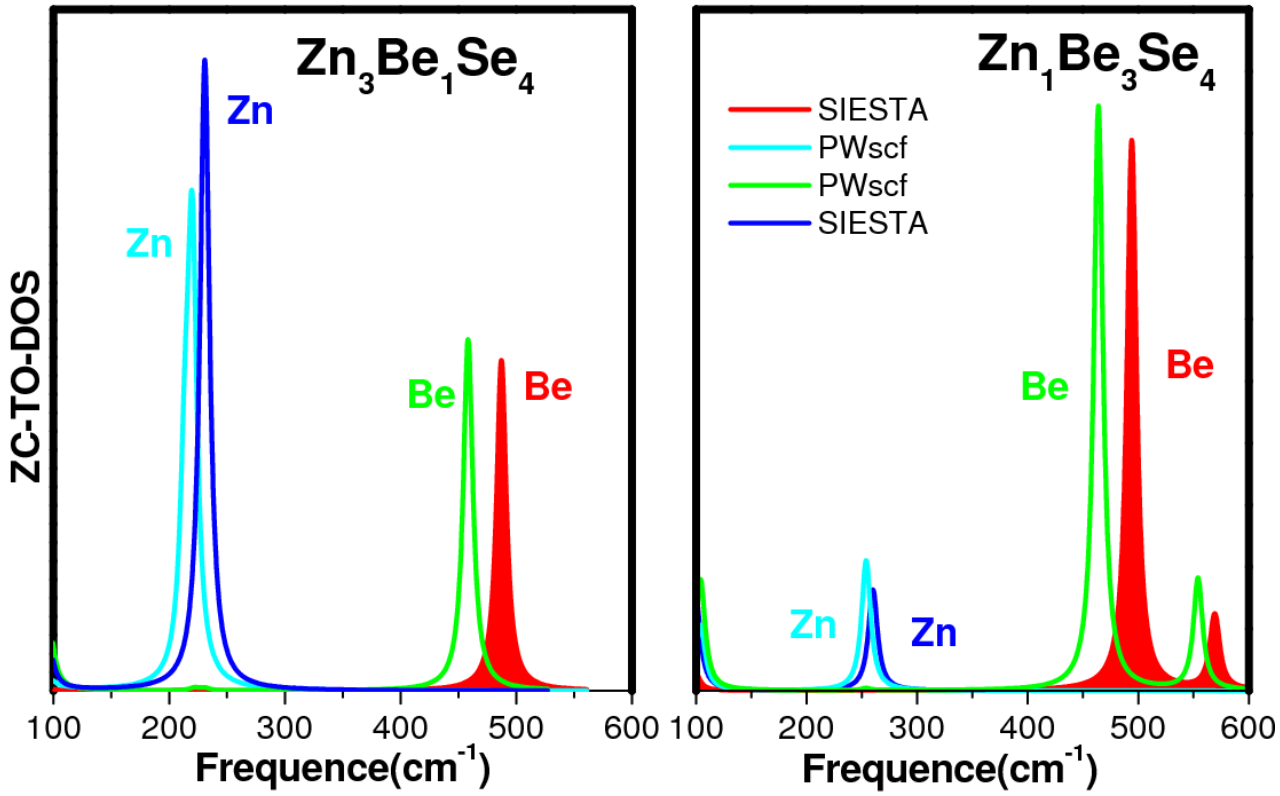


FIG. 3.3.2 – Densités d'états des alliages (Zn,Be)Se, calculées au centre de zone avec les codes PWscf et SIESTA.

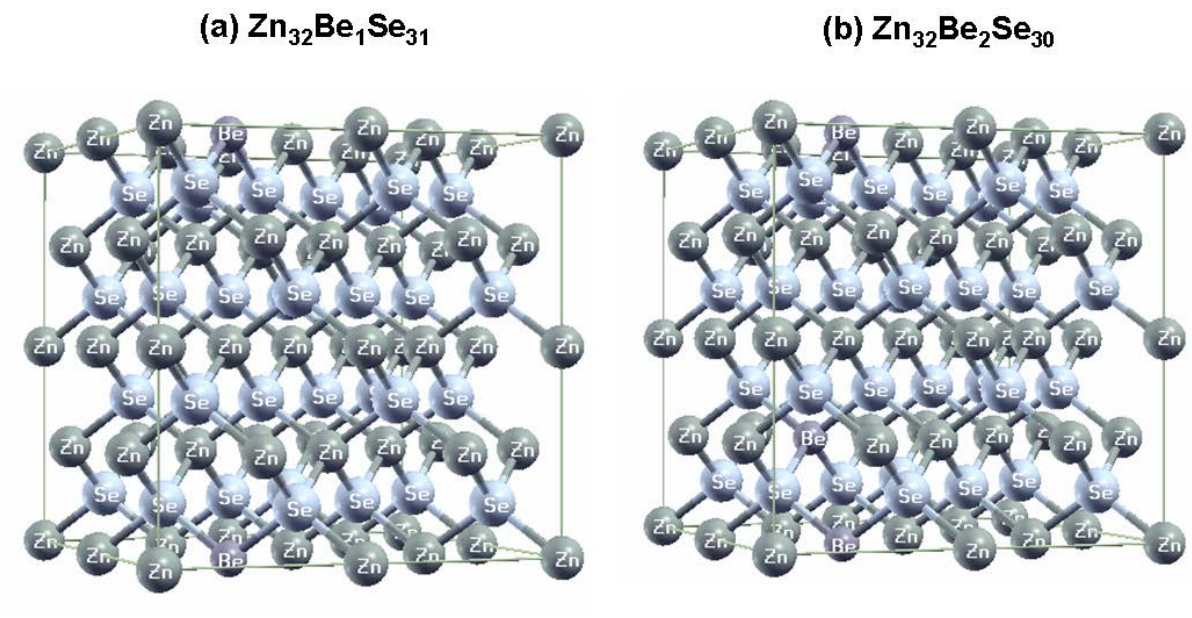


FIG. 3.3.3 – Super-cellule à 64 atomes pour les alliages $Zn_{31}Be_1Se_{32}$ et $Zn_{30}Be_2Se_{32}$.

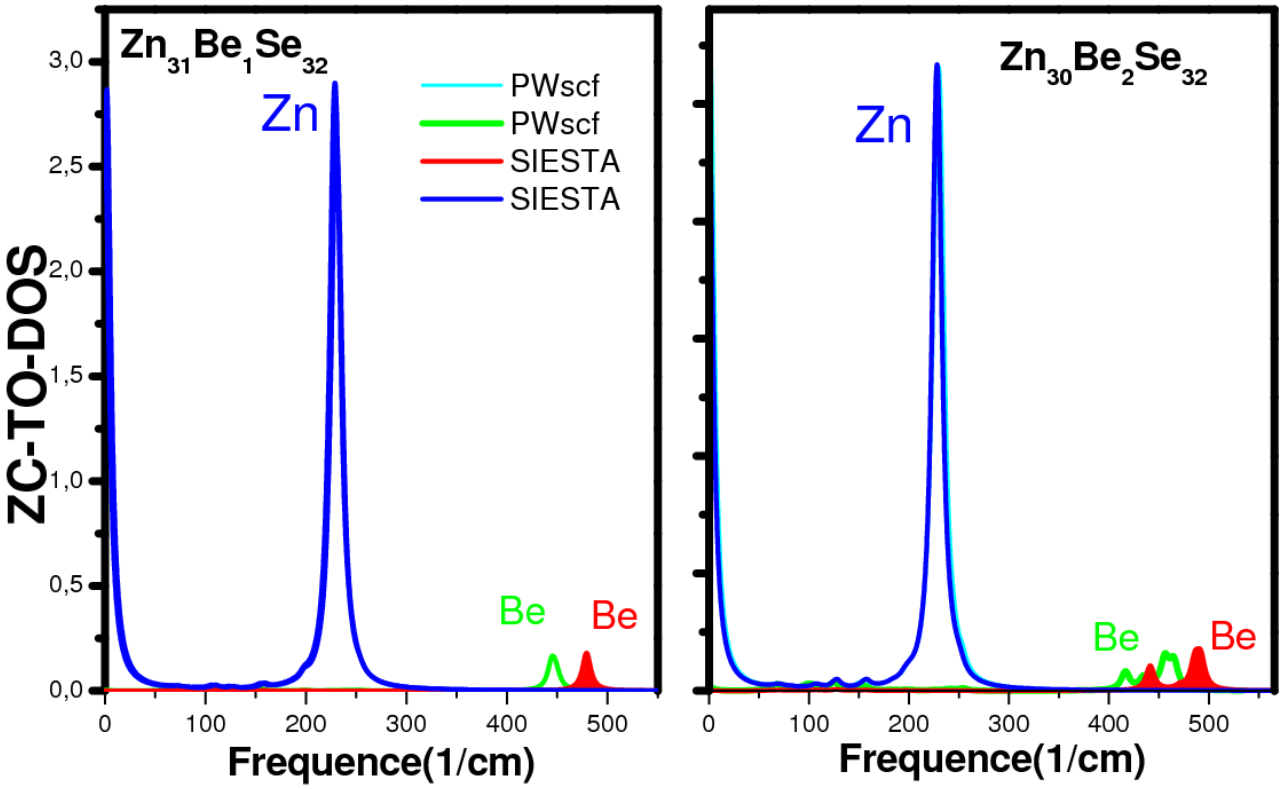


FIG. 3.3.4 – Densités d'états des alliages (Zn,Be)Se, calculées au centre de zone avec les codes PWscf et SIESTA.

3.3.3 Conclusion de la section 3.3

Les deux méthodes donnent des spectres pratiquement similaires tant au niveau des fréquences que de l'intensité des structures. Le décalage en fréquence observé systématiquement pour les liaisons Be-Se n'a aucune incidence sur l'interprétation du spectre. Une des causes possibles du déplacement vers le rouge pour le code PWscf est à mettre au compte du pseudo-potentiel du béryllium. Ce dernier n'est pas rigoureusement le même lorsqu'il est généré par le code SIESTA ou par le code PWscf. La différence résulte de sa construction qui correspond au pseudo-potentiel à norme conservée de Haman *et al* [51] avec une correction non linéaire de coeur pour le code PWscf alors que dans le code SIESTA il correspond au pseudo-potentiel à norme conservée de Troullier et Martins [71]. Une seconde cause qui peut affecter le résultat est le choix de la base employée : orbitales atomiques localisées pour SIESTA et ondes planes pour PWscf. Une indication qui conforte notre explication en terme de pseudo-potentiel provient de l'exemple du tellure. Le spectre de phonons de ZnTe est bien décrit par PWscf comme cela a été vérifié dans la partie précédente (3.2.2) alors qu'avec le code SIESTA la concordance avec l'expérience n'est pas réalisable.

La différence entre les deux codes se manifeste lorsque l'on considère le temps de calcul et l'éventail des grandeurs calculables. Le code PWscf est beaucoup plus rapide pour fournir le spectre de phonons et la densité d'états au centre de la zone : cinq jours pour PWscf contre un mois pour SIESTA sur un noeud dont les caractéristiques sont : PC Xéon 5300, 4 Go de mémoire RAM pour une super-cellule contenant 64 atomes.

L'avantage du code PWscf résulte de l'évaluation directe de la matrice dynamique sans devoir connaître les constantes de force et de la possibilité d'avoir accès à toutes les grandeurs qui dépendent de la réponse linéaire.

Le code SIESTA est beaucoup plus gourmand en temps d'exploitation car il détermine directement les constantes de force. La technique est de déplacer un atome de la super-cellule dans les directions $\pm\Delta x$, $\pm\Delta y$ et $\pm\Delta z$ puis de calculer les forces sur tous les atomes de la super-cellule. Pour avoir la totalité des constantes de force, cette opération est reconduite sur chacun des atomes de la super-cellule. Par rapport au code PWscf qui fournit les constantes de force par transformée de Fourier inverse, le code SIESTA se démarque en calculant cette grandeur de façon plus précise à partir d'une expression analytique dans l'espace direct.

3.4 Contribution à la validation du modèle de percolation

L'objectif de notre intervention est d'apporter une confirmation *ab initio* à l'interprétation du spectre de phonons des alliages Zn(Te, Se) formulée dans le cadre du modèle de percolation phénoménologique développé par Pagés *et al* [84]. Afin de conforter les conclusions dérivées de ce modèle, nous avons fourni la densité d'états des modes TO au centre de la zone de Brillouin obtenue par un calcul numérique indépendent. Ce résultat peut être comparé directement au signal Raman en terme de fréquences mais non en intensité. Une seconde contribution consiste à estimer les paramètres d'entrée ω_{imp} et Δ du modèle de percolation semi-empirique d'après un protocole *ab initio* simple opérant dans la limite diluée.

3.4.1 Rappel du modèle de percolation phénoménologique

On combine deux matériaux parents AB et AC pour former un alliage $AB_{1-x}C_x$ à toutes les compositions x. Dans le modèle de percolation, le cristal est considéré comme un composite mixte où coexistent région désordonnées, l'une de type AB ou riche en B et l'autre de type AC ou riche en C , toutes les deux résultant de fluctuations naturelles dans la composition de l'alliage à l'échelle locale.

Chaque région possède deux régimes :

Un régime dit de type fractal, correspond à la région minoritaire, organisé spatialement sous la forme d'une dispersion d'amas finis de tailles diverses. La théorie de la percolation de site (Stauffer [85]) indique qu'en première approximation, la structure interne des amas finis est quasi invariante. Il s'ensuit que les fréquences des modes de vibration des liaisons A−B et A−C provenant de cette région sont stables et indépendantes de la composition de l'alliage.

Un régime dit normal, lorsque les amas finis ont coalescé en un amas infini arborescent. La théorie de la percolation de site (Stauffer [85]) indique dans ce cas que la structure interne de ce continuum devient très rapidement dépendante de la composition de l'alliage. O. Pagès a proposé de décrire ce continuum dans le cadre d'une approche MREI-VCA renormalisée sous la forme d'un sous-alliage mésoscopique à composition linéairement variable entre 0 et 1 sur son domaine d'existence. Les systèmes parents sont, d'une part,

le matériau pur associé (AB pour le continuum de type AB) et d'autre part, l'amas de percolation originel résultant de la première coalescence des amas finis, ainsi ramené à un pseudo-binaire. Les deux régimes sont séparés par le seuil de percolation qui correspond à la formation d'une chaîne continue d'une même liaison à travers l'alliage. Dans l'alliage $AB_{1-x}C_x$ de structure zinc-blende, le seuil de percolation de la liaison A−C se situe à la concentration x_c=0.19 et celui de la liaison A−B à x_B=0.81 d'après l'estimation de Stauffer [85]. Une illustration comparative entre les modèles MREI-VCA et de percolation est présentée dans la figure (3.4.1).

A noter qu'une même liaison est présente simultanément dans les deux régions où elle possède sa propre longueur et son propre mode de vibration. Cette caractéristique associe

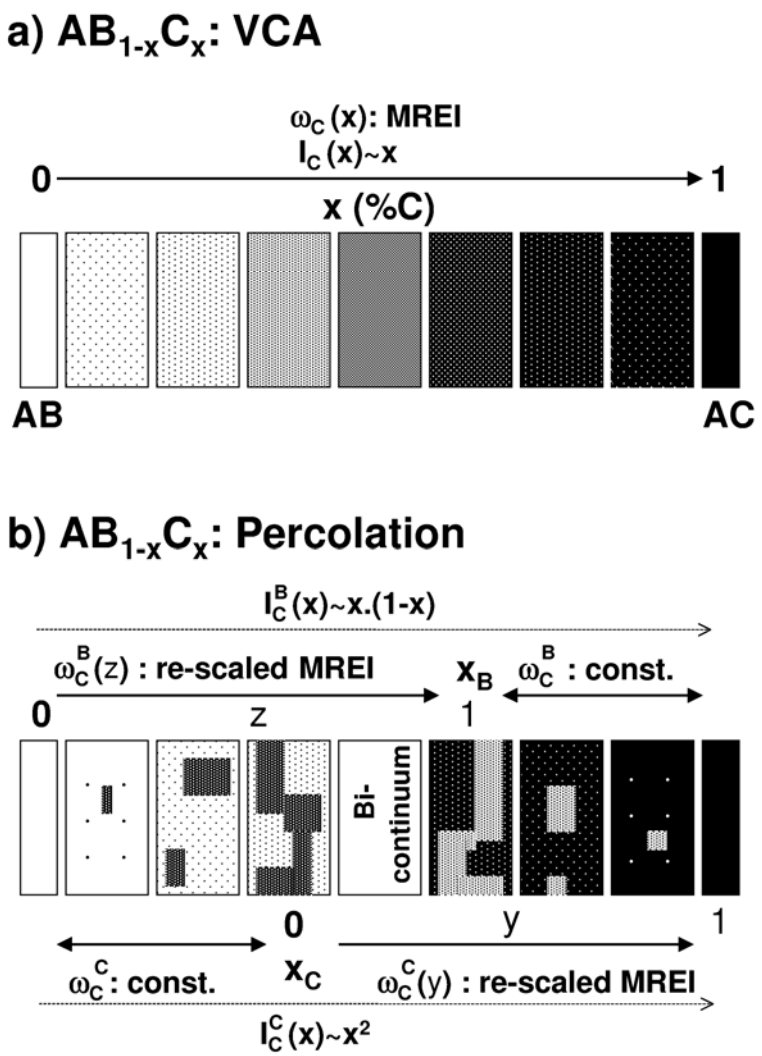


FIG. 3.4.1 – Evolution schématique du cristal mixte $AB_{1-x}C_x$ en fonction de la concentration x (figure extraite de la référence [84])

à une liaison deux modes de vibration dans le spectre Raman/IR. Ce résultat constitue l'apport du modèle de percolation qui se démarque ainsi du modèle VCA traditionnel dans lequel un mode de vibration est lié à une liaison. Le caractère bimodal de la liaison donne lieu à deux branches de phonons par liaison couvrant la totalité de la gamme de composition. Pour un alliage $AB_{1-x}C_x$ les courbes de variation des fréquences de phonon en fonction de la composition d'alliage se présentent sous la forme indiquée dans la figure (3.4.2). On rappelle qu'une fréquence haute (basse) correspond à une liaison courte (longue) selon la loi qui stipule que, plus les atomes sont proches plus la constante de force (1.2.5) est grande, inversement.

Notation explicative de la figure :

- AC :B – mode d'impureté B dans le matériau parent AC ;
- AB :C – mode d'impureté C dans le matériau parent AB ;
- $TO^{C}_{A-C(A-B)}$ – branches des liaisons A−C(A−B) dans la région riche en C ;
- $TO^{B}_{A-B(A-C)}$ – branches des liaisons A−B(A−C) dans la région riche en B ;

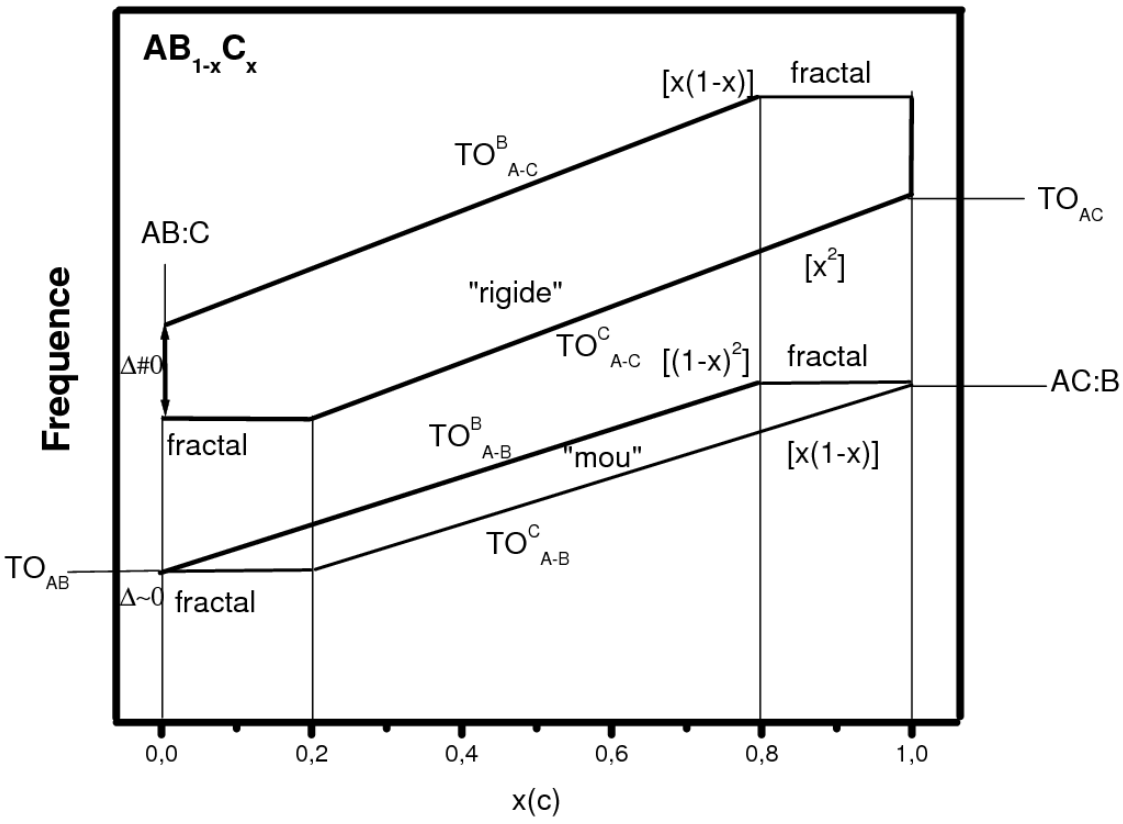


FIG. 3.4.2 – Représentation schématique des branches TO du modèle de percolation 1-liaison → 2-modes.

– $TO_{AC(AB)}$ – fréquences TO des matériaux purs AC(AB).

Il a été supposé que la liaison A−B est plus longue que la liaison A−C. La signification du paramètre Δ à l'origine du dédoublement des branches associées à chacune des liaisons A−B et A−C est précisée sur la figure (3.4.2). Il représente l'intervalle entre les fréquences de vibration d'une liaison donnée dans les régimes normal et de type fractal dans les limites diluées. Pagès *et al* [84] ont proposé un protocole de calcul pour estimer les paramètre Δ et ω_{imp} selon la relation :

$$\Delta = |\omega_{imp}^{cal} - \omega_{paire}^{cal}|. \tag{3.4.1}$$

ω_{imp}^{cal} est la fréquence calculée, trois fois dégénérée d'une impureté incorporée dans le matériau parent de l'autre espèce et correspond en principe à ω_{imp}. ω_{imp}^{cal} est la fréquence du mode de vibration le plus mou (basse fréquence) d'une paire d'impureté en substitution correspondant au plus petit amas de la région en régime de type fractal, que la paire est censée représenter.

L'intensité attachée à un mode de liaison A−B est sensiblement proportionnelle à la concentration (1-x) des liaisons (A−B) dans l'alliage, pondérée par le volume de diffusion de la région hôte de type AB(1-x) ou AC(x). Les facteurs de pondération résultants par mode sont indiqués entre crochets dans la figure (3.4.2). Même raisonnement pour la liaison A−C.

L'intensité attachée à un mode de liaison est proportionnelle à la concentration x de la liaison dans l'alliage, pondérée par le volume de diffusion de la région hôte. Les facteurs de pondération entre des intensités sont indiqués entre crochets sur la figure (3.4.2).

3.4.2 Comportement bimodal pour l'alliage $ZnSe_{1-x}Te_x$

Le comportement bimodal est plus que probable pour la liaison courte Zn−Se dans l'alliage Zn(Se, Te) car il présente un désaccord de réseau du même ordre de grandeur (7%) que les alliages In Ga(As, P) pour lesquels le comportement de percolation 1-liaison → 2-modes a pu être clairement mis en évidence.

De manière générale, le comportement à 2 modes par liaison semble d'autant mieux résolu (Δ grand) que la différence de paramètre de maille entre les matériaux parents est grande. On peut s'attendre en effet, à ce que la distorsion locale subie par une liaison

donnée soit sensiblement différente d'une région du composite à l'autre avec un impact direct sur les fréquences de vibration des modes.

Une autre tendance générale semble être que seule la liaison la plus courte, c'est-à-dire celle vibrant généralement à plus haute fréquence, montre un doublet de percolation bien résolu, soit une valeur de Δ non négligeable. La raison peut être que la liaison courte est généralement associée à l'espèce substituante de plus faible rayon de covalence, qui est la plus à même de se déplacer autour de sa position nominale sur le réseau régulier pour accommoder les contraintes locales dues aux différences d'environnement dans les régions de type AB et AC. L'atome de substitution le plus " gros ", quant à lui, ne possède pas le même degré de liberté. D'où une faible valeur de Δ pour la liaison longue, valeur qui est quasi nulle dans la plupart des cas.

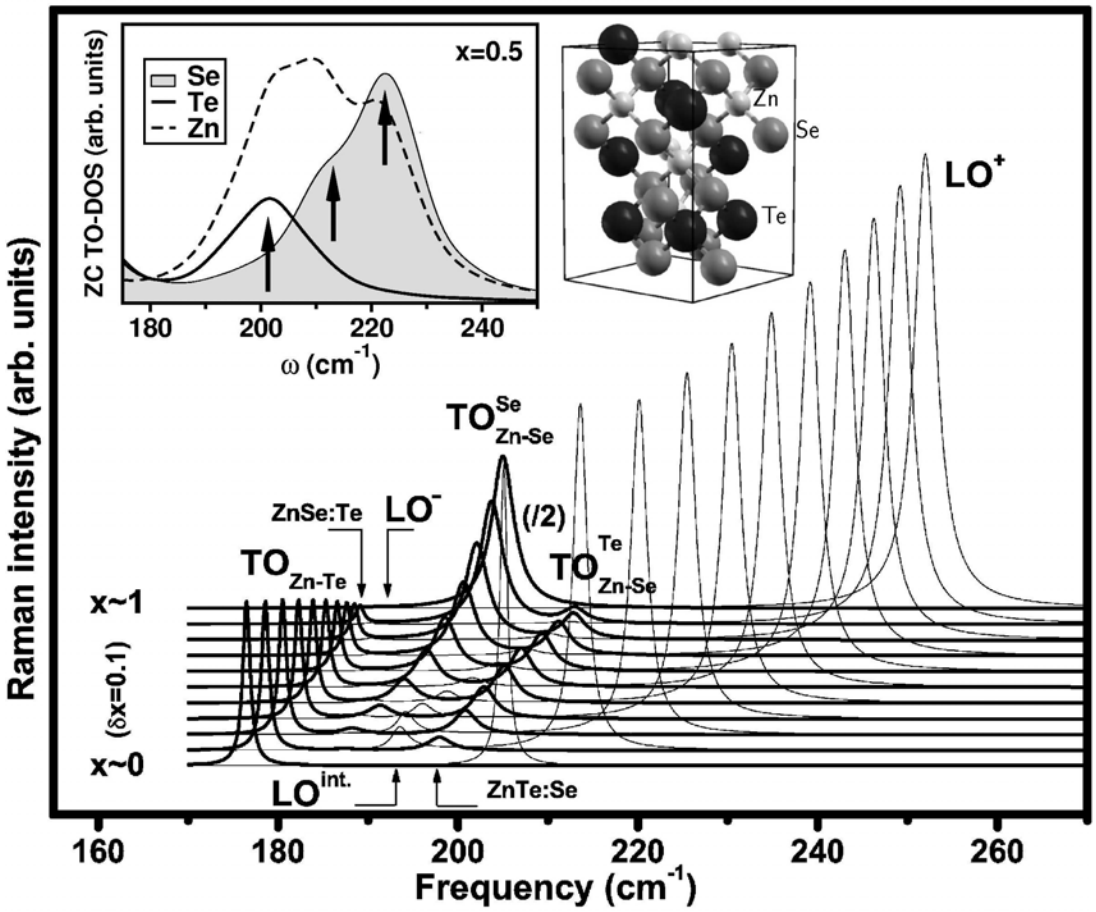


FIG. 3.4.3 – Spectres TO multi modes calculés dans le cadre du modèle de percolation 1-liaison → 2-modes dans $ZnSe_{1-x}Te_x$ (extraite de la référence [84]). La figure en cartouche correspond aux spectres de vibration de Zn(Se,Te) à 50% au centre de zone, calculés par le code PWscf.

Les fréquences optiques des phonons de Zn(Se, Te) disponibles dans la littérature [86–88] ont été rassemblées par Pagès *et al* [84] et analysées dans la cadre du modèle de percolation. Les données recueillies mettent en évidence trois modes TO également espacés dans l'intervalle 175−215 cm^{-1} que les auteurs attribuent à une branche unique TO_{Zn-Te} située en dessous d'une double branche TO_{Zn-Se} (voir la figure 3.4.3, empruntée à la référence [84]). Ainsi les branches médiane et supérieure correspondent aux vibrations de la liaison Zn−Se respectivement dans les régions riche en Se et en Te et sont désignées par TO^{Te}_{Zn-Se} et TO^{Se}_{Zn-Te}. Les valeurs des paramètres (ω_{imp}, Δ) ont été estimées à (189 cm^{-1}, 0 cm^{-1}) pour la liaison Zn−Te et à (195 cm^{-1}, 8 cm^{-1}) pour la liaison Zn−Se. A partir des informations de la figure(3.4.3), Pagès *et al* ont calculé les intensités Raman en fonction de la fréquence en utilisant un amortissement de 3 cm^{-1} pour les phonons Zn−Se et 1 cm^{-1} pour le phonon Zn−Te. La dépendance des modes TO et LO en fonction de la fréquence est reproduite dans la figure (3.4.3) où toutes les caractéristiques des spectres Raman/IR de ZnSeTe ont été établies dans le cadre du modèle de percolation. Afin de confirmer les résultats de ce modèle à partir des premiers principes nous calculons la densité d'états des modes TO au centre de la zone de Brillouin. Cette densité d'états se compare directement au signal Raman et permet d'identifier les modes de vibration au niveau de leurs fréquences. En effet la relation de conservation des impulsions impose que seules les excitations de vecteur d'onde $|\vec{q}| \approx 0$ du centre de la zone de Brillouin participent au spectre de Raman. Cela tient au fait que la lumière visible possède un vecteur d'onde $\vec{k}$ dont le module est de l'ordre de $\frac{1}{1000}$ de celui d'un vecteur d'onde de l'espace réciproque.

Le calcul de la densité des modes TO au centre de la zone de Brillouin (Γ-TO-DOS) a été réalisé à partir d'une super-cellule à 32 atomes relaxée complètement au niveau du paramètre de réseau et des positions atomiques. Nous avons considéré une super-cellule représentative, d'une concentration x=0.5, pour laquelle nous avons distribué les atomes Se et Te en proportion égale dans les plans de substitution comme cela est attendu dans un alliage aléatoire. Pour calculer les spectres de phonons au centre de la zone de Brillouin nous utilisons le code PWscf. Les pseudo-potentiels ont été étendus aux états de valence profonds Se 3*d* et Te 4*d*, les ondes planes ont été prises en compte jusqu'à 30 Ry, la sommation sur la zone de Brillouin a été effectuée sur une grille 3×3×3 de points k selon Monkhorst et Pack [83] et l'approximation de la densité locale a été utilisée pour l'échange-corrélation.

La densité d'états des modes TO par atome a été calculé avec un amortissement identique de 10 cm^{-1} pour les oscillateurs Zn, Se et Te. Le résultat disposé dans la cartouche de la figure (3.4.3) montre clairement trois modes équidistants indiqués par des flèches et dont les intensités sont similaires. Le calcul permet d'attribuer le mode de plus basse fréquence à ZnTe et les deux modes de fréquence plus élevée à ZnSe. On observe en outre un déplacement général vers le bleu de 20 cm^{-1} de la (Γ-TO-DOS) par rapport au signal Raman. A part le décalage global, nous avons vérifié que le résultat théorique des fréquences et des intensités des trois modes TO est cohérent avec le modèle de percolation.

3.4.3 Détermination *ab initio* du paramètre Δ

Le protocole proposé se réfère à un calcul *ab initio* de phonons dans des super-cellules prototypes à 64 atomes de structure zinc -blende formées de répliques 2×2×2 d'une cellule cubique simple. Dans ces super-cellules on substitue un ou deux sites proches voisins cations ou anions par des espèces différentes. Les phonons du centre de zone ont été calculés après avoir relaxé les super cellules à la fois au niveau du paramètre de réseau et des positions atomiques. Le calcul de phonon a été effectué avec la méthode PWscf [37] pour calculer ω_{imp}^{cal} et ω_{paire}^{cal}. Pour accéder à Δ nous appliquons aux alliages Zn(Se,Te) la procédure qui a déjà été testée avec succès sur les alliages (Zn,Be)Se [81]. Ce système montre un comportement Raman 1-liaison → 2-modes particulièrement bien résolu comme cela apparaît en cartouche dans la figure (3.4.4). La courbe (Γ-TO-DOS) par atome due à la seule impureté Be est situé en dessous de celle de la paire d'impuretés Be. En formant la paire, le mode d'impureté initialement triplement dégénéré se sépare en deux modes, un premier doublement dégénéré à une fréquence légèrement supérieure et un second mode mineur déplacé vers le rouge de 40 cm^{-1}. L'application de la procédure à Zn(Se,Te) a été effectué aux deux limites diluées, de Se et de Te. Les super cellules décrivant l'atome isolé Se et la paire Se_2 dans la matrice hôte ZnTe sont respectivement $Zn_{32}Te_{31}Se$ et $Zn_{32}Te_{30}Se_2$ et de façon symétrique $Zn_{32}Se_{31}Te$ et $Zn_{32}Se_{30}Te_2$ pour l'atome isolé Te et la paire Te_2 dans la matrice hôte ZnSe. Les deux courbes de densité (Γ-TO-DOS) par atome dans la limite diluée Se relatives à l'impureté Se et la paire Se_2 sont représentées dans la figure(3.4.4) au dessus des mêmes densités de la limite diluée Te. La courbe associée à l'impureté isolée figure en trait fin pour la distinguer de celle en trait épais réservé à la paire d'impuretés. Pour les deux limites nous avons ajouté en grisé à titre de référence le

mode TO de l'espèce substituée dominante. A la limite diluée Se, le spectre de la paire d'impuretés présente deux modes bien séparés. Le mode de fréquence le plus élevé est doublement dégénéré et correspond à des déplacements atomiques perpendiculaires à la chaîne Se−Zn−Se formée par la paire d'impuretés, alors que le mode simple à fréquence plus basse déplace les atomes le long de la chaîne. Les déplacements sont en opposition de phase et s'identifient à des modes optiques. Le spectre de l'atome isolé présente lui aussi deux modes mais dont le plus apparent est à écarter car nous avons vérifié qu'il ne correspond pas un mode à q=0. Le mode triplement dégénéré de l'impureté est celui situé entre les deux modes de la paire d'impuretés. Le paramètre Δ a été défini comme pour (Zn,Be)Se en terme de différence de fréquences entre le mode d'impureté et le mode non dégénéré de la paire substituée. L'estimation numérique à fourni $\Delta \approx 6$ cm^{-1}, à comparer à 8 cm^{-1} obtenu par le modèle de percolation. Dans la limite diluée Te, les modes transversaux et le mode longitudinal de la chaîne Te−Zn−Se ne sont pas résolus et peuvent être considérés comme un seul mode dégénéré. Le mode triplement dégénéré à q=0 de l'atome isolé apparaît pratiquement à la même fréquence que le mode de la chaîne. Pour cette limite le paramètre Δ est pratiquement nul comme dans le cas du modèle de percolation.

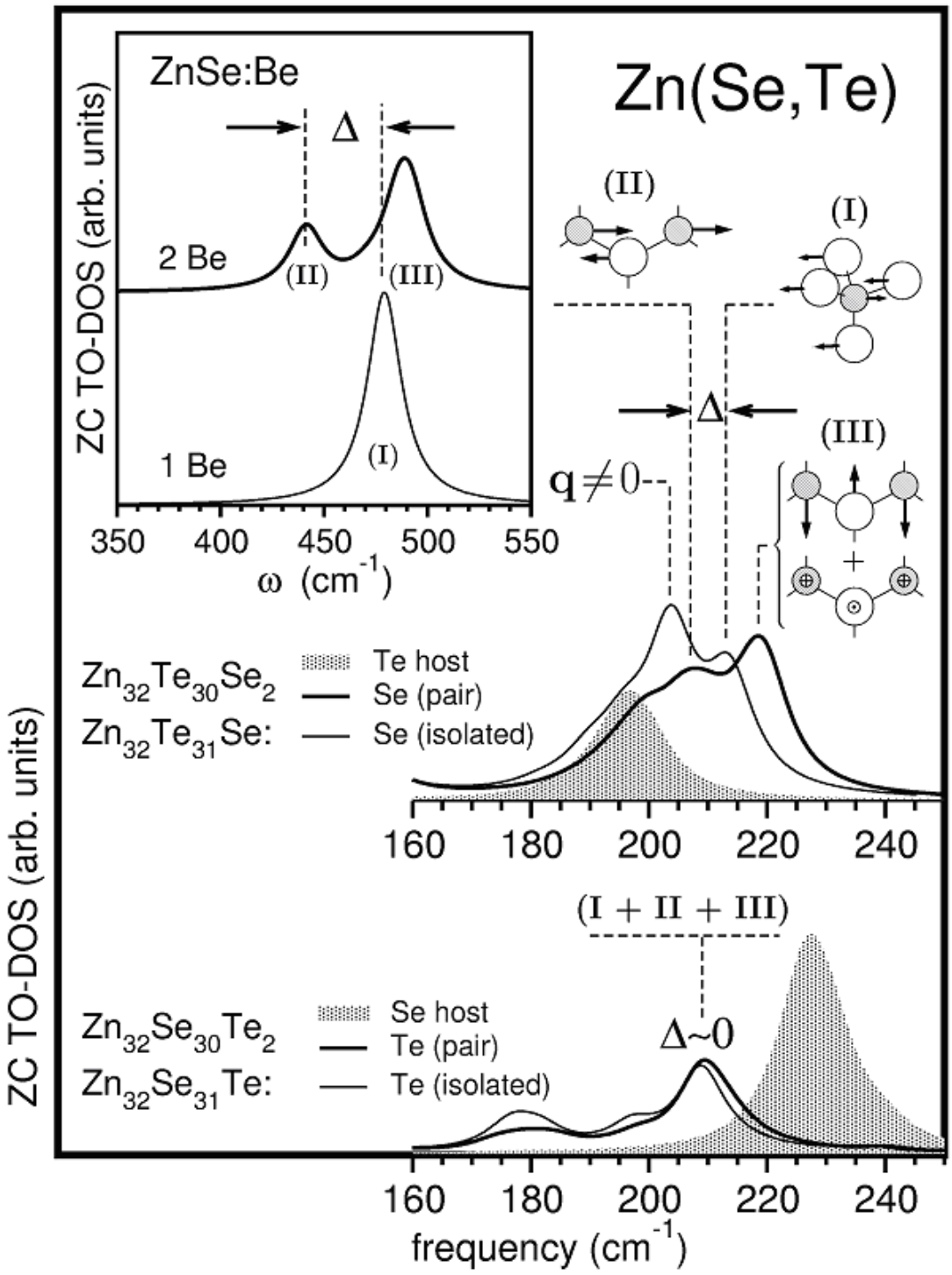


FIG. 3.4.4 – (Γ-TO-DOS) par atome en grisé pour la région hôte, en trait fin pour l'impureté isolée et en trait épais pour la paire d'impuretés calculées par PWscf. Les courbes de densités de la limite diluée Se relative à l'impureté Se et la paire Se_2 sont représentées au dessus des densités de la limite dilué Te.

3.4.4 Conclusion de la section 3.4

Le comportement bimodal mis en évidence par le calcul *ab initio* appliqué à une super-cellule de concentration x=0.5 conforte le résultat du modèle de percolation qui prévoit quatre modes. Le mode de plus basse fréquence est associé à la liaison le plus longue Zn−Te et les deux modes de fréquence plus élevées à la liaison Zn−Se. Bien que le comportement bimodal soit présent à toutes les concentrations, sa manifestation la plus claire s'observe à 50% ou l'intensité des deux modes dédoublés est pratiquement égale. Le protocole retenu par Pagés *et al* [84] pour déterminer le paramètre Δ se situe à la limite diluée où la super-cellule de l'impureté et celle de la paire d'impuretés comportent une seule configuration. Les valeurs théoriques voisines de l'expérience aux deux limites Se et Te étendent la vérification du modèle à toute la gamme de concentration. L'interprétation des spectres de phonons des alliages Zn(Se, Te) en terme de comportement bimodal incite à les regrouper avec les alliages In(Ga, As) et In(Ga, P) pour lesquels le modèle de percolation a été appliqué de manière probante en premier [84]. Le modèle de percolation présente ainsi l'avantage de proposer un comportement unique des modes de phonons pour l'ensemble des alliages semi-conducteurs.

3.5 Propriétés structurales et vibrationnelles des alliages Zn(Se,Te)

Dans le travail de la partie 2.4 le spectre de phonons de Zn(Se, Te) a été calculé pour une super-cellule à 50% définie de façon artisanale avec comme critère une répartition égale des atomes B et C dans les plans de substitution. Pour étudier les propriétés dépendantes de la concentration nous allons considérer des super-cellules qui tiennent compte au mieux du désordre. Pour construire des super-cellules de taille raisonnable qui intègrent la nature aléatoire de l'alliage selon un critère prédéfini nous faisons appel à la méthode SQS (special quasirandom structures). Avec ces super-cellules optimisées nous entreprenons le calcul du pas de réseau, de la densité des liaisons en fonction de la concentration et des spectres de phonons. L'analyse de ces résultats doit nous fournir une vision du désordre de ces alliages.

3.5.1 Méthodes de structures spéciales quasi aléatoires (SQS)

Pour analyser le désordre substitutionnel d'un alliage $AB_{1-x}C_x$ de structure zinc blende il faut dans l'absolu construire une super-cellule qui inclut naturellement la statistique de l'alliage aléatoire.Une telle super-cellule doit contenir tous les polyèdres premiers voisins (5 possibilités centrées sur l'invariant A) et deuxièmes voisins (13 possibilités centrées sur le substituant) selon leurs pourcentages d'apparition. La grande taille requise pour une telle cellule ne rend pas envisageable un traitement DFT *ab initio*. Pour éviter cet écueil Zunger *et al* [89–92] et Ruban *et al* [93] ont proposé une méthode de détermination de super-cellules qui simule les caractéristiques statistiques d'un alliage aléatoire avec une précision contrôlable. La méthode est désignée par l'acronyme SQS (special quasirandom structures).

Dans la méthode SQS on définit des figures géométriques qui relient entre eux les sites d'occupation des atomes. Les figures sont associées aux sites d'occupation selon leur symétrie allant des figures les plus simples formées par un seul site, une paire d'atomes, une figure à trois corps jusqu' aux polyèdres définis par un nombre de sites croissants (voir la figure 3.5.1). Les figures sont définies par deux indices : un indice k qui représente le nombre de sites de la figure et un indice m qui précise la distance entre les sites (ou les corps). A chaque site i est affecté une pseudo variable de spin S_i : exemple $S_i = -1(+1)$

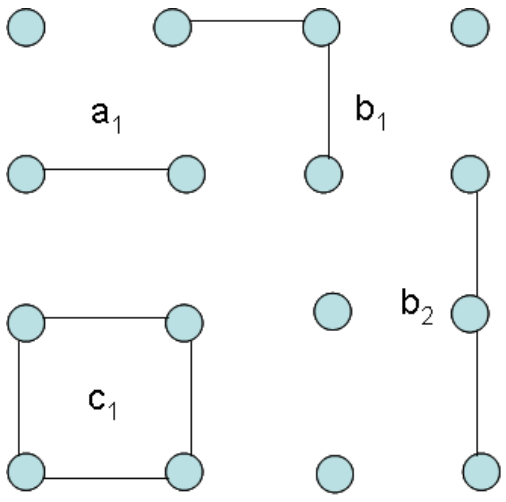


FIG. 3.5.1 – Figures (paires a, triplés b et à quatre sites c) dans un réseau à deux dimensions.

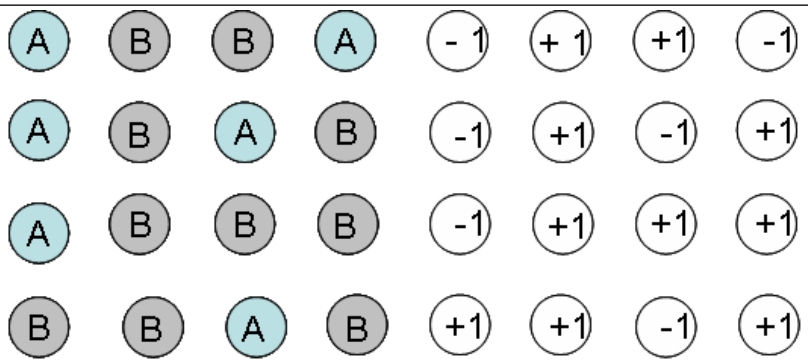


FIG. 3.5.2 – Représentation d'une substitution aléatoire d'un alliage A_xB_{1-x}.

si un atome A(B) occupe le site i – voir la figure (3.5.2).

Un type de figure $F(k,m)$ est caractérisé par sa fonction de corrélation $\Pi_{k,m}$ obtenue en prenant le produit des variables de spins sur tous les sites de la figure et en faisant la moyenne sur toutes les figures de symétrie équivalente. Pour un alliage aléatoire parfait, les fonctions de paires et multisites vérifient la relation [89–92] :

$$\langle \Pi_k \rangle = (2x-1)^k. \tag{3.5.1}$$

Le rôle de la méthode SQS consiste à trouver les structures ordonnées (paires, triplets, ...) à l'intérieur d'une super cellule de taille raisonnable telle que :

$$\langle \Pi_k \rangle \approx (\Pi_{k,m})_{SQS}. \tag{3.5.2}$$

$(\Pi_{k,m})_{SQS}$ représente la fonction de corrélation associée aux figures $F(k,m)$ de la super-cellule. Lorsque l'on décrit un alliage par des super-cellules de taille finie qui se répètent périodiquement on introduit des corrélations inexistantes ou erronées au-delà d'une certaine distance. Cependant comme les interactions entre proches voisins sont en général plus importantes que celles entre des voisins plus éloignés on peut en principe construire des structures SQS qui reproduisent exactement les fonctions d'un alliage aléatoire entre les voisins les plus proches. Il est trivial que plus le nombre d'atomes est petit moins on aura de fonctions de corrélation qui correspondent à l'alliage parfait.

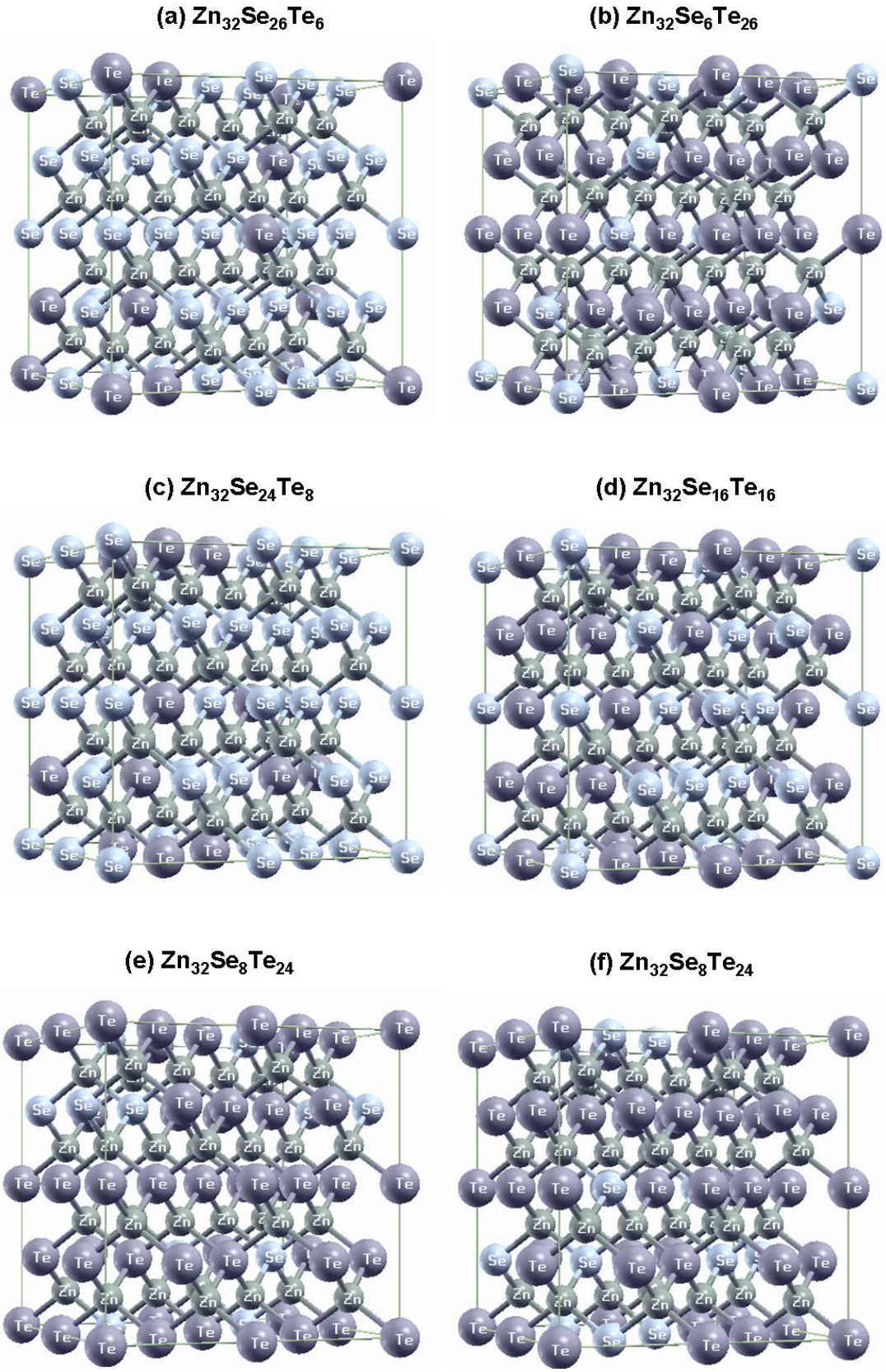


FIG. 3.5.3 – Super-cellules à 64 atomes pour l'alliage $Zn_{32}Se_{32-n}Te_n$: (a) et (b) – au seuil de percolation ; (c), (d), (e) – SQS ; (f) – super-cellule artisanale.

3.5.2 Propriétés structurales

Les grandeurs structurales et vibrationnelles ont été calculées avec le code PWscf à cinq concentrations. A partir d'un tirage quelconque, conforme à la concentration nominale, les cellules sont optimisées en permutant les atomes jusqu'à atteindre la configuration qui répond au critère de convergence de la méthode SQS. Nous avons considéré des super-cellules SQS à 25%, 50% et 75% et deux super-cellules *ad hoc* au seuil de percolation Se et Te illustrées dans la figure (3.5.3). La variation du paramètre de réseau moyen de l'alliage Zn(Te, Se) en fonction de la teneur en sélénium est représenté sur la figure (3.5.4). Les valeurs théoriques sont très proches de celles prédites par la règle de Vegard [94] avec cependant un faible écart systématique par rapport à la linéarité de l'ordre 0.02 Å. Pour avoir plus d'information sur le comportement structural de l'alliage nous reproduisons sur la figure (3.5.5) les densités des liaisons de cinq alliages. Il ressort nettement que les distances des liaisons premiers voisins Zn−Se et Zn−Te sont bien séparées. Cette séparation tire son origine du pas du réseau des matériaux parents Zn−Se et Zn−Te qui diffère de 0.18 Å. Pour chaque type de liaison Zn−Se et Zn−Te les longueurs s'étalent sur un

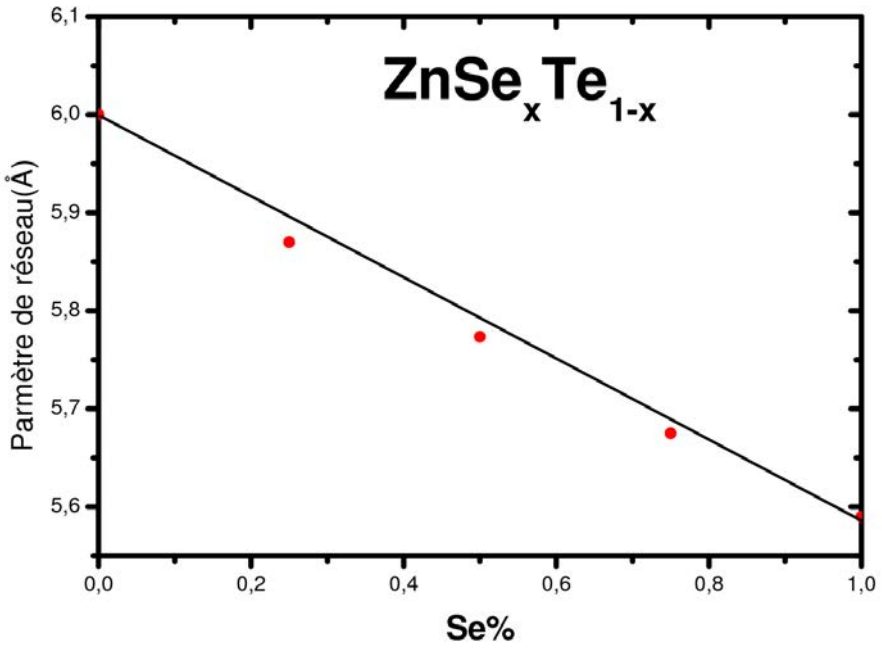


FIG. 3.5.4 – Evolution du paramètre de réseau en fonction de la concentration en sélénium dans l'alliage $ZnSe_{1-x}Te_x$.

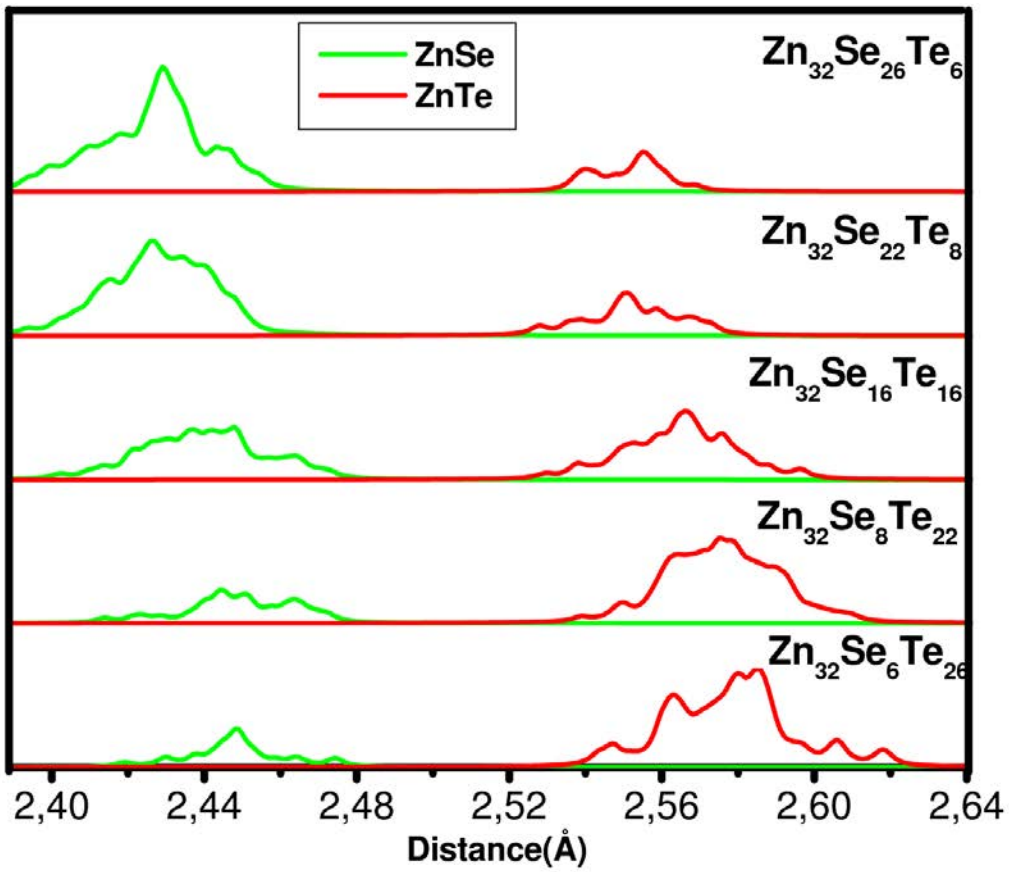


FIG. 3.5.5 – Densités des liaisons pour l'alliage $ZnSe_{1-x}Te_x$ en fonction de la distance, calculées avec la méthode PWscf.

intervalle de 0.08 Å environ. Au fur à mesure que la concentration en sélénium augmente la longueur des liaisons Zn−Te et celle des liaisons Zn−Se diminuent dans l'alliage en accord avec la décroissance du paramètre de réseau. L'évolution des distances entre les premiers voisins Zn−Se et Zn−Te indique que dans les composés ternaires les liaisons ont tendance à maintenir leurs longueurs proches de la longueur des composés binaires.

Pour faciliter la comparaison entre les longueurs théoriques et les longueurs déduites des expériences EXAFS [95] nous calculons les distances moyennes des liaisons en fonction de la concentration. Les résultats calculés reproduits sur la figure (3.5.6), montrent sur tout l'intervalle de concentration une diminution de la longueur de la liaison la plus longue (Zn−Te) en fonction de Se et une augmentation de la longueur de liaison la plus courte (Zn−Se) lorsqu'on se dirige vers les faibles teneurs en Se. La comparaison avec les résultats expérimentaux de la figure (3.5.7) extraite de la référence [95] conduit aux observations suivantes. La longueur des liaisons théoriques est plus petite que celle des liaisons expérimentales, résultat conforme à l'approximation LDA qui sous-estime le paramètre

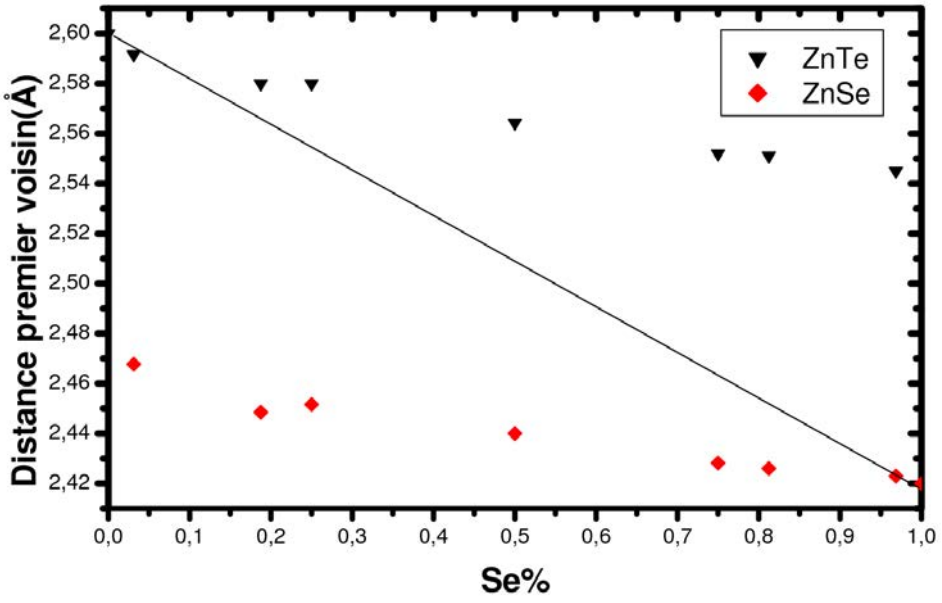


FIG. 3.5.6 – Evolution de la longueur moyenne théorique des liaisons en fonction de la concentration en sélénium dans l'alliage $ZnSe_{1-x}Te_x$.

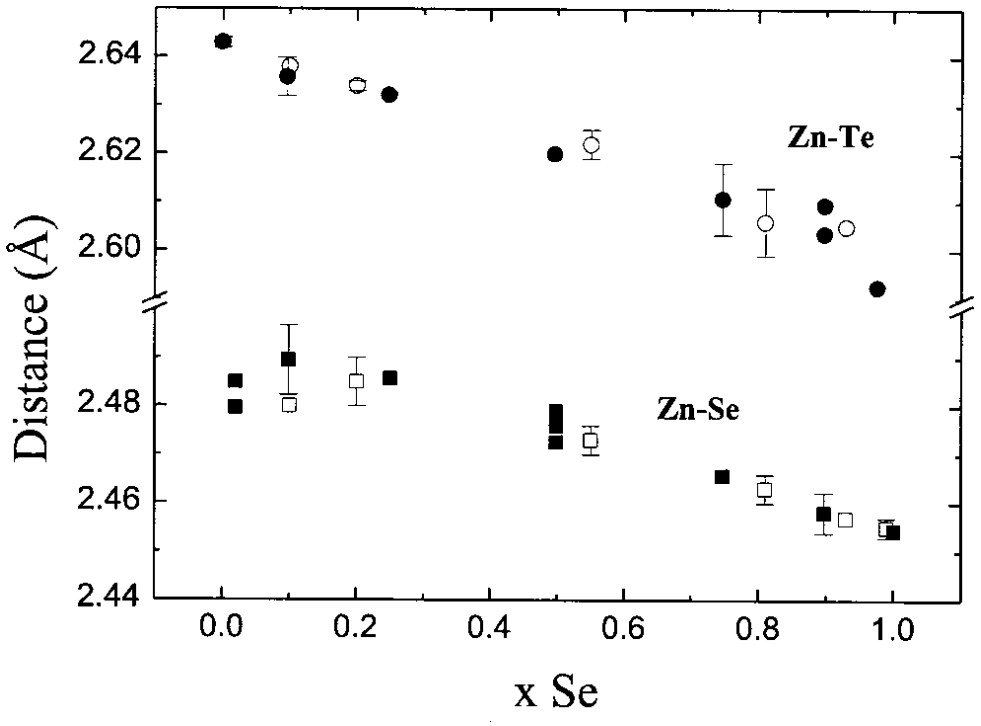


FIG. 3.5.7 – Evolution de la longueur moyenne expérimentale des liaisons en fonction de la concentration en sélénium dans l'alliage $ZnSe_{1-x}Te_x$, (figure extraite de la référence [95]).

de réseau. La variation des longueurs est quasiment linéaire sur tout l'intervalle avec des pentes pratiquement parallèles pour les liaisons Zn−Te et Zn−Se. Le décalage entre les pentes des deux variations linéaires est du même ordre de grandeur 0.13 Å pour l'expérience et la théorie. Exception faite de la réduction systématique des longueurs de liaisons théoriques obtenues par un calcul LDA, le comportement général des liaisons théoriques est comparable à celui des résultats expérimentaux.

3.5.3 Comportement bimodal général de Zn(Se,Te)

L'interprétation d'un alliage $AB_{1-x}C_x$ dans le cadre du modèle de percolation prévoit que les liaisons A−C et A−B sont toutes deux présentes simultanément dans la région riche en B et celle riche en C. La densité d'une liaison donnée A−B ou A−C se compose ainsi de liaisons provenant de sa propre région et de sa région hôte. L'aptitude du modèle de percolation à décrire les spectres expérimentaux requiert que la liaison la courte A−C soit plus longue dans sa propre région que dans sa région hôte B. Inversement la liaison la plus longue A−B doit être plus courte dans sa propre région que dans la région C. Il faut souligner que ce résultat quelque peu contre intuitif à déjà été établi plus tôt par Silvermann *et al* [107] sur la base d'un calcul *ab initio* dans (In, Ga)P.

Dans l'alliage $ZnSe_{1-x}Te_x$ le comportement bimodal est certain pour la liaison Zn−Se. Cette donnée implique l'existence de deux distances Zn−Se dont la plus longue provient de la région riche en Se et la plus courte de la région riche en Te. Alors que le dédoublement des modes de phonons issus des deux longueurs est bien effectif, l'existence de ces deux longueurs de liaison n'est pas corroborée par la présence de deux maxima dans la densité de liaison(3.5.5). Une explication possible est que deux densités partielles sont trop proches ou trop imbriquées pour être résolues. Malheureusement nous ne disposons pas actuellement de méthode directe pour discriminer les régions riches en Se et en Te pour calculer les densités attachées à chaque région dans le but de confirmer notre hypothèse.

Les spectres de phonons des modes TO des cinq alliages rassemblés dans la figure (3.5.8) permettent d'analyser l'évolution en fréquence des modes des liaisons Zn−Se et Zn−Te. Les résonances des phonons ont été calculées avec un amortissement de 10 cm^{-1}. Tout d'abord on observe que les fréquences associées aux liaisons Zn−Te sont plus basses que celles associées aux liaisons Zn−Se ce qui traduit simplement l'existence de deux distances entre cation-anion, les distances des liaisons Zn−Te étant supérieures à celles

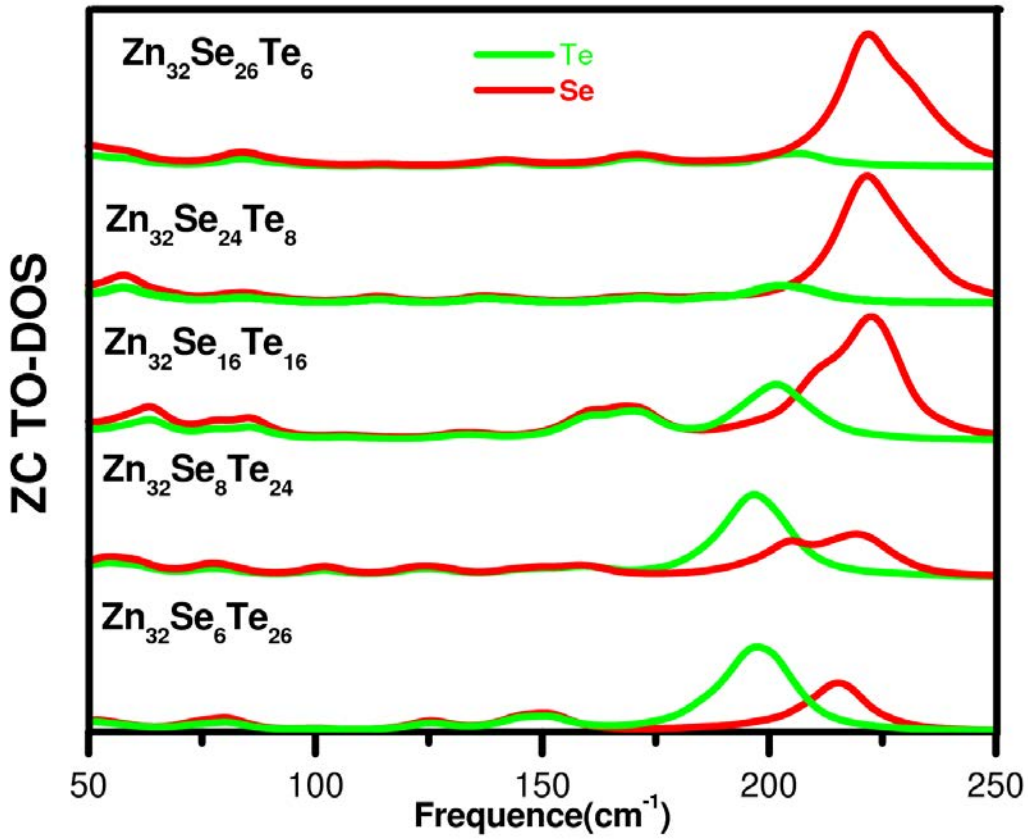


FIG. 3.5.8 – Densités d'états de phonons TO à $q = 0$, de l'alliage $ZnSe_{1-x}Te_x$ calculées avec la méthode PWscf.

des liaisons Zn−Se. Ensuite l'examen des fréquences en fonction des concentrations en Se et Te fait apparaître un déplacement vers le bleu, ce qui est attendu du comportement des distances moyennes des liaisons reproduites sur la figure (3.5.6). En se focalisant plus précisément sur la densité d'états des phonons Zn−Se on remarque la présence d'une structure principale accompagnée d'une structure secondaire à 25% et 50% de Se et d'une asymétrie de la structure à 75% . Dans le cadre du modèle de percolation les résonances hautes et basses fréquences dans la gamme spectrale de Zn−Se sont attribuées aux liaisons Zn−Se situées dans des environnements de type Zn−Te et Zn−Se respectivement.

L'intensité relative des deux structures présentes dans la densité d'états de la liaison Zn−Se varie selon l'importance des régions riche en Se et riche en Te présentes dans le cristal. Lorsque la concentration en Se augmente, la région riche en Se s'agrandit et accroît l'intensité liée à la liaison dans propre environnement. Cela se manifeste par la croissance de la structure de fréquence la plus basse et de manière concomitante par la diminution de la structure de fréquence plus élevée.

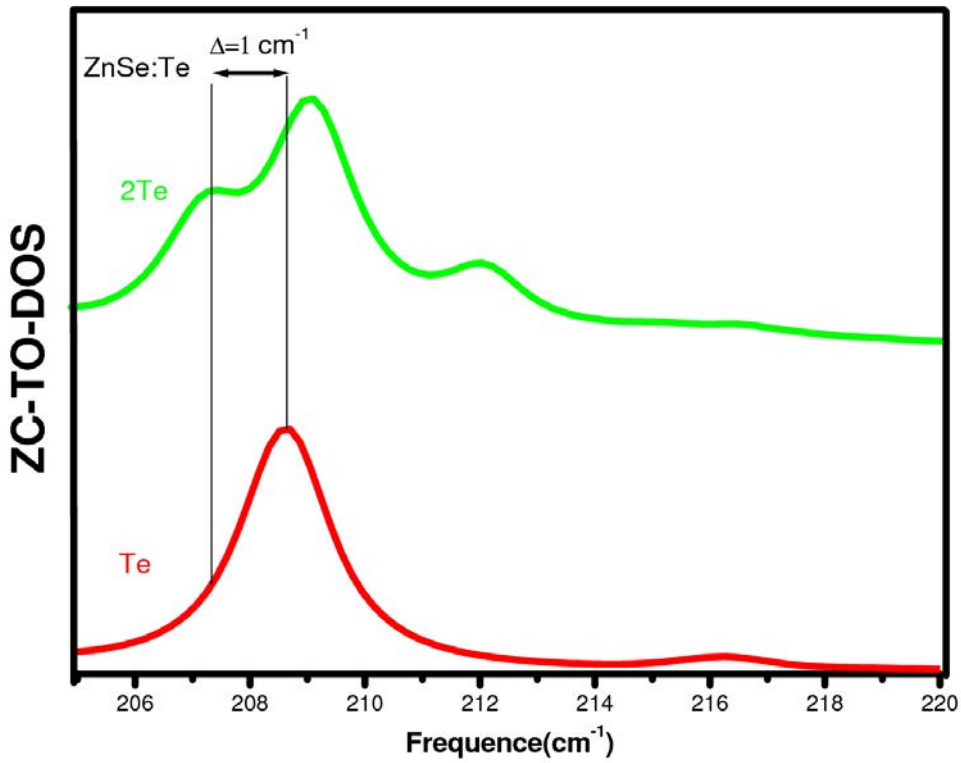


FIG. 3.5.9 – Densités d'états de phonons TO à $q = 0$, dans la limite diluée Te calculées avec la méthode PWscf. Courbe en trait fin pour l'impureté isolée, courbe en trait épais pour la paire d'impuretés.

Avec un amortissement de 10 cm^{-1} le calcul comme l'expérience ne montre aucun comportement bimodal pour la liaison la plus longue Zn−Te. Cependant en principe, il n'y a pas de raison que ce comportement soit absent pour la liaison Zn−Te puisque le dédoublement trouve son origine dans la distorsion des liaisons. Bien que la séparation des branches soit trop faible pour être détectée expérimentalement, le calcul doit être capable de montrer l'existence d'un dédoublement, même minime. En effet, d'une part le calcul prend en compte la distorsion des liaisons et d'autre part il offre la possibilité de simuler une résolution plus grande en réduisant simplement le facteur d'amortissement. Concrètement la façon la plus directe de mettre en évidence le comportement bimodal attendu est d'estimer le paramètre Δ. Un paramètre Δ même très faible constitue une preuve non contestable de la séparation théorique en un mode double. Le calcul effectué dans la limite diluée Te avec un amortissement de 1 cm^{-1} conduit aux densités d'états TO au centre de zone présentées sur la figure (3.5.9). La densité d'états à une impureté Te présente une structure triplement dégénérée tandis que la densité d'état de la paire

d'impuretés Te exhibe en dessous de 210 cm^{-1} une structure doublement dégénérée et une structure simple ≈207,3 cm^{-1} décalée vers le rouge par rapport à la structure précédente. Les modes de vibrations associés à ces fréquences correspondent bien à des modes TO comme cela a été vérifié sur les déplacements des atomes déduits des vecteurs propres. La structure à 212 cm^{-1} n'est pas à prendre en considération car elle ne correspond pas à un mode à $\vec{q} = \vec{0}$.

Nous remarquons que l'on observe la même situation que pour la limite diluée de la liaison la plus courte Zn(Se, Be) de la partie 2.4. La valeur de Δ=1 cm^{-1} confirme que du point de vue théorique le comportement bimodal existe tout aussi bien pour la liaison la plus longue.

3.5.4 Discussion

Le calcul *ab initio* effectué sur des super-cellules de taille raisonnable reproduit correctement les fréquences de résonance expérimentales à un décalage près qui ne change pas l'interprétation du spectre. Il est remarquable qu'avec des cellules de taille modeste

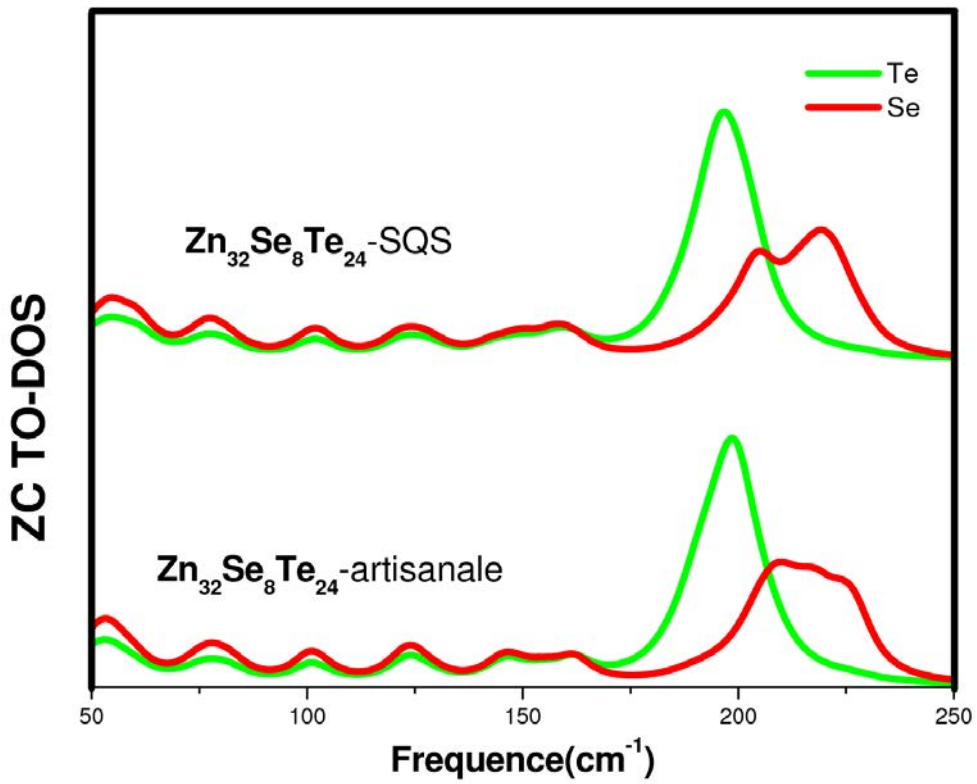


FIG. 3.5.10 – Densités d'états de phonons à $q = 0$ pour deux alliages $Zn_{32}Se_8Te_{24}$, calculées avec la méthode PWscf.

la simulation numérique puisse trouver un accord aussi satisfaisant. La raison tient essentiellement au fait que la densité de phonons expérimentale représente une grandeur locale qui dépend presque uniquement des premiers et seconds voisins. Ce résultat a été mis en évidence par nous même dans la référence [96] où nous avons montré que dans ces matériaux les interactions au delà des seconds voisins pouvaient être négligées sans affecter de façon significative les spectres de phonons calculés au centre de la ZB. Cela est dû à la décroissance rapide des constantes de force avec la distance.

Lorsque l'on s'intéresse uniquement aux fréquences de résonance, toute cellule artisanale peut convenir à cause des interactions limitées qu'il suffit de prendre en compte pour obtenir le spectre. Toutefois des cellules plus élaborées comme les super-cellules SQS décrivent de manière plus satisfaisante la distribution des atomes dans l'alliage comme le montre la figure (3.5.10) où les spectres de l'alliage $Zn_{32}Se_8Te_{24}$ sont obtenus respectivement avec une super-cellule SQS et artisanale. La super-cellule SQS montre sans ambiguïté les trois structures correspondant à la liaison unimode Zn−Te et à la liaison bimodale Zn−Se. Pour la super-cellule artisanale le comportement bimodal est plus délicat à caractériser à cause de la présence de plusieurs structures. Dans ce cas il faut identifier puis éliminer les fréquences TO des structures parasites qui peuvent résulter de la répétition d'une super-cellule ayant un nombre fini d'atomes. Au vu de cet exemple il ressort que les vraies fréquences sont obtenues plus facilement avec une super-cellule optimisée.

Si l'emploi de super-cellules prototypes conduit à des spectres satisfaisants au niveau des fréquences il n'en est pas de même au niveau des intensités spectrales. Les intensités calculées ne sont pas en adéquation avec celles du modèle de percolation. Ainsi à 50% les intensités prévues par le modèle de percolation sont égales pour les deux modes TO de la liaison Zn−Se, ce qui est loin d'être le cas pour le spectre *ab initio* d'après la figure (3.5.8). Ce désaccord est mis sur le compte de la taille limitée de la super-cellule SQS. En effet quelle que soit la qualité de la super-cellule optimisée, le nombre restreint d'atomes qu'elle contient est incapable de prendre en compte la complexité d'un cristal. Pour remédier à cet inconvénient la solution qui s'impose naturellement est d'employer des super-cellules à très grand nombre d'atomes (≈10000) qui intègrent naturellement le désordre de l'alliage. Très séduisant sur le principe, la mise en oeuvre par un calcul *ab initio* est hors de portée compte tenu des moyens informatiques nécessaires à sa concrétisation.

3.5.5 Conclusion de la section 3.5

Le calcul *ab initio* retrouve le comportement de la loi de Vegard avec un léger "bowing" qui n'excède pas 0.02 Å. Les distances entre premiers voisins suivent le comportement typique des longueurs de liaisons observées dans les alliages semi-conducteurs. Les atomes se réajustent de manière à maintenir leur longueur de liaison proche de celles qu'ils avaient dans le matériau parent. Ce comportement qui conserve les deux types de liaison cation-anion a été qualifié de comportement bimodal dans la littérature. La comparaison s'effectue entre les valeurs théoriques moyennes et les valeurs expérimentales déduites des mesures EXAFS [95]. Les courbes théoriques et expérimentales présentent des variations en fonction de la concentration tout à fait similaires.

Les variations des longueurs de liaison sont trop faibles pour être mises en évidence par les expériences EXAFS dans l'espace réel. Par contre chaque longueur de liaison ayant sa propre constante de force, elle pourrait être discernée par la fréquence qui lui est attachée. Cependant les densités d'états mesurées ou calculées ne permettent pas de remonter au niveau atomique car elles sont le résultat de l'interaction de l'atome avec ses proches voisins. Ainsi les résonances des courbes de densité partielle de phonons précisent uniquement la région riche en B ou riche en C dans laquelle se trouve la liaison.

La simulation numérique confirme aisément le comportement bimodal de chacune des liaisons (en adoptant un facteur amortissement approprié) tel qu'il est expliqué dans le cadre du modèle de percolation phénoménologique. Si le comportement bimodal est lié à la topologie des espèces en substitutions dans un système aléatoire, il doit se manifester dans tous les alliages indépendamment des atomes qui les composent.

3.6 Conclusion générale du chapitre 3

Après avoir testé les deux codes PWscf et SIESTA nous avons utilisé le code PWscf pour l'étude structurale et vibrationnelle des alliages Zn(Se, Te). Cette option a été retenue pour les performances du code en temps calcul et pour les grandeurs physiques calculables dès lors que l'on n'a pas besoin de connaître explicitement les constantes de force.

Nous rappelons que l'ensemble des semi-conducteurs ternaires a été classé en trois catégories en admettant un comportement générique 1-liaison $\rightarrow$ 1-mode tel qu'il est décrit par le modèle MREI-VCA de Chang et Mitra [2]. Pour chaque catégorie nous

donnons une version simplifiée des caractéristiques qui ont conduit à leur différentiation. La première catégorie correspond au cas simple où chaque liaison est associée à un mode de vibration comme dans le matériau parent. C'est le comportement 1-liaison → 1-mode pur tel qu'il peut être observé lorsque les fréquences des matériaux parents sont très distinctes. Jusqu'à peu, In(Ga, As) était perçu comme l'alliage représentant cette catégorie. De fait, cet alliage présente néanmoins un mode supplémentaire [97, 99] dont l'origine a animé un débat intense sans qu'un consensus ait pu être dégagé. La seconde catégorie concerne les alliages où les fréquences des matériaux parents sont proches. Ces alliages présentent alors un mode unique mixte (A−B, A−C) à intensité stable qui glisse entre les fréquences des parents lorsque la composition d'alliage varie. Pendant longtemps Zn(Se, Te) était tenu pour être l'alliage standard de cette catégorie alors que manifestement plusieurs modes de vibration coexistent à une composition d'alliage donnée. Une dernière catégorie existe, soi-disant intermédiaire entre les deux premières, avec deux modes mixtes (A−B, A−C) par alliage : un mode dominant du second type et un mode mineur joignant les modes d'impureté, ce qui ne permet pas d'exclure totalement un comportement à deux modes du premier type. L'alliage représentatif est Ga(In, P). Un problème cependant est que le mode mineur de Ga (In, P) a été identifié comme un mode Ga−P pur au moyen de calculs ab initio, ce qui contredit la vision d'un mode mineur à caractère mixte (Ga−P, In−P).

Au regard de cet rappel il est facile de se rendre compte que le classement des alliages n'est pas exempt de particularités qui n'ont pas reçu une explication unanimement reconnue.

Après la validation du modèle de percolation sur les représentants de la première [6] et troisième [5] catégorie par Pagès *et al*, nos travaux *ab initio* ont contribué à monter qu'il s'appliquait pleinement sur Zn(Se, Te), représentant de la deuxième catégorie [84]. Le second résultat à mettre à notre actif, grâce à l'apport de la simulation numérique, est l'existence du comportement bimodal pour la liaison la plus longue (Zn−Te). La vérification du paradigme 1-liaison → 2-modes pour les trois catégories de semi-conducteurs et pour leurs deux types de liaison permet de proposer une interprétation unique du comportement phonon des alliages semi-conducteurs.

D'un point de vue technique il ressort que les super-cellules de taille limitée conviennent pour reproduire de façon satisfaisante les fréquences phonons provenant des deux liaisons A−B et A−C du cristal, et pour les plus courtes d'entre elles, leur caractère bimodal. Les

intensités des structures des spectres de phonons, sans être rigoureusement conformes à celles du modèle de percolation, respectent les tendances. Ceci est particulièrement vrai lorsqu'on analyse la variation des intensités relatives en fonction des différentes concentrations étudiées. L'évolution des intensités relatives suit celle du modèle de percolation à la fois pour les deux liaisons A−B et A−C séparées et pour les deux structures d'une liaison donnée lorsqu'elles existent. Pour satisfaisantes qu'elles soient, les super-cellules utilisées dans ce chapitre donnent une description incomplète de l'alliage aléatoire tant au niveau de toutes les possibilités de substitution que de leur probabilité statistique. Pour améliorer l'accord entre les intensités relatives calculées et celle du modèle de percolation, il est impératif de disposer d'une super-cellule qui intègre la totalité de la statistique du désordre d'alliage à une composition donnée et qui soit donc capable de reproduire les intensités expérimentales.

Chapitre 4

Linéarisation des constantes de force pour la dynamique de réseau

4.1 Introduction

Les spectres vibrationnels des alliages semi-conducteurs obtenus par un calcul *ab initio* sur des super-cellules de taille réduite reproduisent de façon satisfaisante les positions des structures observées dans les spectres Raman. L'analyse des densités partielles de phonons permet de remonter à l'origine des structures et de les assigner à des liaisons bien identifiées. Cependant, malgré l'accord entre les spectres théoriques et expérimentaux, il est essentiel d'améliorer le résultat au niveau des intensités calculées. Les super-cellules utilisées dans le chapitre précédent ne permettent pas de rendre compte des intensités attachées aux structures des spectres Raman. L'illustration la plus parlante provient de la cellule à 50% d'atomes substitués – figure (3.5.8). Alors que l'égalité entre le nombre d'atomes B et C dans les plans de substitution est bien respectée, cela ne se traduit pas en terme d'égalité des intensités pour les deux structures du mode bimodal de la liaison la plus courte. La raison triviale que l'on invoque est qu'une cellule, même optimisée, ayant un nombre restreint d'atomes ne contient pas toutes les possibilités de substitutions tétraédriques ni pour chacune d'elle son pourcentage d'apparition dans le cristal. Les N atomes d'une super-cellule donnée ne représentent qu'une configuration parmi les configurations possibles à N atomes que l'on recontre dans le cristal. Le caractère aléatoire d'un cristal de substitution n'est reproductible qu'avec une cellule qui inclut naturellement le désordre.

La méthode des constantes de force linéarisées a été conçue pour dépasser les limitations sur le nombre d'atomes rencontrées dans un calcul *ab initio*. N'étant pas handicapée par le nombre d'atomes à traiter, la méthode doit pouvoir fournir des spectres de phonons qui intègre toute la statistique de l'alliage. Dans ces conditions on aura accès aux intensités relatives des modes qu'on pourra comparer à celles des fréquences Raman. Les déviations entre les intensités nominales extraites du calcul et celles observées dans les spectres Raman peuvent alors être discutées en terme d'auto-organisation du cristal qu'il s'agisse de ségrégation locale ou d'anti-ségrégation.

Nous présentons dans ce chapitre une procédure complète de calcul d'un spectre de phonons qui n'est pas handicapé par la taille des cellules et qui donne rapidement le résultat par comparaison à un calcul *ab initio*. Nous montrons tout d'abord dans la section 4.2 la façon de disposer de constantes quasi équivalentes à celles d'un calcul *ab initio* grâce à notre méthode des constantes de force linéarisées. Le désordre est facilement généré en utilisant une super-cellule géante dont les sites occupés sont déterminés à partir d'une procédure de relaxation basée sur un potentiel VFF. L'application de cette procédure à l'alliage (In, Ga)As dans la section 4.3 fournit des indications essentielles sur le type de potentiel VFF à employer pour simuler le désordre de l'alliage. La donnée des constantes de force et des positions atomiques conduit immédiatement à la résolution de la matrice dynamique et au spectre de phonons.

4.2 Méthode des constantes de force linéarisée

La dynamique de réseau proposée est dérivée des résultats *ab initio* des constantes de force et à pour objectif de décrire les propriétés vibrationnelles des alliages semiconducteurs. L'avantage de ce modèle réside dans sa capacité à traiter de larges supercellules à toutes les concentrations et de fournir des résultats de qualité comparable à ceux d'un calcul *ab initio* pour un temps de calcul beaucoup plus modeste. Les grandeurs pertinentes du modèle sont les constantes de force entre paire d'atomes dont le rôle est de reproduire fidèlement les spectres de phonons *ab initio*. Les spectres sont toujours obtenus dans le cadre de la matrice dynamique, mais avec des constantes de force déduites d'un calcul de structures électroniques *ab initio* effectué séparément pour une configuration relaxée. Cet aspect constitue l'originalité de notre modèle dynamique par rapport à un

modèle semi–empirique.

4.2.1 Dynamique de réseau semi *ab initio*

La dynamique de réseau que nous allons discuter et qui peut être appelée "méthode des constantes de force linéarisées" repose sur la connaissance du comportement des constantes de force en fonction de la distance. Nous avons vérifié que le spectre de phonons calculé pour les premiers et deuxième voisins est identique à 95% au spectre total (voir la figure 4.2.1). Ces prérequis du modèle peuvent s'obtenir par un calcul *ab initio* préliminaire sur une cellule de taille suffisante, apte à prendre en compte les déformations du réseau à l'échelle des premiers et deuxièmes voisins des atomes. Les performances du modèle dépendent de la qualité de la paramétrisation des constantes de force. La paramétrisatrion déduite du calcul "premiers principes" est ensuite utilisée pour étudier le même composé de façon plus intensive à différentes concentrations et avec des tailles de super-cellules plus conséquentes.

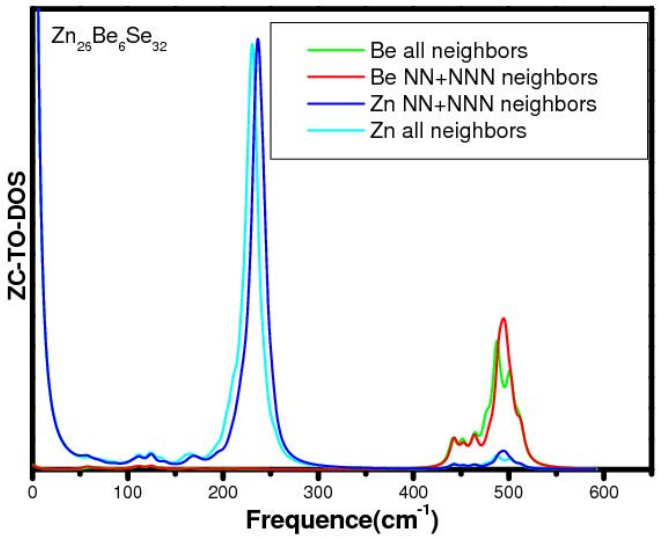


FIG. 4.2.1 – Spectres de vibration de (Zn,Be)Se, calculés au centre de zone avec le code SIESTA.

Notre méthode est constituée de deux étapes :

La première étape consiste à établir le comportement des constantes de force pour les différents types de liaisons premiers et deuxièmes voisins. Pour une liaison donnée entre un atome l et un atome k, anion-cation premiers voisins par exemple, nous calculons

son tenseur de constantes de force $\phi_{lk}(3\times 3)$ de composantes ϕ_{likj} définies selon l'expression (1.2.5) par la méthode des petits déplacements. Les indices i et j représentent les composantes x, y, z du tenseur qui se présente sous la forme générale :

$$\phi_{lk}(3\times 3) = (\phi_{likj}) = \begin{pmatrix} \phi_{l1k1} & \phi_{l1k2} & \phi_{l1k3} \\ \phi_{l2k1} & \phi_{l2k2} & \phi_{l2k3} \\ \phi_{l3k1} & \phi_{l3k2} & \phi_{l3k3} \end{pmatrix} . \tag{4.2.1}$$

Nous avons supprimé les indices α et β relatifs aux mailles (la relation 1.2.5) car nous nous limitions aux premiers et seconds voisins qui sont présents dans la même super-cellule. Le tenseur 3×3 de l'alliage n'est pas symétrique ce qui conduit à des valeurs propres complexes pour les constantes de force. Pour éviter cet inconvénient on construit une matrice des constantes de force $\phi_{lk}(6\times 6)$ constituée de deux blocs extra-diagonaux tels que :

$$\phi_{lk}(6\times 6) = \begin{pmatrix} 0 & \phi_{lk} \\ {}^t\phi_{lk} & 0 \end{pmatrix} . \tag{4.2.2}$$

La diagonalisation de la matrice 6×6 fournit trois paires de valeurs propres réelles ainsi que deux systèmes de trois vecteurs propres orthogonaux à trois composantes. Les vecteurs propres de la matrice précédente peuvent être considérés comme les axes principaux du tenseur initial. Ils constituent le système local dans lequel le tenseur s'exprime sous forme diagonale ϕ^D_{kl} :

$$\phi^D_{lk}(3\times 3) = \begin{pmatrix} \phi^D_{l1k1} & 0 & 0 \\ 0 & \phi^D_{l2k2} & 0 \\ 0 & 0 & \phi^D_{l3k3} \end{pmatrix} , \tag{4.2.3}$$

où les éléments diagonaux correspondent aux valeurs propres.

La valeur propre la plus grande correspond à une constante de force radiale alors que les deux valeurs restantes plus faibles correspondent à des constantes de force ortho-radiales ou tangentielles.

Pour toutes les liaisons de même type recensées dans la cellule de simulation, les valeurs ϕ^D_{likj} attachées aux trois axes principaux sont rassemblées dans un fichier. Les données recueillies à partir des calculs préliminaires [81] montrent que les valeurs des composantes ϕ^D_{liki} présentent une dispersion en fonction de la longueur de liaison. On peut reproduire la dispersion de manière satisfaisante par une loi linéaire pour toutes les

catégories de liaisons premiers voisins et seconds voisins, telle que :

$$\phi_{ii}^{D}(d) = \alpha_{ii} d + \beta_{ii} \,. \tag{4.2.4}$$

Les coefficients α_{ii} et β_{ii} sont ajustés par une méthode de moindres carrés pour chaque type de liaison.

$\phi_{ii}^{D}(d)$ est une fonction dépendant de la distance d qui décrit, à l'écart quadratique moyen près, le comportement de la constante de force que l'on peut généraliser à l'ensemble des liaisons de même type.

Le comportement de toutes les constantes de force entre atomes premiers et seconds voisins sont déterminés de la même façon. Les termes du tenseur de force on-site,(l=k), sont déduits de la règle de somme acoustique satisfaite par les constantes de force :

$$\sum_{l} \phi_{likj} = 0 = \sum_{k} \phi_{likj} \,. \tag{4.2.5}$$

La seconde étape est le calcul proprement dit du spectre de phonons par notre méthode appliquée à une cellule relaxée. Le déroulement est visualisé dans la figure suivante.

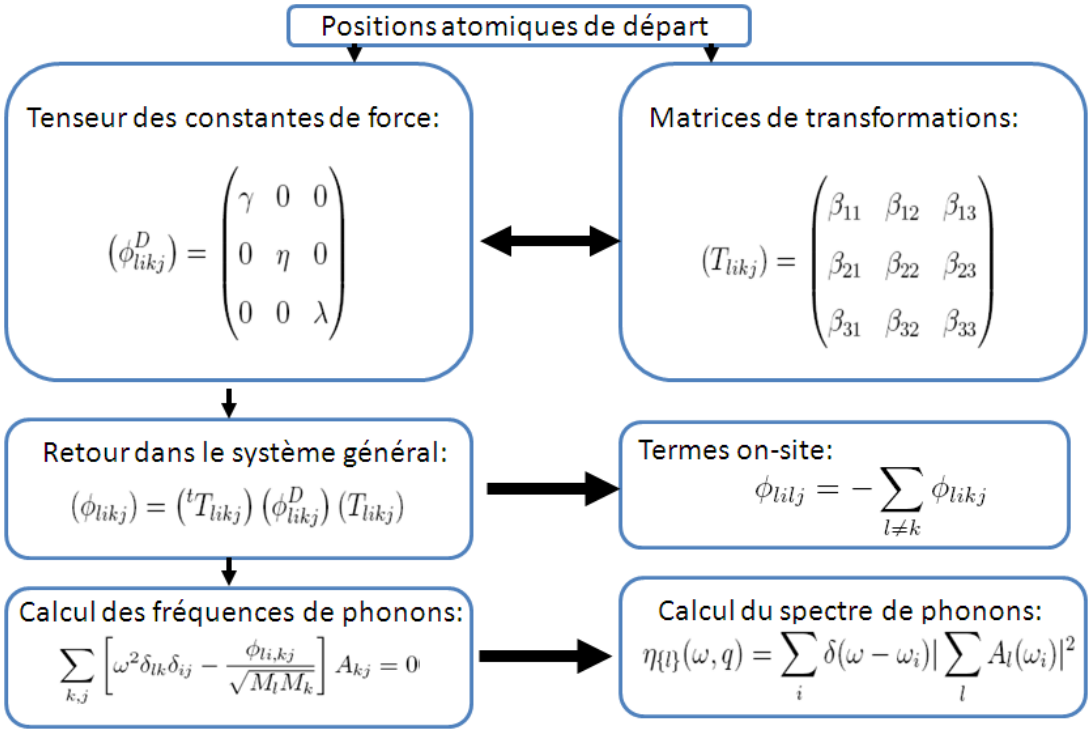


FIG. 4.2.2 – Schéma du déroulement des opérations dans la méthode des constantes de force linéarisée.

Les opérations sont dans l'ordre :

- établissement des tenseurs des constantes de force ϕ^D_{likj} dans le système local. Ils sont obtenus par simple interpolation de la loi linéaire définie lors de la première étape ;
- construction de la matrice de passage T_{likj} pour retourner dans le système général de la matrice dynamique. Les systèmes locaux doivent être déterminés soigneusement en fixant prioritairement la direction des vecteurs associés à la plus grande valeur propre principale des tenseurs premiers et seconds voisins ;
- transformation des tenseurs des constantes de force dans le système général selon l'expression standard :

$$(\phi_{likj}) = \left({}^tT_{likj}\right)\left(\phi^D_{likj}\right)(T_{likj}) \; ; \tag{4.2.6}$$

- calcul des tenseurs "on-site" selon

$$\phi_{lilj} = -\sum_{k\neq l} \phi_{likj} \, ; \tag{4.2.7}$$

- calcul des fréquences des phonons. Les fréquences des phonons sont calculées au centre de la zone de Brillouin en résolvant le déterminant séculaire de l'équation dynamique :

$$\sum_{k,j}\left[\omega^2\delta_{lk}\delta_{ij} - \frac{\phi_{li,kj}}{\sqrt{M_l M_k}}\right] A_{kj} = 0 \, ; \tag{4.2.8}$$

- calcul du spectre de phonons.

  La densité d'états des phonons est exprimée en fonction des vecteurs propres A_{kj} fournis par l'équation dynamique. Au centre de la zone et pour un ensemble l d'atomes de la cellule, la densité d'états associée à cet ensemble s'exprime par :

$$\eta_{\{l\}}(\omega, q) = \sum_i \delta(\omega - \omega_i)|\sum_l A_l(\omega_i)|^2, \tag{4.2.9}$$

Le modèle de dynamique de réseau ainsi résumé est applicable en principe à tous les systèmes mixtes.

4.2.2 Comportement des constantes de force des systèmes (Zn,Be)Se et (Ga,In)As

Pour illustrer le fonctionnement de notre modèle nous rappelons la variation des constantes de force en fonction de la distance des semi-conducteurs mixtes (Zn, Be)Se et (Ga,In)As. Les résultats sont rapportés d'un calcul *ab initio* effectué sur une super-cellule à 64 atomes décrit en détail dans les références [81, 96]. Sur les figures (4.2.3) et (4.2.4) sont représentées les valeurs des constantes de force associées aux longueurs des liaisons entre premiers voisins et entre seconds voisins respectivement. Les valeurs sont le résultat de la diagonalisation de matrices 6×6 attachées à chaque liaison définies dans la section précédente. Chaque liaison est caractérisée par trois constantes de force réelles qui suffisent à la décrire entièrement dans le système local des constantes de force.

Les faits marquants sont les suivants. Les constantes de force de plus grande valeur pour la liaison cation-anion et anion-anion montrent une variation quasi linéaire avec la distance. Les deux autres valeurs des constantes de force sont pratiquement constantes et peuvent être considérées comme égales lors de la paramétrisation. Pour les liaisons cation-cation les constantes de force sont supposées invariables dans tout l'intervalle des longueurs.

Nous avons vérifié que la propriété de variation linéaire des constantes de force s'observe quelle que soit la composition du système mixte. Il est clair que les longueurs des liaisons étant connues, l'interpolation ne pose aucune difficulté dans le système de vecteurs locaux.

4.2.3 Systèmes de vecteurs locaux premiers et seconds voisins

Les vecteurs du système local $(\vec{u}_i)$, i=1,6, associés aux matrices 6×6 ont été visualisés par des flèches de longueur proportionnelle à leur valeur propre. Il apparaît que pour chacune des liaisons premiers voisins cation-anion le vecteur associé à la plus grande valeur propre est pratiquement dirigé suivant la liaison alors que les deux autres vecteurs associés aux constantes de force non radiales sont situés dans un plan perpendiculaire à la liaison. Le résultat est représenté sur la figure (4.2.5) pour une liaison quelconque prise parmi les liaisons premiers voisins. Le résultat précédent permet de construire un système local premiers voisins de la façon suivante. Les coordonnées des atomes l et k servent à

définir la direction du vecteur propre ($\vec{u}_1^{lk}$) associé à la constante de force radiale. Les deux autres vecteurs propres sont perpendiculaires à ($\vec{u}_1^{lk}$) , mais leur orientation présente une indétermination au regard des valeurs de leurs constantes de force ortho-radiales qui sont pratiquement égales. En fait, toute combinaison de ces deux vecteurs peut convenir. Dans notre procédure de calcul nous faisons un choix arbitraire en définissant systématiquement un plan sous-tendu par la droite de la liaison l,k et par la droite de la liaison tétraédrique la plus courte de l'atome l ou k. Le vecteur ($\vec{u}_2^{lk}$) situé dans ce plan est pris perpendiculaire à ($\vec{u}_1^{lk}$) et le vecteur ($\vec{u}_3^{lk}$), perpendiculaire au plan, est défini par le produit vectoriel entre ($\vec{u}_1^{lk}$) et ($\vec{u}_2^{lk}$).

L'analyse des résultats *ab initio* pour les liaisons seconds voisins montre une différence

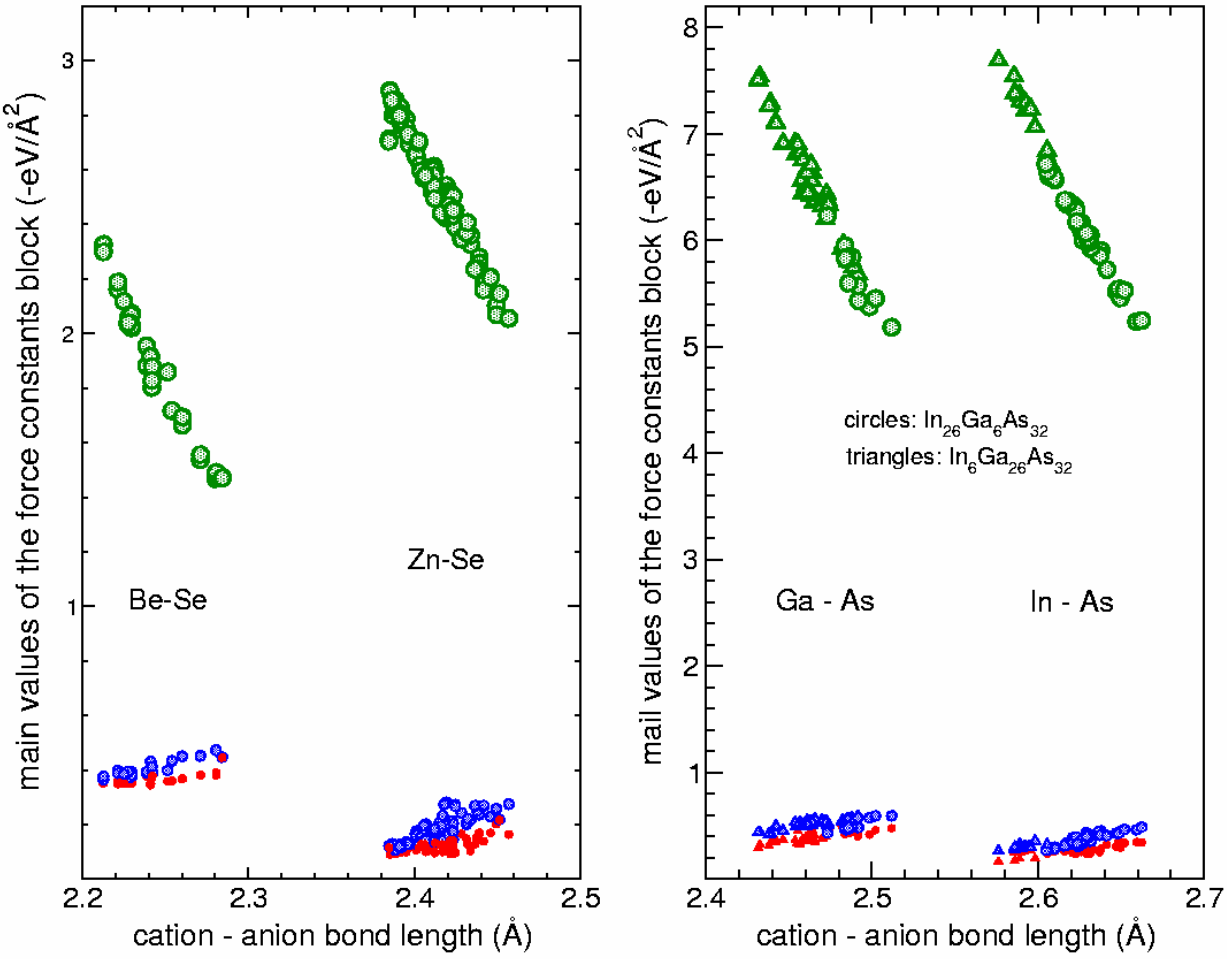


FIG. 4.2.3 – Variations de l'élément radial ("stretching") et des éléments ortho-radiaux ("bending") du tenseur diagonal local des constantes de force premiers voisins en fonction des longueurs de liaison. Les composés (Be, Zn)Se et (In, Ga)As ont été considérés et les résultats de plusieurs cellules à plusieurs concentrations ont été rassemblés.

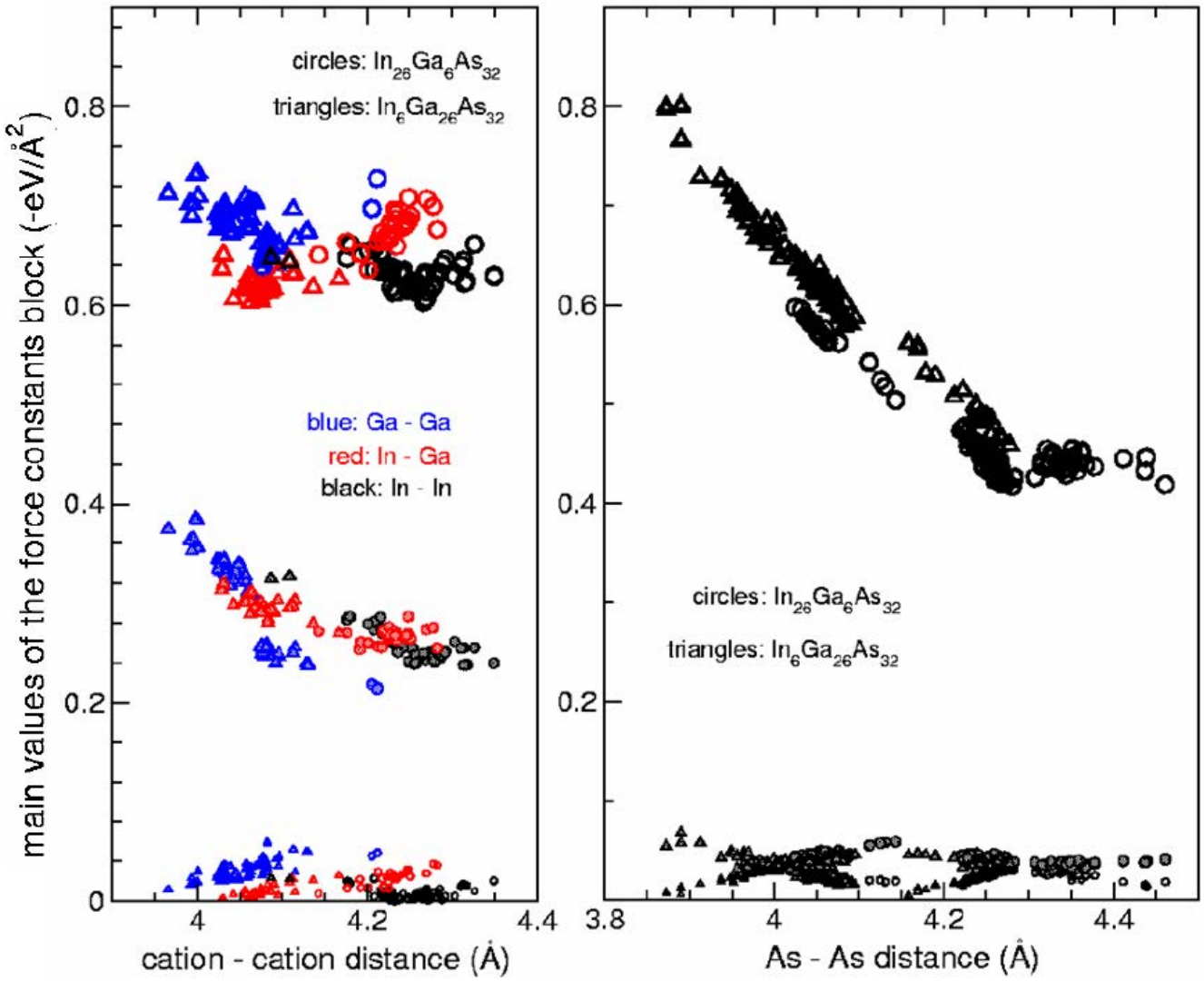


FIG. 4.2.4 – Variations de l'élément radial ("stretching") et des éléments ortho-radiaux ("bending") du tenseur diagonal local des constantes de force seconds voisins en fonction des longueurs de liaison. Les composés (Be, Zn)Se et (In, Ga)As ont été considérés et les résultats de plusieurs cellules à plusieurs concentrations ont été rassemblés.

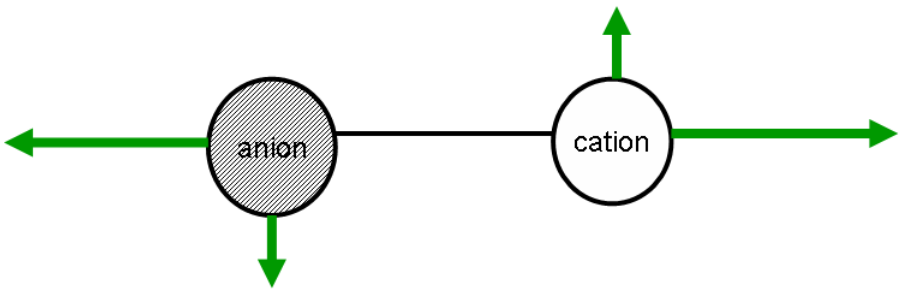


FIG. 4.2.5 – Système local premiers voisins.

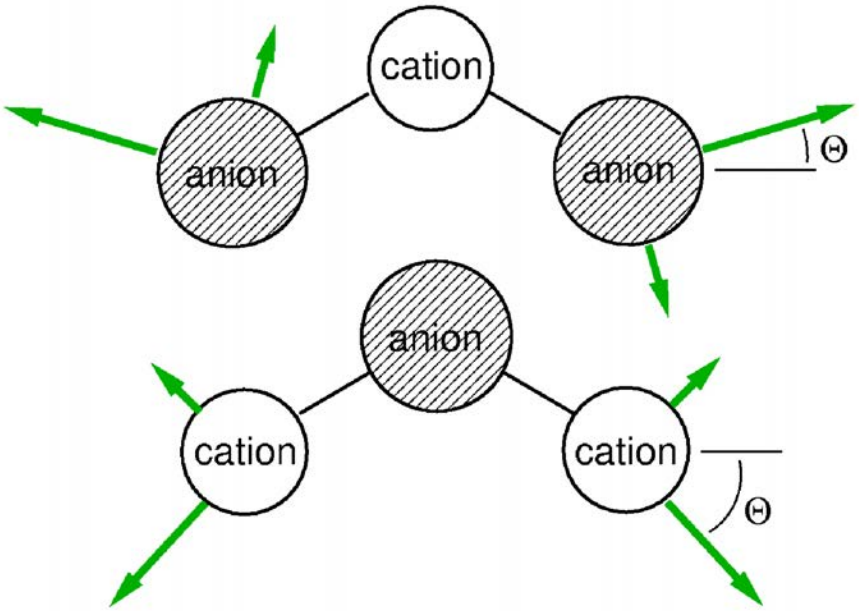


FIG. 4.2.6 – Systèmes locaux (anion-anion, cation-cation).

notable par rapport aux liaisons entre voisins immédiats. La direction du vecteur propre associé à la plus grande constante de force n'est plus colinéaire avec l'axe de la liaison comme cela est montré sur la figure (4.2.6) reproduisant de façon shématique respectivement une liaison quelconque cation-cation et anion-anion. L'exploitation des résultats met en évidence que pour chacune des liaisons seconds voisins le vecteur de plus grande valeur propre est pratiquement situé dans le plan P formé des deux atomes l, k de la liaison et leur premier voisin commun m, sa composante perpendiculaire à ce plan ayant un module plus faible. Ce résultat est particulièrement intéressant car la localisation dans le plan P supprime la liberté de rotation autour de l'axe de la liaison qui aurait rendu difficile la détermination d'une orientation unique applicable à toutes les liaisons. Un second vecteur propre associé à la constante ortho-radiale de plus grande valeur est lui aussi dans le plan P. Cette donnée supplémentaire fixe entièrement les directions du système de vecteurs propres. Pour repérer les vecteurs de façon systématique il suffit de se doter d'un référentiel intermédiaire $(\vec{e_i})$, i=1, 3 possédant deux vecteurs dans le plan P. L'orientation la plus simple de ces vecteurs est de choisir $(\vec{e_1})$ suivant la liaison et $(\vec{e_2})$ perpendiculaire à $(\vec{e_1})$. Un seul paramètre est alors nécessaire pour repérer le système de vecteurs propres unitaires représentés par $(\vec{u_i}^{l,k})$, $i = 1, 3$. Nous avons choisi l'angle entre $(\vec{e_1})$ et $(\vec{u_1}^{l,k})$ que nous avons désigné par $\Theta^{l,k}$. La disposition relative des deux systèmes locaux $(\vec{e_1})$ et $(\vec{u_i}^{l,k})$ est schématisée sur la figure (4.2.7) où les atomes l, k et m sont dans le plan de cette

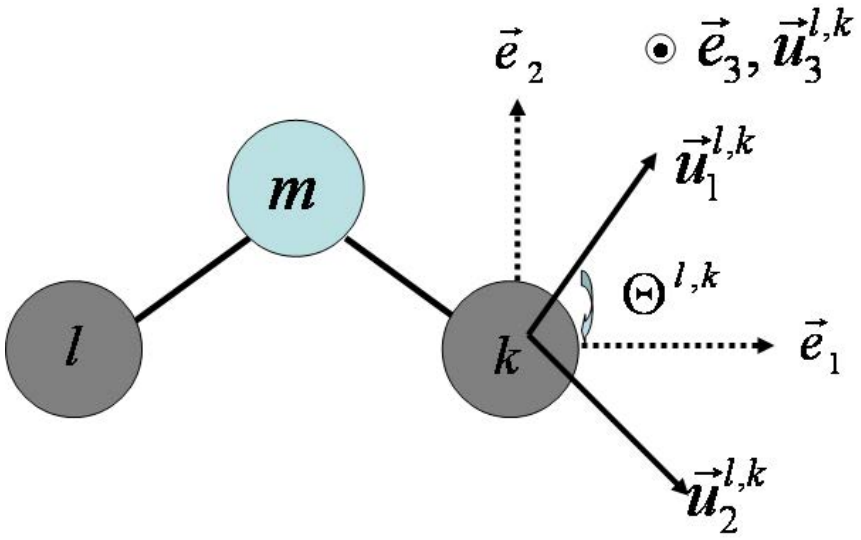


FIG. 4.2.7 – Représentation schématique des systèmes locaux unitaires $(\vec{e_i})$ et $(\vec{u_i}^{l,k})$, i=1, 3. Les atomes l, k et m ainsi que les vecteurs $(\vec{e_1})$, $(\vec{e_2})$, $(\vec{u_1}^{l,k})$ et $(\vec{u_2}^{l,k})$ sont dans le plan de la figure.

figure. Le système $(\vec{e_i})$ est entièrement déterminé à partir des coordonnées des atomes l, k et m dans le système général. Le système $(\vec{u_i}^{l,k})$ s'en déduit dès lors que $\Theta^{l,k}$ est connu. Il est alors trivial d'exprimer les tenseurs des constantes de force dans le système général en se servant de la matrice de passage du système de vecteurs propres vers celui de la matrice dynamique.

A ce stade nous faisons appel au dernier résultat issu du calcul *ab initio* qui concerne la variation de l'angle $\Theta^{l,k}$ d'une liaison à l'autre. Les valeurs de l'angle $\Theta^{l,k}$ sont dispersées dans un intervalle de 2 à 3 degrés que nous considérons suffisamment petit pour attribuer une même valeur moyenne Θ à toute les liaisons. Nous avons vérifié que la prise en compte de l'angle Θ est primordial pour reproduire au mieux le spectre de phonons et que la valeur moyenne ne dégrade pas le résultat.

4.2.4 Tests de validation de l'approche des constantes de force linéarisées

Afin de comparer nos résultats à ceux d'un calcul *ab initio* [81], nous calculons les courbes de densités spectrales d'après les relations (4.2.8) et (4.2.9). Les constantes de force ϕ_{likj} figurant dans (4.2.8) ont été évaluées pour chaque paire d'atomes l, k selon l'approche des constantes de force linéarisées décrite dans la section 4.2.1. La fonction de

Dirac dans l'expression de la densité d'états a été remplacée par une fonction de Lorentz de largeur 10 cm^{-1}. Les tests ont été conduits dans des conditions similaires à celle des résultats *ab initio* en utilisant les mêmes cellules relaxées à 64 atomes pour la méthode de constantes de force linéarisées. La matrice dynamique est construite après avoir déterminé les angles moyens qui fixent les directions des vecteurs propres par rapport aux axes des liaisons.

Pour le système mixte (Zn, Be)Se les valeurs des angles Θ sont $-47°$ pour Be−Be et Be−Zn, $-39°$ pour Zn−Zn et $+16°$ pour Se−Se. Les densités d'états partielles de l'alliage $Be_xZn_{1-x}Se$ calculées à plusieurs concentrations par les deux approches sont tracées sur la figure (4.2.8). Les structures observées dans les spectres correspondent aux modes optiques des deux composés parents. Elles sont largement séparées en fréquence à cause de la forte différence des masses et de la grande rigidité de la liaison Be−Se comparée à celle de la liaison Zn−Se. Ainsi l'intervalle entre 200 cm^{-1} et 300 cm^{-1} est attribué aux fréquences de vibration Zn−Se et les fréquences au-delà de 400 cm^{-1} à Be−Se. L'analyse comparative des courbes à trois concentrations différentes montre la présence des mêmes structures et une bonne similitude entre les spectres calculés.

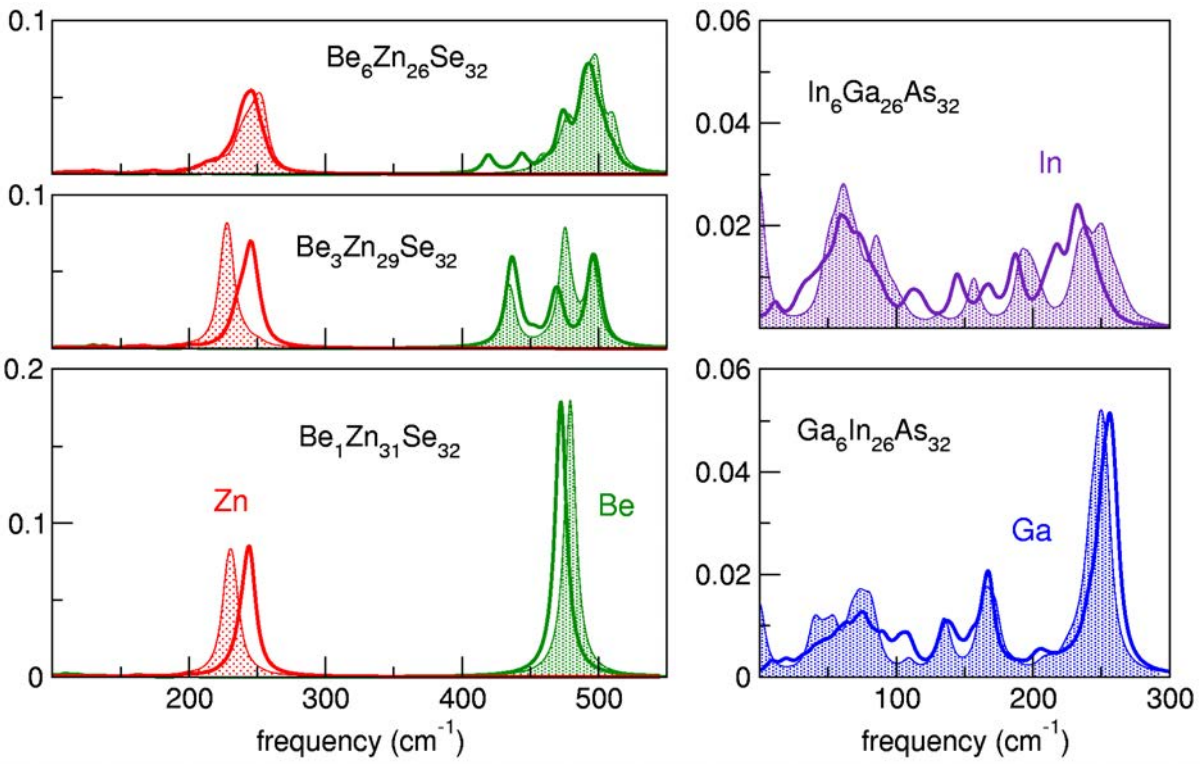


FIG. 4.2.8 – Comparaison entre les spectres de phonons *ab initio* (régions ombrées) et les spectres obtenus dans l'approche des constantes de force linéarisées (trait épais).

Pour le système (In, Ga)As les angles valent $-52°$ pour Ga−Ga, $-41°$ pour In−In, $-46°$ pour In−Ga et $+28°$ pour As−As. Comme pour l'exemple précédent, les structures des spectres *ab initio* et des constantes de force linéarisées montrent aussi un niveau de correspondance très statisfaisant (Fig. 4.2.8).

La modélisation proposée pour le calcul des constantes de force fournit, d'après notre critère de comparaison, des résultats équivalents à ceux d'un calcul *ab initio*. Notre critère n'est pas la recherche de la coïncidence entre toutes les structures présentes dans les spectres *ab initio* et ceux provenant des constantes linéarisées. La méthode des constantes de force linéarisée doit simplement être assez précise pour reproduire le comportement bimodal, le but étant de pouvoir l'appliquer à de grandes super-cellules. Les tests effectués sur les systèmes (Zn, Be) Se et (In, Ga)As ont montré que c'était bien le cas.

4.2.5 Conclusion de la section 4.2

Les orientations des vecteurs propres pour (Zn, Se)Be et (Ga, In)As de structure zinc-blende n'exigent aucun paramètre pour les liaisons premiers voisins et un seul paramètre angulaire pour les liaisons seconds voisins. Ce résultat a été obtenu en admettant une tolérance 1 à 1.5 degrés sur l'orientation des vecteurs propres autour de l'orientation moyenne. L'orientation systématique des vecteurs propres par rapport à l'axe de la liaison pour les deux types de voisins permet l'application de notre modèle. Il reproduit l'allure générale des spectres de phonons avec toutes ses structures ainsi que l'évolution de leur intensité en fonction de la concentration. Par comparaison au spectre *ab initio* on relève simplement de faibles écarts de position des pics sur l'échelle des fréquences. Ces différences ne portent pas à conséquence car elles ne modifient pas l'interprétation des spectres. Le modèle est simple à mettre en oeuvre et représente une alternative pour traiter économiquement de grandes cellules.

4.3 Application de la méthode des constantes de force linéarisées à (In, Ga)As

La méthode des constantes de force linéarisées à été appliquée à (In, Ga)As pour calculer le spectre vibrationnel avec des super-cellules supérieures à $4{\cdot}10^3$ atomes. Ces

derniéres ont été préalablement relaxées par Frank Glas [F.G.] du Laboratoire de Photonique et de Nanostructure (LPN-CNRS) à Marcoussis qui possède le savoir-faire pour réaliser la relaxation empirique sur des super-cellules géantes dans le cadre du modèle de Keating [22] à deux paramètres, décrit dans le paragraphe suivant. Le responsable du thème "Percolation-alliage" de notre laboratoire (O. Pagès) a proposé à [F.G.] d'utiliser ses super-cellules relaxées pour calculer les spectres de phonons. [F.G.] a immédiatement accédé à notre demande en nous fournissant des cellules relaxées de taille adaptée à nos moyens informatiques. La comparaison des spectres calculés aux spectres expérimentaux et *ab initio* montre que pour décrire les phonons, il est primordial de simuler de manière satisfaisante l'ordre local.

4.3.1 Modèles de Keating harmonique et anharmonique

Le modèle de champ de force de valence dans l'approche de Keating [22] et de Martin [23] a été étendu par Podgórny *et al* [101] aux composés III-V et utilisé par [F.G.]. L'énergie élastique U est exprimée par la relation :

$$U = \frac{1}{4}\sum_{i,j}\frac{3}{4}\alpha_{ij}\frac{(r_{ij}^2 - r_{0,ij}^2)^2}{r_{0,ij}^2} + \frac{1}{4}\sum_{i,j,k\neq j}\frac{3}{4}\beta_{ijk}\frac{(\vec{r}_{ij}\cdot\vec{r}_{ik} - r_{0,ij}\cdot r_{0,ik}\cos(\theta_{0,ijk}))^2}{r_{0,ij}\cdot r_{0,ik}}\,. \qquad (4.3.1)$$

L'indice i parcourt les atomes de la cellule, j et k désignent les quatre premiers voisins de l'atome i , $\vec{r}_{ij}$ est le vecteur qui joint l'atome i à l'atome voisin j, r_{0ij} est la distance à l'équilibre, θ_{0ijk} est l'angle de la liaison tétraédrique.

α_{ij} et β_{ijk} sont des grandeurs ayant la dimension d'une constante de force qui décrivent respectivement les forces d'étirement et les forces qui font varier l'angle entre deux liaisons connectées à un atome commun.

La distorsion des longueurs est aussi présente dans le second terme de (4.3.1) par la présence du produit scalaire $\vec{r}_{ij}\cdot\vec{r}_{ik}$.

Les paramètres sont habituellement ajustés sur les constantes élastiques et les fréquences de phonons expérimentales ou sur des résultats de calculs *ab initio*. Dans le modèle de Keating, l'énergie élastique se compose de deux contributions provenant des forces de valence : les forces à deux corps α entre premiers voisins et les forces à trois corps β. Par rapport au modèle général du champ des forces de valence de la section (1.3.3), seul le terme angulaire en $(\delta\theta_{ijk})^2$ est retenu dans le potentiel de Keating, les autres termes à

trois corps étant négligés. L'énergie élastique dans le modèle de Keating harmonique est exprimée sous la forme de termes quadratiques en fonction de la distorsion par rapport à la situation d'équilibre.

Lorsqu'on est en présence de distorsions importantes qui se traduisent par une courbe d'énergie élastique qui s'écarte de la forme quadratique, il faut inclure les termes d'ordre supérieur. Une façon d'incorporer les termes supérieurs a été proposée par Rücker *et al* [102] qui ont admis que les constantes de force dépendaient explicitement de la distorsion locale. Ainsi les auteurs postulent que la force de valence à deux corps α_{ij} dépend uniquement de la variation de la distance r_{ij} et qu'elle peut se mettre sous la forme :

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 f(r_{ij}), \tag{4.3.2}$$

alors que la constante de force à trois corps β_{ijk} dépend des longueurs des deux liaisons et de l'angle selon une fonction g telle que :

$$\beta_{ijk} = \beta_{ijk}^0 g(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}). \tag{4.3.3}$$

L'indice zéro correspond à l'approximation harmonique.

Rücker *et al* [102] ont réussi à déterminer les fonctions f et g à partir d'un calcul DFT *ab initio*. Les lois renormalisées suivies par les constantes de force s'écrivent :

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}}\right)^4, \tag{4.3.4}$$

$$\beta_{ijk} = \beta_{ijk}^0 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}}\right)^{\frac{7}{2}} \left(\frac{r_{ik}^0}{r_{ik}}\right)^{\frac{7}{2}} \left(\frac{\theta^0}{\theta_{ijk}}\right)^{\nu}. \tag{4.3.5}$$

Il est à remarquer que l'exposant de valeur 4 pour la dépendance des longueurs de liaison est universel pour tous les alliages binaires du groupe IV et que l'exposant ν dépend du matériau.

L'expression finale du potentiel de Keating anharmonique est donné par la forme habituelle (4.3.1) dans laquelle on remplace les constantes de force α_{ij} et β_{ijk} par leur expression (4.3.4) et (4.3.5).

4.3.2 Procédure de relaxation (Frank Glas)

Dans un alliage totalement désordonné composé d'atomes ayant des rayons ioniques ou covalents différents, on observe des déplacements statiques des atomes par rapport aux sites des sous-réseaux parfaits. Pour déterminer ces déplacements atomiques statiques [F. G.] se sert de l'expression (4.3.1) de l'énergie élastique de Keating [22] qui tient compte de l'environnement tétraédrique de la structure zinc-blende. Cette énergie correspond au travail d'allongement des liaisons entre proches voisins ainsi que des forces qui font varier l'angle entre deux liaisons issues d'un atome commun. Les positions des atomes déplacés sous l'action de ces forces constituent la structure relaxée.

Pour reproduire la situation du cristal aléatoire (A, B)C, [F. G.] commence par fixer les atomes A et B du groupe III sur les sites de l'un des sous-réseaux sans introduire de corrélation entre les occupations des sites. Les sites de l'autre sous-réseau comprennent uniquement des atomes C du groupe V. Les atomes sont ensuite déplacés par rapport à leurs sites sans les permuter. L'opération de déplacement est réitérée jusqu'à ce que aucun des atomes soient déplacés de plus de $2{\cdot}10^{-4}$ Å par rapport à leurs positions antérieures. Les positions d'équilibre sont fixées par le minimum de l'énergie élastique (4.3.1) calculée par rapport à tous les déplacements atomiques. Cette procédure a été utilisée par [F. G.] pour construire des super-cellules de très grande taille ($6.5{\cdot}10^6$) avec lesquelles il a étudié les effets des déplacements atomiques statiques en diffraction électronique et de RX, ainsi qu'en microscopique électronique [103, 104]. Les effets de taille se manifestent par des contributions diffuses sur les diagrammes de diffraction des alliages III-V et par du contraste dans les images en microscopie. Les caractéristiques des différents clichés ont été interprétées de manière satisfaisante par [F. G.] en calculant les effets des déplacements statiques sur de grands échantillons d'alliages désordonnés simulés par le modèle VFF de la relation (4.3.1).

4.3.3 Résultats et Discussion

Les spectres de vibrations ont été calculés avec des cellules relaxées mises à notre disposition par [F. G.] auxquelles nous avons appliqué la méthode décrite dans la section 4.2. Les courbes de densités de phonons au centre de zone de (In, Ga)As à 50% sont représentées pour les trois super-cellules fournies sur les figures (4.3.1-4.3.3). Nous avons

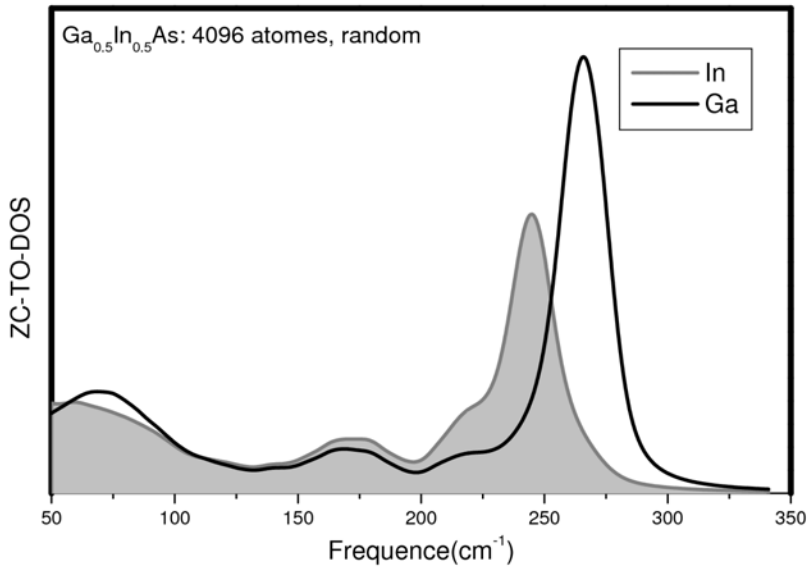


FIG. 4.3.1 – Spectres de vibration de (Ga,In)As à 50% au centre de zone, calculés par la méthode des constantes de force linéarisées pour une super-cellule relaxée à 4096 atomes (structure relaxée par la méthode VFF) et paramétrisée par Frank Glas.

utilisé un amortissement de 10 cm^{-1} comme dans nos calculs *ab initio* du chapitre 3, valeur qui correspond aussi à la résolution expérimentale. Les trois spectres sont absolument similaires lorsqu'on examine la position des structures sur l'échelle des fréquences, seules les intensités proportionnelles au nombre d'atomes des super-cellules varient. Il est clairement visible que les spectres calculés se limitent à deux structures : celle de fréquence la plus haute attribuée à la liaison Ga−As et celle de la fréquence la plus basse assignée à la liaison In−As. Aucune des liaisons ne présente un comportement bimodal et on se trouve dans la situation 1-liaison → 1-mode. Ce résultat peut être illustré par la distribution des liaisons en fonction de la distance reproduite sur la figure (4.3.4). La distribution affiche elle aussi un comportement bimodal au sens où elle maintient l'identité des liaisons premiers voisins dont les longueurs restent proches des valeurs des composés parents. Ce comportement est celui mis en évidence par les expériences EXAFS [105, 106].

La constatation qui s'impose est qu'avec une super-cellule relaxée avec le modèle de Keating standard et une matrice dynamique construite avec nos constantes de force linéarisées on n'observe aucun comportement bimodal. Comme nous avons mis l'accent sur la description correcte des constantes de force, l'explication de ce résultat est à chercher au niveau de la relaxation de la super-cellule. Avec un potentiel de Keating standard les

atomes sont déplacés par des forces de rappel produites par des constantes invariables avec la distance au contraire des méthodes *ab initio* où la force est produite par des constantes élastiques qui dépendent de la longueur de la liaison. Les deux façons de relaxer ne conduisent pas *in fine* au même désordre structural. L'essai sur (In, Ga)As montre qu'une super-cellule même de grande taille (10^4 atomes) ne donne pas naturellement le résultat escompté. L'observation du comportement bimodal(voir la figure 4.3.5) pour (In, Ga)As à 50% par un calcul *ab initio* sur une cellule de taille restreinte (108 atomes) confirme que pour les phonons il est essentiel de reproduire le désordre de l'alliage, même si ce n'est que pour un nombre limité d'atomes. Plus généralement l'interprétation des phénomènes liés au désordre de l'alliage n'est possible que si la super-cellule simule le désordre qui correspond à celui exploré par la sonde de mesure.

Une procédure cohérente, à l'instar d'un calcul *ab initio*, ne garantit pas automatiquement une description satisfaisante des spectres de phonons. Pour les alliages, la relaxation avec un potentiel de Keating harmonique et la construction de la matrice dynamique avec des constantes de force issues du même potentiel ne sont pas suffisantes pour décrire les

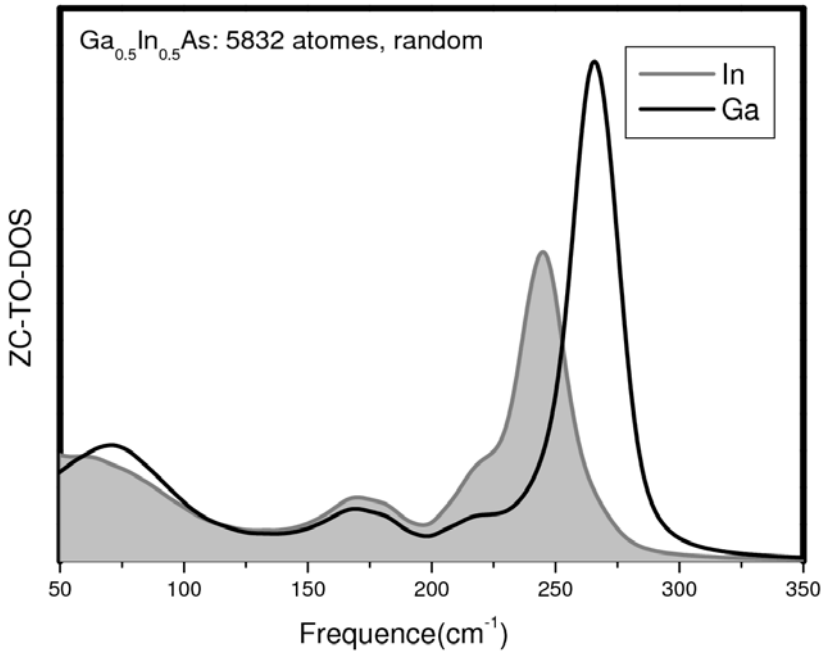


FIG. 4.3.2 – Spectres de vibration de (Ga,In)As à 50% au centre de zone, calculés par la méthode des constantes de force linéarisées pour une super-cellule à 5832 atomes, relaxée par la méthode VFF et paramétrisée par Frank Glas.

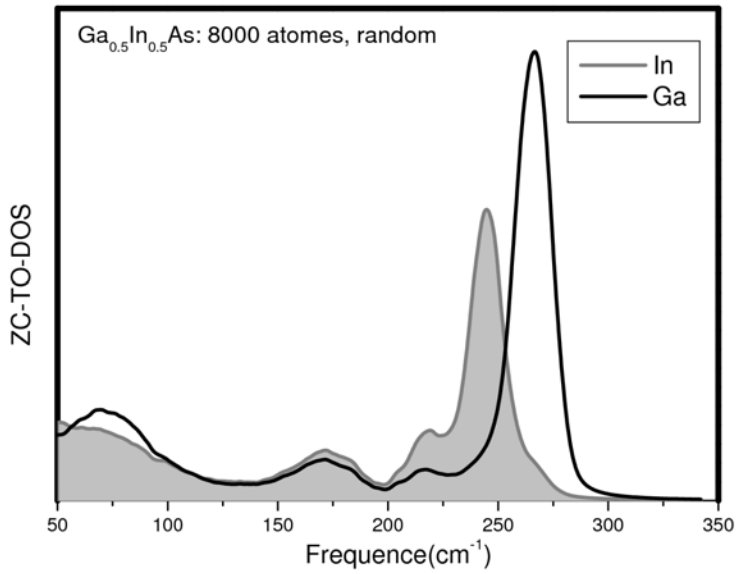


FIG. 4.3.3 – Spectres de vibration de (Ga,In)As à 50% au centre de zone, calculés par la méthode des constantes de force linéarisées pour une super-cellule à 8000 atomes, relaxée par la méthode VFF et paramétrisée par Frank Glas.

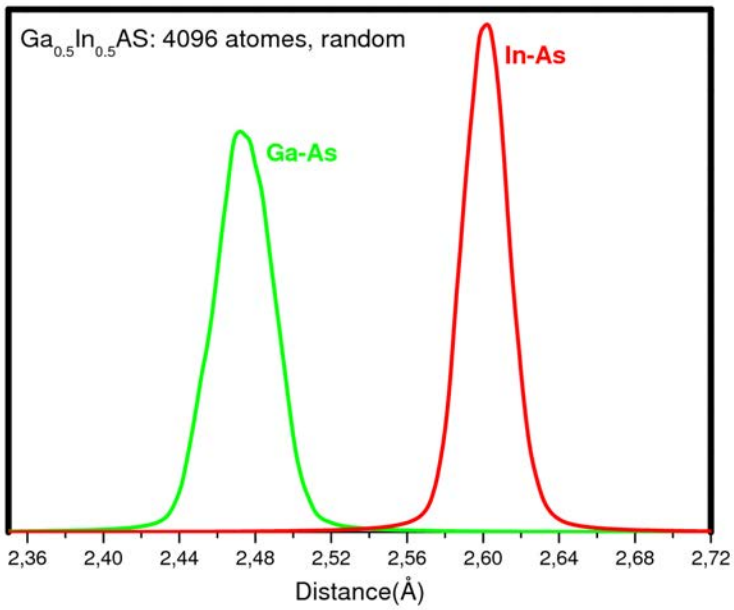


FIG. 4.3.4 – Densités des longueurs de liaisons (Ga, In)As à 50% déduites de la super-cellule à 4092 atomes, relaxée par la méthode VFF et parametrisée par Frank Glas.

spectres. Ce résultat, montré par Rücker *et al* [102], résulte du désaccord observé entre les spectres expérimentaux et théoriques. Les auteurs ont attribué cet échec au modèle de Keating standard qui ne rend pas compte des distorsions subies par un alliage aléatoire. Leur solution a été de proposer une version anharmonique du modèle de Keating dans lequel l'effet des fortes distorsions locales est inclus sous forme compacte et générale (4.3.4, 4.3.5). Le modèle anharmonique a permis aux auteurs précédents d'obtenir de très bons résultats pour les spectres Raman calculés sur les alliages Si_xGe_{1-x} par une simulation de l'alliage aléatoire avec une super-cellule à 512 atomes.

Une autre variante du modèle de champ de forces de valence applicable aux composés $A_{1-x}B_xC$ a été formulée par Silvermann *et al* [107]. Au contraire du potentiel original de Keating à deux paramètres pour décrire l'ensemble des interactions binaires et ternaires premiers voisins, les auteurs distinguent les interactions à trois corps. Les cinq constantes β attachées aux interactions ternaires A−C−A, C−A−C, B−C−B, C−B−C et A−C−B sont décrites par trois nouveaux paramètres dont les valeurs sont déterminées par ajustement sur un calcul *ab initio*. Le modèle a été utilisé pour étudier les propriétés thermodynamiques et structurales des alliages aléatoires $Ga_{1-x}In_xP$ à différentes concentrations. Le

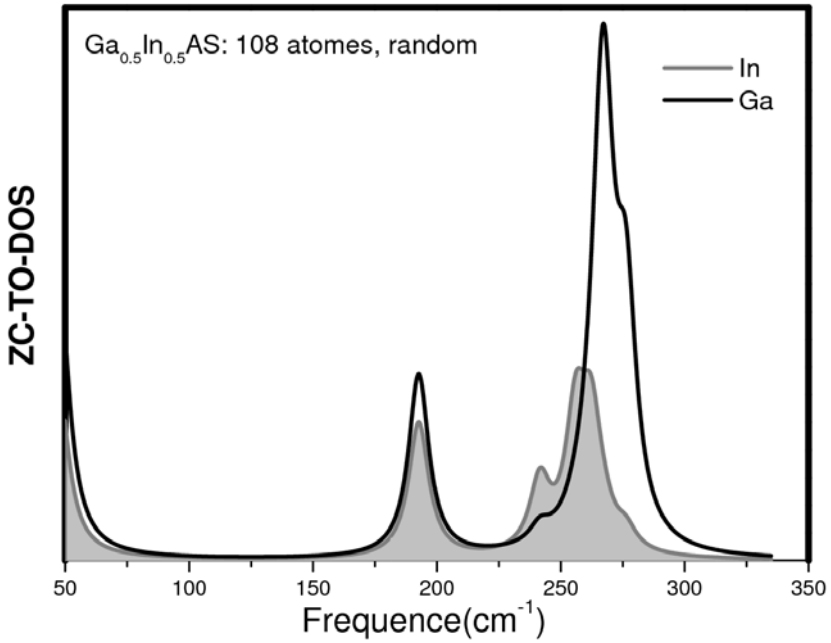


FIG. 4.3.5 – Spectres de vibration de (In, Ga)As à 50% au centre de zone, calculés avec le code PWscf pour une super-cellule à 108 atomes.

résultat qui nous intéresse plus particulièrement est la distribution des liaisons premiers voisins en fonction de la distance, représentée en grisé sur la figure (4.3.6) empruntée à la référence [107]. Les résultats ont été obtenus en relaxant une cellule à 10^3 atomes et en intégrant la statistique de 200 configurations. L'examen des courbes montre qu'elles sont asymétriques par rapport à leur valeur maximale à l'exception de la concentration à 50%. En convertissant les densités de liaisons en termes de fréquence de phonons, on peut mettre en évidence le comportement bimodal de l'alliage. Pour confirmer notre assertion nous raisonnons sur la liaison la plus courte Ga−P qui génère les fréquences les plus élevées. La distribution associée à un type de liaison reflète l'ensemble des liaisons comptabilisées dans sa propre région et dans la région hôte. A 10% d'indium le nombre

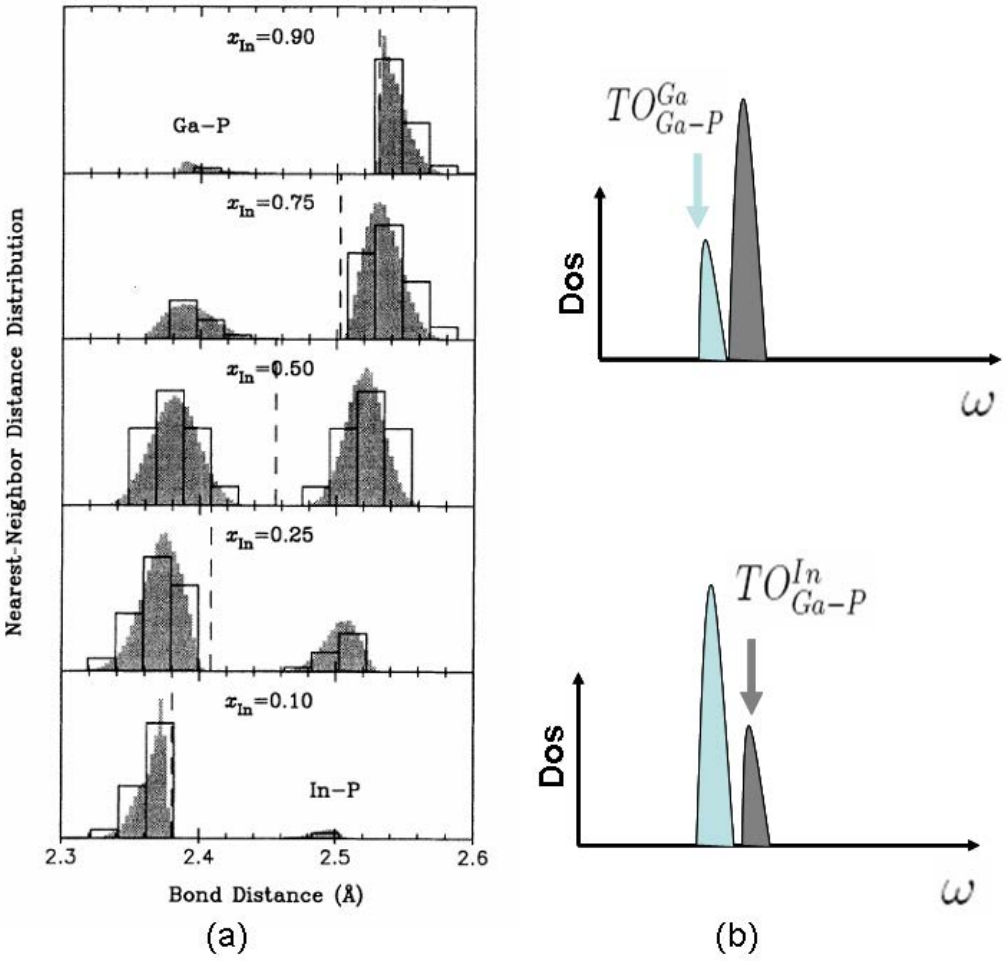


FIG. 4.3.6 – (a) Densités de liaisons pour l'alliage (In, Ga)P en fonction de la distance, structure relaxée par la méthode VFF (figure extraite de la réference [107]) ; (b) extrapolation de la densité d'états des liaisons Ga−P en fonction de la fréquence déduite de la figure (a).

des liaisons Ga−P dans la région riche en In est nettement plus faible que le nombre de liaisons Ga−P dans la région riche en P. Le déséquilibre est bien apparent sur la distribution de liaison et doit normalement se traduire par deux structures que nous avons schématisées sur la figure (4.3.6). Le pic de fréquence plus élevée originaire des liaisons Ga−P dans la région riche en In est beaucoup moins intense que celui de fréquence plus basse. A 90% d'indium nous avons la situation inverse où le pic de fréquence plus élevée devient prédominant. Malheureusement nos déductions conformes au modèle de percolation ne sont pas directement comparables au spectre de phonons issu du même modèle de Keating qui a servi à déterminer les positions des atomes de la cellule. Malgré l'absence de cette confrontation il ne fait aucun doute que le modèle de Keating à plusieurs constantes angulaires représente une autre alternative pour décrire les distorsions locales qui conduisent à un comportement bimodal des liaisons. Dans les calculs de Silverman *et al* [107], on ne voit que l'asymétrie sur la distribution des liaisons et non pas la bimodalité. Cependant des calculs *ab initio* plus récents [6] réalisés par Kim et Graf sur In(Ga, As) au seuil de percolation montre bien un comportement bimodal de la liaison Ga−As.

Il ressort de nos travaux ainsi que ce de Rücker *et al* [102] et de Silverman *et al* [107], relatés dans cette section, que le désordre de l'alliage doit être simulé avec un modèle de potentiel déduit de l'énergie élastique totale. Pour améliorer nos résultats sur (In, Ga)As nous pouvons garder notre approche hybride, constantes de force *ab initio* et relaxation avec un modèle de potentiel, à condition de relaxer la super-cellule avec un potentiel anharmonique. Le modèle de Keating à deux paramètres est le plus simple à mettre en oeuvre par étalonnage des paramètres sur notre loi de comportement des constantes de force. Il reste à vérifier rapidement que cette approche est suffisante pour décrire entièrement les distorsions de l'alliage qui sont à l'origine du comportement bimodal des liaisons.

4.3.4 Conclusion de la section 4.3

A priori nous sommes partis de l'idée qu'une cellule relaxée, apte à interpréter les clichés de diffusion diffuse des rayons X [103, 104], est *ipso facto* adaptée pour décrire les spectres de phonons. Cette hypothèse n'est pas confirmée lorsqu'on examine les spectres obtenus à partir de cellules dont les positions des sites occupés ont été déterminées avec un potentiel de Keating harmonique. L'explication provient de ce que les directions des

rayons X renseignent sur la pseudo périodicité du réseau, alors que les phonons voient le voisinage immédiat d'un atome. Notre calcul sur les grandes super-cellules a de plus montré que la variabilité de la constante de force ne garantit pas l'observation de deux modes par liaison. Il faut adopter une démarche cohérente où la relaxation et les constantes de force sont déduites toutes les deux de l'énergie élastique.

4.4 Conclusion du chapitre 4

Après avoir indiqué l'idée directrice de notre méthode des constantes de force linéarisée, nous avons décrit sa mise au point et explicité la procédure de linéarisation. Le test comparatif pour une même cellule relaxée *ab initio* entre les spectres premiers principes et le spectre calculé avec notre méthode permet de s'assurer de la linéarisation correcte des constantes de force. C'est à l'issue de cette étape de validation que la méthode est opérationnelle pour entreprendre l'étude des alliages mixtes à toutes les concentrations. La méthode est d'emploi facile et produit des résultats de teneur égale à ceux d'un calcul *ab initio*.

L'application de notre méthode à l'alliage (In, Ga)As a mis en lumière que le désordre perçu par les méthodes expérimentales dépend de la nature des moyens d'exploration utilisés. Ainsi les mesures EXAFS et la diffraction électronique en transmission d'une part et les spectres Raman d'autre part ne ressentent pas le même désordre local. L'exploration par les rayons X et les faisceaux d'électrons donnent accès respectivement aux longueurs moyennes des liaisons et à l'observation d'images contrastées. L'interprétation de ces données expérimentales à partir d'une cellule relaxée avec un potentiel VFF harmonique s'est montrée satisfaisante. Il en va autrement dans le cas des phonons où la différence de longueur de liaison se manifeste au niveau des fréquences qui amplifient leur effet. Dans ces conditions il est primordial que la cellule relaxée reflète au plus près les distorsions locales réelles. Pour satisfaire cette condition il faut générer le désordre avec un potentiel VFF anharmonique de préference ajusté sur un calcul d'énergie totale *ab initio*.

Bien que nous n'ayons pas pleinement concrétisé notre objectif de calculer le spectre Raman avec une super-cellule dont on est sûr qu'elle décrit l'alliage aléatoire, nous avons établi la procédure de calcul à employer. Avant d'utiliser avec sérénité notre méthode dans l'étude de l'ordre spontané CuPt selon les conclusions des travaux de Pagès *et al* [100]

nous devons réserver un sort particulier aux choix des super-cellules. Dans le calcul des spectres de phonons, seules pouvent être utilisées des super-cellules qui intègrent toutes les possibilités de substitutions rencontrées dans un alliage réel.

Conclusions générales

Le travail a été consacré à l'étude théorique des propriétés vibrationnelles et structurales d'alliages semi-conducteurs III-V. Il se compose d'un ensemble de résultats inédits obtenus au moyen de codes standards *ab initio* et d'une partie originale dans laquelle nous avons développé une méthode semi *ab initio* apte à traiter des super-cellules géantes.

Avant d'entreprendre l'étude des spectres vibrationnels nous nous sommes familiarisés à l'emploi des codes PWscf et SIESTA. Les paramètres techniques du code PWscf ont été optimisés en recherchant le minimum de l'énergie électronique totale. Les performances des codes PWscf et SIESTA ont été comparées sur les spectres au centre de zone des alliages (Zn, Be)Se calculées avec les mêmes super-cellules. On observe les mêmes structures dans les spectres respectifs des deux codes, à l'exception d'un décalage de 20 cm^{-1} des structures de la liaison Zn−Be. Cet écart entre les deux spectres, imputé au pseudo-potentiel du Be, est sans conséquence sur l'assignation des modes de vibrations. Après ces tests sur le maniement des codes et de sécurisation des résultats nous avons entrepris l'étude théorique des semi-conducteurs pour lesquels le comportement bimodal n'a pas encore été montré.

Le premier résultat a été établi pour l'alliage Zn(Se, Te) à 50% avec une super-cellule artisanale respectant la répartition égale des atomes Se et Te dans les plans de substitution. La densité d'états des phonons au centre de zone reproduit le spectre expérimental sur l'échelle des fréquences avec un léger décalage vers le rouge dont l'origine est attribuée à l'approximation LDA. Les structures du spectre mettent en évidence le comportement bimodal de la liaison la plus courte Zn−Se. En outre, nous avons calculé le paramètre Δ du modèle de percolation dont la valeur est proche de celle estimée par Pagès *et al.* Ces deux résultats ont permis de valider de manière indépendante le modèle de percolation pour cette catégorie de semi-conduteurs.

Les propriétés structurales et vibrationnelles ont ensuite été étudiées plus en détail sur les mêmes alliages Zn(Se, Te) à différentes concentrations avec des cellules à 64 atomes

construites selon un critère qui permet de contrôler le désordre. Le paramètre de réseau suit pratiquement la loi de Vegard, et la variation quasi linéaire des longueurs moyennes des liaisons Zn−Se et Zn−Te en fonction de la concentration est presque identique à celle déduite des expériences EXAFS. Le comportement bimodal s'observe facilement sur les spectres vibrationnels à 25%, 50% et 75% pour la liaison la plus courte. En simulant une résolution supérieure à la résolution expérimentale, le calcul montre que le comportement bimodal existe aussi bien pour la liaison la plus longue. Ce dernier résultat complète la validation du modèle de percolation qui prévoit un dédoublement des fréquences pour chaque type de liaison.

Le dédoublement n'est observable que si les conditions sont favorables, en premier lieu l'existence d'un désaccord de maille important entre les matériaux parents. Malgré l'effort déployé pour incorporer le désordre dans des cellules de taille raisonnable nos cellules améliorées par rapport aux cellules artisanales ne sont pas optimales. Alors que les fréquences des modes sont bien décrites, les intensités des structures qui leurs sont associées ne correspondent pas à celles des spectres expérimentaux.

Aussi longtemps que l'on s'intéresse aux liaisons qui sont à l'origine des structures des spectres, l'égalité entre les intensités relatives calculées et expérimentales n'est pas requise. Par contre si l'on veut utiliser les spectres Raman comme outil d'investigation de l'écart à l'ordre spontané, il faut disposer d'un spectre théorique qui ne présente aucune limitation par rapport au désordre naturel de l'alliage.

L'objet de notre dernière partie du travail entièrement nouvelle, consiste à proposer une méthode de calcul du spectre de phonons de qualité comparable à celui d'un calcul *ab initio* et qui soit applicable à une super-cellule représentative de la complexité de l'alliage. Cette méthode baptisée méthode des constantes de force linéarisée demande deux opérations. Une des opérations a pour vocation de déduire le comportement des constantes de force en fonction de la distance à partir d'un calcul *ab initio* effectué sur une super-cellule de taille restreinte. L'autre opération détermine les positions des sites atomiques d'une super-cellule aléatoire en minimisant l'énergie élastique totale exprimée à l'aide d'un potentiel de type VFF. La taille de la super-cellule est à l'initiative de l'auteur qui choisit son propre critère pour décrire l'alliage. La connaissance des constantes de force et des positions atomiques fournit rapidement le spectre par résolution de la matrice dynamique.

La procédure de linéarisation des constantes de force a été testée sur (Zn, Be)Se et (In, Ga)As avec des cellules produites d'un calcul *ab initio*. La procédure elle-même est suggérée par le comportement des constantes de force qui affichent une variation pratiquement linéaire en fonction de la longueur des liaisons. Les spectres calculés avec cette modélisation sont similaires aux spectres *ab initio* et conduisent à la même interprétation des structures. Après la validation de notre méthode sur des super-cellules *ab initio* nous avons poursuivi nos essais sur des super-cellules de l'alliage (In, Ga)As à 50% contenant 10^3 à 10^4 atomes préalablement relaxés avec un potentiel de Keating harmonique. L'absence de comportement bimodal relevé entre le spectre calculé et le spectre expérimental implique que le désordre induit par un potentiel harmonique ne correspond pas au désordre réel de l'alliage exprimé dans le spectre de phonons. Cette limitation inhérente au potentiel harmonique a déjà été constatée sur les alliages binaires $Si_{1-x}Ge_x$ et a été éliminée par l'emploi d'un potentiel anharmonique. Pour que notre validation du modèle de percolation soit complète il nous reste à produire et à tester des spectres calculés avec des nouvelles super-cellules relaxées avec un potentiel VFF dérivé de l'énergie élastique.

Les perspectives ouvertes par notre travail découlent de la possibilité d'avoir un spectre théorique qui reproduit fidèlement celui de l'alliage. En plus de la validation du modèle de percolation au niveau des intensités des structures, il permet la confrontation entre les spectres théoriques et expérimentaux. Tout écart relevé entre le spectre théorique et expérimental est susceptible d'être interprété en terme de défaut structural par rapport à l'ordre CuPt. La connaissance des spectres de phonons en tout point de la zone de Brillouin donne accès aux propriétés thermodynamiques des alliages tels que la chaleur spécifique et l'énergie libre. L'universalité du modèle de percolation peut être étendu à tous les types d'alliage y compris à ceux constitués de plus de trois composants.

Pour clore la conclusion nous précisons la part effective que nous avons pris dans ce travail.

Le premier apport a consisté à valider le modèle de percolation. Nous avons montré le comportement bimodal à la fois pour la liaison courte et pour la liaison longue dans Zn(Se, Te) et confirmé le paramètre d'entrée du modèle de percolation. Nos contributions apparaissent dans un quatre articles publiés et un article soumis :

– Andrei Postnikov, Olivier Pagès, Jihane Souhabi, Ayoub Nassour, and Joseph Hugel. "Impurity vibration modes in II-VI and III-V mixed semiconductors". *Phys.*

Status Solidi A **5**, No. 5, 1030-1033 (2009) ;

– Jihane Souhabi, Allal Chafi, Mohammed Kassem, Ayoub Nassour, Jérôme Gleize, A. V. Postnikov, J. Hugel, and Olivier Pagès. "Description of vibrational properties of random alloy $ZnTe_{1-x}Se_x$ within the percoaltion model". *Phys. Status Solidi C* **6**, No. 5, 1187-1190 (2009) ;

– O. Pagès, A. Postnikov, M. Kassem, A. Chafi, A. Nassour and S. Doyen, "Unification of the phonon mode behavior in semiconductor alloys" : Theory and *ab initio* calculations", *Phys. Rev. B* **77**, 125208 (2008) ;

– A. Postnikov, O. Pagès, A. Nassour and J. Hugel, "Impurity modes and effect of clustering in diluted semiconductor alloys", Conference Proceedings of NAMES 2007, 3rd France-Russia ARCUS Seminar (7-9 nov. 2007, Metz, France) ;

– O. Pagès, A. Chafi, J. Souhabi, A. Nassour and A. Postnikov, "Unification of the phonon mode behavior in semiconductor alloys", *Physica Status Solidi C* : Conference Series. 16 th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Berlin (Germany), 15-19 Septembre 2008 (soumis).

Le second apport est l'établissement de la méthode des constantes de force linéarisées . Nous avons développé sa mise au point et validé son applicabilité aux alliages semi-conducteurs. Cette méthode inédite à été présentée sous forme de poster intitulé :

– A. Nassour, J. Hugel et A. Postnikov. "Semi-self-consistent lattice dynamics in mixed semiconductors on the basis of *ab initio* electronic structure calculations", International Conference on Phonon Scattering in Condensed Matter (Paris-France-July 15-20, 2007)

et a donné lieu à publication de l'article intitulé :

– A. Nassour, J. Hugel and A. Postnikov, "Linearized force constants method for lattice dynamics in mixed semiconductors", *Journal of Physics : Conference Series*, **92** (2007) 012139.

Acronymes

VFF : Valence Force Field

ABCM : Adiabatic Bond Charge Model

BO : Born–Oppenheimer

HF : Hellmann–Feynman

IBS : Incomplete Basis Set

DFT : Density Functionnal Theory

LDA : Local Density Approximation

GGA : Generalized Gradient Approximation

DOS : Density of States

SQS : Special Quasirandom Structures

SIESTA : “Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms”

PWscf : “Plane–Wave Self–Consistent Field”

MREI : Modified Random Isodisplacement

VCA : Virtual Cristal Approximation

TO : Transverse optic

LO : Longitudinal optic

EXAFS : Extended X–ray Absorption Fine Structure

Bibliographie

[1] J. A. V. Vechten et T. K. Bergstresser, Phys. Rev. B **1**, 3351 (1970).

[2] I. F. Chang et S. S. Mitra, Phys. Rev **172**, 924.

[3] R. J. Elliott, J. A. Krumhansl et P. L. Leath, Rev. Mod. Phys **46**, 465 (1974).

[4] A. Chafi, O. Pagès, A. Postnikov, J. Gleize, V. Sallet, E.Rzepka, L. H. Li, B. Jusserand et J. C. Harmand, Appl. Phys. Lett. **91**, 51910 (2007).

[5] O. Pagès, A. Chafi, D. Fristot et A. Postnikov, Phys. Rev. B **73**, 165206 (2006).

[6] O. Pagès, T. Tite, K. Kim, P. A. Graf, O. Maksimov et M. C. Tamargo, J. Phys. : Condens. Matter **18**, 577 (2006).

[7] O. Pagès, M. Ajjoun, T. Tite, D. Bormann, E. Tournié et K. C. Rustagi, Phys. Rev. B **70**, 155319 (2004).

[8] O. Pagès, T. Tite, D. Bormann, O. Maksimov et M. C. Tamargo, Appl. Phys. Lett. **80**, 3081 (2002).

[9] O. Pagès, M. Ajjoun, D. Bormann, C. Chauvet, E. Tournie, J. P. Faurie et O. Gorochov, J. Appl. Phys. **91**, 9187 (2002).

[10] O. Pagès, M. Ajjoun, J. Laurenti, D. Bormann, C. Chauvet, E. Tournie et J. Faurie, Appl. Phys. Lett. **77**, 519 (2000).

[11] G. P. Srivastava., *The Physics of Phonons.*, Adam Hilder (IOP Publishing Ltd), New York., 1990.

[12] P. Y. Yu et M. Cardona, *Fundamentals of semiconducors*, Physics and Materials Properties. Springer-Verlag Berlin Heidelberg edition, 1996.

[13] M. Born, Ann. Phys., Leipzig. **44**, 605 (1914).

[14] M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, (Oxford : Oxford University Press), 1954.

[15] F. J. Herman, J. Phys. Chem. Solids **8**, 405 (1959).

[16] K. Kunc, Ann. Phys., Paris **8**, 22 (1973-74).

[17] W. Cochran, Proc. R. Soc. A **253**, 260 (1959).

[18] J. L. T. Waugh et G. Dolling, Phys. Rev. **178**, 1349 (1963).

[19] U. Schroder, Solid State Commun. **4**, 347 (1966).

[20] W. Kress, Phys. Status. Solidi b **49**, 239 (1972).

[21] M. J. P. Musgrave et J. A. Pople, Proc. R. Soc. A **268**, 474 (1962).

[22] P. N. Keating, Phys. Rev. **145**, 637 (1966).

[23] R. M. Martin, Phys. Rev. **186**, 871 (1969).

[24] J. Noolandi, Phys. Rev. B **10**, 2494 (1974).

[25] S. Gottlicher et E. Wolfel, Z. Elektrochem **63**, 891 (1959).

[26] C. Herring et E. Vogt, Phys. Rev **101**, 944 (1955).

[27] R. M. Martin, Phys. Rev. **186**, 871.

[28] W. Weber, Phys. Rev. Lett. **33**, 371 (1974).

[29] W. Weber, Phys. Rev. B. **15**, 4789 (1977).

[30] K. C. Rustagi et W. Weber, Solid State Commun. **18**, 673 (1976).

[31] K. Parlinski, Y. Kawazoe et Y. Waseda, J. Chem. Phys **114**, 2395 (2001).

[32] Z. Lodziana, K. Parlinski et J. Hafiner, Phys. Rev. B **63**, 134106 (2001).

[33] K. Parlinski, Z. Q. Li et Y. Kawazoe, Phys. Rev. B **61**, 272 (2000).

[34] K. Z. Parlinski, Q. Li et Y. Kawazoe., Phys. Rev. Lett. **78**, 4063 (1997).

[35] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. D. Corso et P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001).

[36] P. Pavone, K. Karch, O. Shütt, W. Windl, D. Strauch, P. Giannozzi et S. Baroni, Phys. Rev. B **48**, 3156 (1993).

[37] P. Giannozzi, S. Gironcoli, P. Pavone et S. Baroni, Phys. Rev. B **43**, 7231 (1991).

[38] X. Gonze et C. Lee, Phys. Rev. B **55**, 10355 (1997).

[39] P. Hohenberg et W. Kohn, J. Phys. Rev B. **136**, 664 (1964).

[40] D. M. Ceperley et B. J. Alder, Phys. Rev. Lett **45**, 566 (1980).

[41] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, Can. J. Phys **58**, 1200 (1980).

[42] J. Perdew et A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).

[43] J. P. Perdew et K. Burke, Int. J. Quant. Chem **57**, 309 (1996).

[44] A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).

[45] J. P. Perdew et Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).

[46] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett **77**, 3865 (1996).

[47] D. J. Chadi et M. L. Cohen, Phys. Rev. B **8**, 5747 (1973).

[48] J. D. Joannopoulos et M. L. Cohen, J. Phys. C **6**, 1572 (1973).

[49] R. A. Evarestov et V. P. Smirnov, Phys. Status Solidi **119**, 9 (1983).

[50] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).

[51] D. R. Hamann, M. Schlüter et C. Chiang, Phys. Rev. Lett **43**, 1494 (1979).

[52] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).

[53] S. Goedecker, M. Teter et J. Hutter, Phys. Rev. B **54**, 1703 (1996).

[54] G. B. Bachelet, D. R. Hamann et M. Schlüter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).

[55] S. G. Louie, Phys. Rev. B **26**, 1738 (1982).

[56] J. C. Phillips et L. Kleinman.

[57] X. Gonze, R. Stumpf et M. Scheffler, Phys. Rev. B **44**, 8503 (1991).

[58] D. Kleinman et D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett **48**, 1425 (1982).

[59] H. Hellmann, Phys. Rev. **56**, 340 (1939).

[60] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba et C. Ambrosch-Draxl, Comp. Phys. Commun. **94**, 31 (1996).

[61] P. Pulay, Mol. Phys **17**, 197 (1969).

[62] P. D. D. Cicco et F. A. Johnson, Proc. R. Soc. London, Ser. A **310**, 111 (1969).

[63] R. Pick, M. H. Cohen et R. M. Martin, Phys. Rev. B **1**, 910 (1970).

[64] J. Soler, E. Artacho, J. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón et D. Sánchez-Portal, J.Phys. : Condens. Matt. **14**, 2745 (2002).

[65] E.Hückel, Z. Physik **60**, 423 (1930).

[66] E.Hückel, Z. Physik **70**, 204 (1931).

[67] J. C. Slater, Phys. Rev **34**, 1293 (1929).

[68] J. Junquera, Ó. Paz, D. Sánchez-Portal et E. Artacho, Phys. Rev. B **64**, 235111 (2001).

[69] O. F. Sankey et D. J. Niklewski, Phys. Rev. B **40**, 3979 (1989).

[70] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin., *Solid State Physics.*, Holt Rinehart and Winston, New York., 1976.

[71] N. Troullier et J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).

[72] S. Doyen-Lang, O. Pagès, L. Lang et J. Hugel, Phys. Stat. Sol. b **229**, 563 (2002).

[73] B. D. Rajput et D. A. Browne, Phys. Rev. B **53**, 9052 (1996).

[74] A. D. Corso, S. Baroni. et R. Resta, Phys. Rev. B **47**, 3588 (1993).

[75] S. H. Wei et A. Zunger, Phys. Rev. B **37**, 8958 (1988).

[76] O. Madelung, W. von der Osten et U. Rössler, *in Zahlenwert und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik(Springer-Verlag, Berlin)*, 1987.

[77] R. M. Martin, Phys. Rev. B **5**, 1607 (1972).

[78] B. F. Moussa, G. Pepy et K. Kunc, Phys. Lett. **36A**, 376 (1971).

[79] G. D. Lee, M. H. Lee et J. Ihm., Phys. Rev. B **52**, 1459 (1995).

[80] V. Wagner, J. J. Liang, R. Kruse, S. Gundel, M. Kleim, W. A et J. Geurts, Phys. Status Solidi B **215**, 87 (1999).

[81] A. V. Postnikov, O. Pagès et J. Hugel, Phys. Rev. B **71**, 115206 (2005).

[82] G. P. Srivastava, H. M.Tutuncu et N. Gunhan, Phys. Rev. B **70**, 085206 (2004).

[83] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).

[84] O. Pagès, A. V. Postnikov, M. Kassem, A. Chafi, A. Nassour et S. Doyen, Phys. Rev. B **77**, 125208 (2008).

[85] D. Stauffer, *Introduction to Percolation Theory, edited by Taylor and Francis(London).*, 1985.

[86] V. M. Burlakov, A. P. Litvinchuk et V. N. Pyrkov, Sov. Phys. Solid State **27**, 131 (1985).

[87] C. S. Yang, W. C. Chou, D. M. Chen, C. S. Ro, J. L. Shen et T. R. Yang, Phys. Rev. B **59**, 8128 (1999).

[88] V. V. Artamonov, V. I. Sidorenko et A. M. Yaremko, Ukr. Fiz. Zh. (Russ. Ed.) **28**, 42 (1983).

[89] S. H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard et A. Zunger, Phys. Rev. B **42**, 9622 (1990).

[90] A. Zunger, S. H. Wei, L. G. Ferreira et J. E. Bernard, Phys. Rev. Lett. **65**, 353 (1990).

[91] Z. W. Lu, S. H. Wei et A. Zunger, Phys. Rev. B **44**, 3387 (1991).

[92] Z. W. Lu, S. H. Wei et A. Zunger, Phys. Rev. B **45**, 10314 (1992).

[93] A. V. Ruban, S. I. Simak, S. Shallcross et H. L. Skriver, Phys. Rev. B **67**, 214302 (2003).

[94] L. Vegard, Z. Phys **5**, 17 (1921).

[95] J. Pellicer-Porres, A. Polian, A. Segura, V. Munoz-Sanjosé, A. D. Cicco et A. Traverse, J. Appl. Phys. **96**, 1491 (2004).

[96] A. Nassour, J. Hugel et A. V. Postnikov, Journal of Physics : Conference Series **92**, 012139 (2007).

[97] J. Groenen, R. Carles, G. Landa, C. Guerret-Piécourt, C.Fontaine et M. Gendry, Phys. Rev. B **58**, 10452 (1998).

[98] A. Mascarenhas, H. Chang, M. Seong et F. Alsina, *In Spontaneous Ordering in Semiconductor Alloys, edited by A. Mascarenhas(Kluwer Academics, New York, 2002).*

[99] A. M. Mintairov et al, Phys. Rev. B **56**, 15836 (1997).

[100] O. Pagès, A. Chafi, D. Fristot et A. V. Postnikov, Phys. Rev. B **73**, 165206 (2006).

[101] M. Podgórny, M. T. Czyżyk, A. Balzarotti, P. Letardi, A. Kisiel et M. Zimnal-Starnawska, Solid State Commun. **55**, 413 (1985).

[102] H. Rücker et M. Methfessel, Phys. Rev. B **52**, 11059 (1995).

[103] F. Glas, Phys. Rev. B **51**, 825 (1995).

[104] F. Glas, C. Cors et P. Hénoc, Philos. Mag. B **62**, 373 (1990).

[105] J. Mikkelsen et J. Boyce, Phys. Rev. Lett **49**, 1412 (1982).

[106] J. Mikkelsen et J. Boyce, Phys.Rev. B **28**, 7130 (1983).

[107] A. Silverman, A. Zunger, R. Kalish et J. Adler, Phys. Rev. B **51**, 10795 (1995).

Table des figures

1.1.1 Courbe de potentiel inter-atomique typique entre deux corps dans un cristal. R_0 est la distance inter-atomique d'équilibre. 12

1.3.1 Recensement des interactions entre deux atomes déformables dans le modèle de la coquille (figure extraite de la référence [12]). 18

1.3.2 Déplacements induisant un changement d'orientation des liaisons dans un cristal à deux atomes A et B par cellule unité. 20

1.3.3 Illustration du modèle de la charge de liaison pour un solide à liaisons tétraédriques. 21

1.3.4 Illustration du modèle de la charge de liaison adiabatique pour un solide à liaisons tétraédriques (figure extraite de la référence [12]). 23

2.6.1 Béryllium : pseudo-potentiel pour chaque orbitale de valence (en rouge) et potentiel "tout électron"(en vert). 37

2.6.2 Béryllium : partie radiale des pseudo fonctions d'onde (en rouge) et des fonctions atomiques "tout électron"(en vert). 38

3.2.1 Structure cristalline zinc-blende (figure extraite de la référence [70]). 62

3.2.2 Première zone de Brillouin de la structure zinc-blende. Les directions de haute symétrie figurant sur le schéma sont indiquées à droite (figure extraite de la référence [70]). 64

3.2.3 ZnSe : courbes de dispersion de phonons dans les directions de haute symétrie et densité d'états calculées avec la méthode PWscf. 65

3.2.4 ZnTe : courbes de dispersion de phonons dans les directions de haute symétrie et densité d'états calculées avec la méthode PWscf. 66

3.2.5 BeSe : courbes de dispersion de phonons dans les directions de haute symétrie et densité d'états calculées avec la méthode PWscf. 66
3.3.1 Super-cellules à 8 atomes pour les alliages $Zn_3Be_1Se_4$ et$Zn_1Be_3Se_4$. 69
3.3.2 Densités d'états des alliages (Zn,Be)Se, calculées au centre de zone avec les codes PWscf et SIESTA. 70
3.3.3 Super-cellule à 64 atomes pour les alliages $Zn_{31}Be_1Se_{32}$ et $Zn_{30}Be_2Se_{32}$. . . 71
3.3.4 Densités d'états des alliages (Zn,Be)Se, calculées au centre de zone avec les codes PWscf et SIESTA. 71
3.4.1 Evolution schématique du cristal mixte $AB_{1-x}C_x$ en fonction de la concentration x (figure extraite de la référence [84]) 74
3.4.2 Représentation schématique des branches TO du modèle de percolation 1-liaison → 2-modes. 75
3.4.3 Spectres TO multi modes calculés dans le cadre du modèle de percolation 1-liaison → 2-modes dans $ZnSe_{1-x}Te_x$ (extraite de la référence [84]). La figure en cartouche correspond aux spectres de vibration de Zn(Se,Te) à 50% au centre de zone, calculés par le code PWscf. 77
3.4.4 (Γ-TO-DOS) par atome en grisé pour la région hôte, en trait fin pour l'impureté isolée et en trait épais pour la paire d'impuretés calculées par PWscf. Les courbes de densités de la limite diluée Se relative à l'impureté Se et la paire Se_2 sont représentées au dessus des densités de la limite dilué Te. 81
3.5.1 Figures (paires a, triplés b et à quatre sites c) dans un réseau à deux dimensions. 83
3.5.2 Représentation d'une substitution aléatoire d'un alliage A_xB_{1-x}. 84
3.5.3 Super-cellules à 64 atomes pour l'alliage $Zn_{32}Se_{32-n}Te_n$: (a) et (b) – au seuil de percolation ; (c), (d), (e) – SQS ; (f) – super-cellule artisanale. . . . 85
3.5.4 Evolution du paramètre de réseau en fonction de la concentration en sélénium dans l'alliage $ZnSe_{1-x}Te_x$ 86
3.5.5 Densités des liaisons pour l'alliage $ZnSe_{1-x}Te_x$ en fonction de la distance, calculées avec la méthode PWscf. 87
3.5.6 Evolution de la longueur moyenne théorique des liaisons en fonction de la concentration en sélénium dans l'alliage $ZnSe_{1-x}Te_x$. 88

3.5.7 Evolution de la longueur moyenne expérimentale des liaisons en fonction de la concentration en sélénium dans l'alliage $ZnSe_{1-x}Te_x$, (figure extraite de la référence [95]). 88

3.5.8 Densités d'états de phonons TO à $q = 0$, de l'alliage $ZnSe_{1-x}Te_x$ calculées avec la méthode PWscf. 90

3.5.9 Densités d'états de phonons TO à $q = 0$, dans la limite diluée Te calculées avec la méthode PWscf. Courbe en trait fin pour l'impureté isolée, courbe en trait épais pour la paire d'impuretés. 91

3.5.10 Densités d'états de phonons à $q = 0$ pour deux alliages $Zn_{32}Se_8Te_{24}$, calculées avec la méthode PWscf. 92

4.2.1 Spectres de vibration de (Zn,Be)Se, calculés au centre de zone avec le code SIESTA. 99

4.2.2 Schéma du déroulement des opérations dans la méthode des constantes de force linéarisée. 101

4.2.3 Variations de l'élément radial ("stretching") et des éléments ortho-radiaux ("bending") du tenseur diagonal local des constantes de force premiers voisins en fonction des longueurs de liaison. Les composés (Be, Zn)Se et (In, Ga)As ont été considérés et les résultats de plusieurs cellules à plusieurs concentrations ont été rassemblés. 104

4.2.4 Variations de l'élément radial ("stretching") et des éléments ortho-radiaux ("bending") du tenseur diagonal local des constantes de force seconds voisins en fonction des longueurs de liaison. Les composés (Be, Zn)Se et (In, Ga)As ont été considérés et les résultats de plusieurs cellules à plusieurs concentrations ont été rassemblés. 105

4.2.5 Système local premiers voisins. 105

4.2.6 Systèmes locaux (anion-anion, cation-cation). 106

4.2.7 Représentation schématique des systèmes locaux unitaires $(\vec{e_i})$ et $(\vec{u_i}^{l,k})$, i=1, 3. Les atomes l, k et m ainsi que les vecteurs $(\vec{e_1})$, $(\vec{e_2})$, $(\vec{u_1}^{l,k})$ et $(\vec{u_2}^{l,k})$ sont dans le plan de la figure. 107

4.2.8 Comparaison entre les spectres de phonons *ab initio* (régions ombrées) et les spectres obtenus dans l'approche des constantes de force linéarisées (trait épais). 108

4.3.1 Spectres de vibration de (Ga,In)As à 50% au centre de zone, calculés par la méthode des constantes de force linéarisées pour une super-cellule relaxée à 4096 atomes (structure relaxée par la méthode VFF) et paramétrisée par Frank Glas. 113

4.3.2 Spectres de vibration de (Ga,In)As à 50% au centre de zone, calculés par la méthode des constantes de force linéarisées pour une super-cellule à 5832 atomes, relaxée par la méthode VFF et paramétrisée par Frank Glas. . . . 114

4.3.3 Spectres de vibration de (Ga,In)As à 50% au centre de zone, calculés par la méthode des constantes de force linéarisées pour une super-cellule à 8000 atomes, relaxée par la méthode VFF et paramétrisée par Frank Glas. . . . 115

4.3.4 Densités des longueurs de liaisons (Ga, In)As à 50% déduites de la super-cellule à 4092 atomes, relaxée par la méthode VFF et parametrisée par Frank Glas. 115

4.3.5 Spectres de vibration de (In, Ga)As à 50% au centre de zone, calculés avec le code PWscf pour une super-cellule à 108 atomes. 116

4.3.6 (a) Densités de liaisons pour l'alliage (In, Ga)P en fonction de la distance, structure relaxée par la méthode VFF (figure extraite de la réference [107]) ; (b) extrapolation de la densité d'états des liaisons Ga−P en fonction de la fréquence déduite de la figure (a). 117

Liste des tableaux

3.1 Comparaisons entre les méthodes premiers principes et les expériences pour le paramètre de réseau a_0, le module de compressibilité B, la constante diélectrique ϵ_∞, la charge effective Z^* et le mode transverse optique ω_{TO} au centre de la zone. 67