



**HAL**  
open science

# Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofil semiconducteurs III-V

Chahira Hajlaoui

► **To cite this version:**

Chahira Hajlaoui. Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofil semiconducteurs III-V. Physique [physics]. INSA de Rennes; Institut Préparatoire aux Etudes Scientifiques et Techniques de Tunis, 2014. Français. NNT : 2014ISAR0012 . tel-01127341

**HAL Id: tel-01127341**

**<https://theses.hal.science/tel-01127341>**

Submitted on 7 Mar 2015

**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.

Thèse



**THESE INSA Rennes**  
*sous le sceau de l'Université européenne de Bretagne*  
pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'INSA DE RENNES**  
*Spécialité : Physique-Optoélectronique*

présentée par

**Chahira Hajlaoui**

**ECOLE DOCTORALE : SDLM**

**LABORATOIRE : Foton**

# Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofil ssemiconducteurs III-V

**Thèse soutenue le 05.06.2014**  
devant le jury composé de :

**Mohamed Majetty**

Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis / *président*

**Sihem Jaziri**

Professeur à la Faculté des Sciences de Bizerte / *rapporteur*

**Marc-André Dupertuis**

Maitre d'Enseignement et de Recherches à l'EPFL / *rapporteur*

**Slimane Loualiche**

Professeur à l'INSA de Rennes / *examineur*

**Fadhel Ben Cheikh Larbi**

Professeur à l'IPEST / Co-directeur de thèse

**Jean-Marc JANCU**

Professeur à l'INSA de Rennes / Directeur de thèse

# Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofils semiconducteurs III-V

Chahira Hajlaoui



En partenariat avec



# TABLE DES MATIÈRES

---

Liste des Figures	iv
Liste des Tables	vii
<b>Chapitre 1: Développement des approximations de calcul dans un cadre général</b>	<b>3</b>
1.1 Calculs <i>ab initio</i> . . . . .	4
1.2 Résolution de l'équation de Schrödinger en matière condensée . . . . .	4
1.2.1 Présentation de l'équation et difficulté d'une résolution numérique directe . . . . .	4
1.2.2 Découplage électron-nucléon . . . . .	6
1.3 Approximations basées sur la fonction d'onde . . . . .	8
1.3.1 Approche de Hartree et de Hartree-Fock et limites . . . . .	8
1.3.2 Outils de résolution en matière condensée . . . . .	12
1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	13
1.4.1 Approche de Hohenberg-Kohn . . . . .	13
1.4.2 Approche de Kohn-Sham . . . . .	16
1.4.3 Points faibles de la DFT . . . . .	19
1.5 Choix d'une fonctionnelle d'échange-corrélation . . . . .	21
1.5.1 Approximation de la densité locale LDA . . . . .	21
1.5.2 Amélioration de la LDA : Approche GW . . . . .	24
1.5.3 Approximations du type GGA . . . . .	25
1.5.4 La connexion adiabatique et les fonctionnelles hybrides . . . . .	26

1.6	Calcul de structures électroniques . . . . .	27
1.6.1	Systèmes périodiques et base d'ondes planes . . . . .	27
1.6.2	Expression des équations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes . . . . .	28
1.6.3	Résolution numérique des équations de Kohn-Sham . . . . .	29
1.7	Comment réduire le nombre d'ondes planes utilisées ? . . . . .	33
1.7.1	Approximation du cœur gelé . . . . .	34
1.7.2	Approximation des pseudopotentiels . . . . .	34
1.7.3	Expression de l'énergie totale dans l'approche pseudo-potentielle . . . . .	41
1.7.4	Codes utilisés . . . . .	42
<b>Chapitre 2: Les semiconducteurs III-V</b>		<b>45</b>
2.1	Présentation des composés III-V . . . . .	45
2.2	Structure cristalline . . . . .	47
2.2.1	Structure blende de zinc . . . . .	48
2.2.2	Structure wurtzite . . . . .	48
2.2.3	Réseau réciproque, zone de Brillouin . . . . .	53
2.3	Propriétés élastiques . . . . .	55
2.4	Propriétés électroniques . . . . .	58
2.4.1	Structure de bandes du matériau massif . . . . .	58
2.4.2	Structure de bandes sous contrainte uniaxiale : potentiels de déformation . . . . .	67
2.4.3	Effets de polarisation dans la structure wurtzite . . . . .	72
2.5	Conclusion du chapitre . . . . .	74
<b>Chapitre 3: Alignement des niveaux d'énergie</b>		<b>75</b>
3.1	Classification des alignements de bande . . . . .	75

3.2	Approche théorique du calcul des offsets électroniques . . . . .	77
3.2.1	Modèles empiriques . . . . .	78
3.2.2	Les offsets calculés comme paramètres du bulk . . . . .	79
3.2.3	Méthodes <i>ab initio</i> . . . . .	81
3.3	Application aux calculs d'offsets . . . . .	84
3.3.1	Description de la méthode . . . . .	84
3.3.2	Alignement des bandes de valence . . . . .	85
3.3.3	Alignement en bande de conduction . . . . .	92
3.3.4	Conséquences de l'existence d'une polarisation . . . . .	94
	<b>Références</b>	<b>101</b>

## LISTE DES FIGURES

---

1.1	<i>Présentation du maillage Monkhorst-Pack (MP), grille bi-dimensionnelle 44(00) non translatée (à gauche) et 44 (11) translatée à droite. . . . .</i>	31
1.2	<i>Procédure numérique de résolution des équations de Kohn-Sham. . . . .</i>	33
1.3	<i>Pseudopotentiel à norme conservée (type Trouillier-Martins) et pseudo-fonction associée pour l'orbitale atomique 3p du silicium. . . . .</i>	35
1.4	<i>Convergence de l'énergie totale par cellule unité en fonction de l'énergie de coupure du diamant pour différents pseudopotentiels à norme conservée. Le potentiel de Trouillier-Martins est ici le plus efficace. . . . .</i>	38
1.5	<i>Application de la méthode de Vanderbilt pour un état 2p de l'oxygène : pour le potentiel ultrasoft, la charge intégrée n'est pas conservée. . . . .</i>	39
2.1	<i>Variation ab initio de l'énergie totale des phases blende de zinc et wurtzite de l'InAs en fonction du volume totale de la maille élémentaire. . . . .</i>	47
2.2	<i>a) Structure blende de zinc. b) Projection de la structure sur le plan (001). c) Représentation polyédrale de la coordination tétraédrique dans cette structure. . . . .</i>	49
2.3	<i>a) Structure wurtzite. b) Projection de la maille élémentaire sur le plan (001). c) Représentation polyédrale de la coordination tétraédrique dans la wurtzite. . . . .</i>	50
2.4	<i>Comparaison entre la représentation polyhedrale de la coordination tétraédrique a) de la structure sphalérite b) de la structure wurtzite. . . . .</i>	51
2.5	<i>Les zones de Brillouin des deux structures: a) wurtzite et b) zinc blende. . . . .</i>	55

2.6	<i>Représentation schématique du positionnement des bandes de valence et de conduction de la wurtzite au point <math>\Gamma</math> (en <math>k = 0</math>) tenant compte du champ cristallin (CR) de valeur positive puis de l'interaction spin-orbite (SO).</i> . . . . .	60
2.7	<i>Structures de bande de InP et InAs en phase blende de zinc calculées dans l'approximation de la densité locale LDA.</i> . . . . .	61
2.8	<i>Structures de bande de InP et InAs en phase wurtzite calculées dans l'approximation de la densité locale (LDA).</i> . . . . .	62
2.9	<i>Structures électroniques de InP et InAs en phase wurtzite calculées avec la fonctionnelle hybride HSE06 implémentée dans VASP.</i> . . . .	66
2.10	<i>Variation du champ cristallin pour des déformations uniaxiales le plan <math>xy</math> (<math>\varepsilon_{\perp}</math>) et suivant l'axe polaire (<math>\varepsilon_{zz}</math> étudiée en GGA et HSE.</i> . . . .	69
2.11	<i>Variation du champ cristallin et des énergies de transitions inter-bandes autour de paramètre de maille d'équilibre pour des déformations uniaxiales le plan <math>xy</math> (<math>\varepsilon</math>) et suivant l'axe polaire (<math>\varepsilon_{zz}</math>.)</i> . . . . .	70
2.12	<i>Projection de la structure wurzite idéale dans le plan (11-20). La flèche rouge représente la différence entre les barycentres des charges positives et des charges négatives.</i> . . . . .	72
3.1	<i>Les trois types d'hétérojonctions entre deux semiconducteurs A et B ayant des énergies de bande interdite <math>E_g(A)</math> et <math>E_g(B)</math>.</i> . . . . .	76
3.2	<i>Alignement de bande du super-réseau GaAs/AlAs calculé par Van de Walle et Martin.</i> . . . . .	83
3.3	<i>Alignement des bandes de valence et de conduction des deux matériaux : évaluation du potentiel moyen pour les massifs et les supercellules.</i> .	86
3.4	<i>Supercellule GaAs(4)/GaP(4) [001].</i> . . . . .	87

3.5	<i>Profil du potentiel moyen dans les massifs: (a) et (b), profil du potentiel moyen dans la supercellule où GaP est relaxé et GaAs est en déformation biaxiale sur GaP(001): (c).</i> . . . . .	88
3.6	<i>Variation du potentiel moyen le long de la direction [111] de la supercellule InAs(4)InP(4).</i> . . . . .	90
3.7	<i>Supercellule InAs(4)InP(4).</i> . . . . .	90
3.8	<i>a) Potentiel moyen pour InP WZ b) Potentiel moyen pour InAs WZ en déformation biaxiale c) Variation du potentiel moyen le long de la direction [0001] wurtzite pour une supercellule InAs(4)InP(4).</i> . . . . .	91
3.9	<i>Positionnement des niveaux d'énergie de valence et de conduction dans un calcul GW.</i> . . . . .	93
3.10	<i>Direction de la polarisation spontanée et piézoélectrique dans deux hétérojonctions InAs/InP et AlN/GaN pour deux états de contrainte différent.</i> . . . . .	96
3.11	<i>Variation du potentiel moyen dans le cas de trois hétérojonctions.</i> . . . . .	97
3.12	<i>Structure de bande d'un puit quantique; (a) : en l'absence de polarisation ; (b) : en présence de polarisation.</i> . . . . .	98

## LISTE DES TABLES

---

2.1	<i>Extrait de la classification périodique des éléments. . . . .</i>	46
2.2	<i>Paramètres de réseau pour les phases hexagonale et cubique. . . . .</i>	53
2.3	<i>Valeurs des constantes élastiques exprimées en GPa pour les phases blende de zinc (BZ) et wurtzite (WZ). . . . .</i>	57
2.4	<i>Valeurs des gaps en blende de zinc et en wurtzite ainsi que celles du champ cristallin exprimées en eV. . . . .</i>	64
2.5	<i>Valeurs des potentiels de déformation exprimés en eV. . . . .</i>	71
2.6	<i>Valeurs des coefficients piézoélectriques et de la polarisation spontanée pour les matériaux wurtzite InAs, InP et GaN. . . . .</i>	74
3.1	<i>Valeurs des offsets de bandes de valence et de conduction pour l'hétérostructure InAs/InP exprimés en eV. . . . .</i>	93

## REMERCIEMENTS

---

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'une coopération entre l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Rennes et la Faculté des Sciences Mathématiques, Physiques et Naturelles (FSMPN) de Tunis El Manar. Elle a été rendue possible grâce à la collaboration scientifique entre deux laboratoires de recherche: le laboratoire Fonctions Optiques pour les TélécommunicatiONs (FOTON) de l'INSA et le laboratoire Physico-chimie des Microstructures et Microsystèmes (PCMM) de l'IPEST.

Ce travail a été financé par l'ANR INSCOOP dont je remercie les responsables de m'avoir accordé cette chance. J'aimerais aussi remercier l'Agence Universitaire de Francophonie (AUF) qui a financé en partie et pendant deux années mes séjours à l'étranger, ainsi que les administrations des deux laboratoires de m'avoir facilité les procédures administratives durant la préparation de cette Thèse.

Je tiens à remercier les professeurs Jean-Marc JANCU et Fadhel BEN CHEIKH LARBI pour avoir accepté de codiriger cette thèse et pour m'avoir conseillé et soutenu tout au long de ce travail. Je tiens aussi à les remercier pour le temps qu'ils ont consacré à la correction de ce manuscrit.

J'adresse ma reconnaissance à mon encadrant Fayçal Raouafi pour le soutien scientifique et moral qu'il m'a accordé tout au long de ces années de recherche.

Je tiens à remercier également Laurent Pedesseau et Jacky Even de l'INSA de Rennes pour leur immense aide lors de mes séjours à Rennes et pour le temps qu'ils m'ont accordé et les discussions scientifiques qu'on a eu ensemble.

J'exprime mes sincères remerciements à l'ensemble des membres du jury pour l'attention qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir également accepté de participer à la commission d'examen.

Plus particulièrement j'adresse mes vifs remerciements au Professeur Mohamed Majetty qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance. Je suis également très reconnaissante à Marc-André Dupertuis, Maître d'Enseignement et de Recherche à l'EPFL, et Sihem Jaziri, professeur à la faculté des sciences de Bizerte, pour avoir accepté de rapporter ce travail. Mes sincères remerciements à Slimane Loualiche, professeur à l'INSA de Rennes, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Enfin, j'ai l'occasion ici d'exprimer ma profonde reconnaissance et mes remerciements les plus sincères à mes parents, mes frères, mes sœurs, mon mari ainsi qu'à toute ma famille et mes amis pour leur soutien et leur encouragement. Je les remercie du fond du cœur et je leur dédie ce travail ...

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

Depuis le début des années 2000, la recherche sur les nanofils semiconducteurs est en croissance exponentielle [1–3]. Les techniques plus récentes de croissance permettent d’obtenir des objets quantiques aux propriétés électroniques abouties en raison de leur excellente cristallinité, mais aussi du contrôle de leurs dimensions et de leur composition chimique.

Ces structures à une dimension possèdent des diamètres d’une dizaine de nanomètres et sont prometteuses pour former de nouveaux éléments actifs à parts entières et/ou des connexions pour les futurs composants électroniques notamment mais pas exclusivement. Par exemple, ils constituent le système artificiel le plus abouti pour étudier les phénomènes quantiques (transport balistique, cohérence, excitations élémentaires, ...). Le contrôle des phénomènes de croissance a rendu possible ces dernières années leur intégration dans des composants tels que des transistors à effet de champ, des composants logiques, des diodes électroluminescentes, des lasers dont l’émission est commandée électroniquement et des capteurs.

Cependant, leurs propriétés physiques restent en grande partie inexplorées tant sur le plan théorique qu’expérimental. En particulier, les corrélations entre propriétés structurales et structure électronique sont difficiles à modéliser théoriquement. Cette complexité vient du fait que les nanofils semiconducteurs cristallisent dans une phase hexagonale wurtzite mais avec des fautes d’empilements qui donnent lieu à des insertions de séquences cubiques dans l’objet quantique. La stabilité de ces nanostructures et la compréhension du lien entre leurs propriétés optiques

et mécaniques soulèvent donc de nombreuses questions qui sont actuellement sans réponse. En particulier, quelles sont les propriétés élastiques d'une hétéro-interface wurtzite/cubique? Quel est l'état réel de déformation du système et peut-on relier cet état de déformation/contrainte aux performances optiques à partir de calculs de structures de bandes?

Pour aborder ces problématiques, il faut trouver une méthode théorique adaptée. Dans ce contexte, les formalismes de la fonction enveloppe, couramment employés en science des matériaux, y sont mis en défaut car les environnements atomiques ne sont pas corrélés aux structures électroniques. L'étude des propriétés physiques des nanofils ne peut être approchée qu'à partir de modèles atomistiques - pseudopotentiel ou de liaisons fortes- qui ont l'avantage indéniable de prendre en compte l'aspect microscopique mais qui ont été peu utilisés jusqu'à présent dans ce domaine de recherche en raison du problème de paramétrisation du Hamiltonien. Il convient donc d'utiliser les premiers principes de la physique.

Après avoir établi la bibliographie pour mon domaine de recherche, j'ai commencé à étudier le formalisme théorique des méthodes *ab initio*. J'ai ensuite modélisé les propriétés globales d'InP et InAs en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité [4] (DFT) implémentée dans ABINIT [5] et VASP [6].

Ensuite, je me suis intéressée aux propriétés d'interface des fils dans les phases précipitées. En particulier, j'ai calculé les offsets pour InAs/InP suivant différentes directions cristallographiques et étudié les effets de polarisation sous-jacents.

## Chapitre 1

# DÉVELOPPEMENT DES APPROXIMATIONS DE CALCUL DANS UN CADRE GÉNÉRAL

---

En matière condensée, les modèles servants au traitement des problèmes atomiques, moléculaires et des solides sont développés pour permettre un calcul avec un nombre réduit d'atomes non-équivalents tout en intégrant le plus grand nombre possible d'interactions. Les méthodes mises en œuvre sont réparties en trois catégories:

i/ Les méthodes *ab initio* sont entièrement basées sur la mécanique quantique et les constantes physiques fondamentales. Elles sont largement utilisées en chimie quantique et permettent de résoudre l'équation de Schrödinger associée à un Hamiltonien moléculaire. En particulier la méthode post Hartree-Fock est connue pour une description précise de la solution de l'équation de Schrödinger non-relativiste [7, 8].

ii/ Une deuxième catégorie constituée par les méthodes du premier principe basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Elles sont souvent considérées comme des méthodes *ab initio* pour la détermination de la structure électronique moléculaire, même si un grand nombre des fonctionnelles plus courantes utilisent des paramètres dérivés de données empiriques ou de calculs plus complexes.

iii/ Les méthodes semi-empiriques sont basées sur des paramètres d'ajustement pour l'interpolation des données expérimentales. Elles recouvrent la théorie  $\mathbf{k.p}$  [9], l'approximation des liaisons fortes [10], les pseudopotentiels empiriques [11], adaptés aux matériaux massifs, et plus récemment, les pseudopotentiels atomistiques développés par Mader et Zunger [12] qui approchent les modélisations de nanostruc-

tures complexes [13].

### 1.1 *Calculs ab initio*

Les modélisations *ab initio* ou du premier principe permettent aujourd’hui d’explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans une connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Elles passent par une résolution variationnelle de l’équation de Schrödinger qui est lourde d’un point de vue computationnel. Il existe donc toute une hiérarchie de modèles, plus ou moins sophistiqués, qui sonde plus ou moins la solution exacte du problème.

Dans la suite, j’introduirai les différentes méthodes utilisées pour le calcul des propriétés électroniques dans les solides. Après avoir montré les limites des approches basées directement sur la fonction d’onde à  $N$  corps, je présenterai la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est basée sur le théorème de Hohenberg-Kohn et servira de cadre théorique général pour cette thèse. Les principes présentés sont très généraux et seuls les développements dans le domaine de la matière condensée sont abordés. Par la suite, j’expliciterai le formalisme utilisé, en particulier, la dérivation des équations de Kohn-Sham et l’importance de la notion de la fonctionnelle d’échange-corrélation.

## 1.2 *Résolution de l’équation de Schrödinger en matière condensée*

### 1.2.1 *Présentation de l’équation et difficulté d’une résolution numérique directe*

On sait qu’en physique quantique, l’ensemble des propriétés d’un système constitué de nucléons et d’électrons peut être déterminé de façon générique en résolvant l’équation de Schrödinger pour la fonction d’onde du système  $\Psi$  :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \quad (1.1)$$

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

$$H = T_{nu} + T_{el} + V_{el-el} + V_{el-nu} + V_{nu-nu} + V_{ext} \quad (1.2)$$

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

$$- T_{nu} = - \sum_j \frac{1}{2M_j} \nabla_{\mathbf{R}_j}^2 \quad : \text{terme cinétique nucléaire}$$

$$- T_{el} = - \sum_k \frac{1}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_k}^2 \quad : \text{terme cinétique électronique}$$

$$- V_{nu-nu} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j>j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|} \quad : \text{interaction coulombienne entre nucléons}$$

$$- V_{el-el} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k>k'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}|} \quad : \text{interaction coulombienne entre électrons}$$

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

$$- V_{ext} : \text{potentiel extérieur éventuel (e.g. électrique) .}$$

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

$$H\Psi = (T_{nu} + T_{el} + V_{el-el} + V_{el-nu} + V_{nu-nu})\Psi = E\Psi \quad (1.3)$$

La fonction d'onde dépend des degrés de liberté des nucléons :  $\{\mathbf{R}\} = \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\}$ , et ceux des électrons  $\{\mathbf{r}\} = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n\}$ . En supposant qu'on la connaisse exactement, on peut, en principe, déterminer toutes les propriétés du système, en particulier son énergie :

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (1.4)$$

Dans le cas d'une résolution numérique, pour une fonction à  $3N+3n$  degrés de liberté, le temps de calcul de  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$  sur une grille donnée augmente avec la finesse ( $N_{grille}$ ) selon une loi de puissance  $\tau_{calc} \propto N_{grille}^{3N+3n}$ . Pour un système n'ayant que 10 électrons et une grille de 10 points, cela nécessite  $10^{30}$  opérations. Or la plus puissante machine de calcul disponible en France dispose d'une puissance de calcul nominale de 207 teraflops. Ainsi, uniquement pour calculer l'énergie d'une molécule d'eau, il faudrait monopoliser l'ensemble des ressources de calcul d'une nation pendant environ  $10^{12}$  s soit  $10^4$  ans ... Dès lors, il faut envisager différentes approximations pour contourner ce problème et réduire le nombre de degré de liberté.

Pour cela, plusieurs approches peuvent être utilisées, soit en faisant une approximation du type champ moyen sur le Hamiltonien, permettant de considérer le problème d'un électron dans le champ moyen des  $(N-1)$  autres électrons, soit en restreignant la forme fonctionnelle de la fonction d'onde à  $N$  corps, comme dans l'approche de Hartree-Fock présentée dans la section suivante.

### 1.2.2 Découplage électron-nucléon

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

$$(T_{el} + V_{el-el} + V_{el-nu})\Psi_{el}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = E_{el}(\{\mathbf{R}\})\Psi_{el}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \quad (1.5)$$

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

$$\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = \sum_{\alpha} \Psi_{nu,\alpha}(\{\mathbf{R}\}) \Psi_{el,\alpha}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \quad (1.6)$$

En multipliant à gauche l'équation 1.3 par  $\Psi_{el,\alpha}^*$  et en intégrant sur les degrés de liberté électroniques, on obtient l'équation de Schrödinger pour les états nucléaires

$$[T_{nu} + V_{nu-nu} + E_{el}] \Psi_{nu,\alpha} + (\Delta H_1 + \Delta H_2) \Psi_{nu,\alpha} = E_{tot} \Psi_{nu,\alpha} \quad (1.7)$$

avec

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \int \Psi_{el,\alpha}^* (\nabla_{\mathbf{R}_j}^2 \Psi_{el,\alpha}) d\tau \\ \Delta H_2 &= - \sum_j \frac{\hbar^2}{M_j} \left( \int \Psi_{el,\alpha}^* \nabla_{\mathbf{R}_j} \Psi_{el,\alpha} d\tau \right) \nabla_{\mathbf{R}_j} \end{aligned} \quad (1.8)$$

Le terme  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$  couple les états électroniques aux états vibrationnels. L'approximation de Born-Oppenheimer [14] consiste à le négliger dans l'équation 1.7. On peut, en effet, montrer qu'il se comporte en  $\frac{m}{M_j} \ll 1$  par rapport aux autres termes du Hamiltonien : les électrons sont en effet beaucoup plus légers que les nucléons. Cette approximation est utilisée pour déterminer les structures électronique et vibrationnelle des matériaux solides.

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

$$E_{tot} = E(\{\mathbf{R}\}) = E_{nu}(\{\mathbf{R}\}) + E_{el}(\{\mathbf{R}\}) \quad (1.9)$$

On parle pour le terme potentiel de l'énergie totale de surface d'énergie potentielle de Born-Oppenheimer. On peut noter que :

- Le terme  $V_{nu-nu}$  ne dépend que de la position des nucléons et n'agit pas sur les niveaux électroniques : pour une position fixe des nucléons, il est donc constant. La contribution de ce terme à l'énergie totale est discutée dans la section 1.7.2.
- Le terme  $V_{el-nu}$  est vu par les électrons comme un potentiel fixe que l'on peut considérer comme extérieur. La façon de le traiter est discutée dans la section 1.7.3.

La plupart des difficultés proviennent, dans mon travail, de la détermination de l'énergie électronique. Pour simplifier les notations, j'adopterai dans la suite de ce chapitre les unités atomiques :

$$e = 1, \hbar = 1, m_e = 1 \quad (1.10)$$

### 1.3 Approximations basées sur la fonction d'onde

#### 1.3.1 Approche de Hartree et de Hartree-Fock et limites

##### a) Approximation des électrons sans interaction

Si on ne tient pas compte du terme d'interaction électron-électron, le Hamiltonien se réécrit comme une somme de termes mono électroniques. L'approche développée par Hartree [7, 8] consiste à modéliser l'interaction de Coulomb par un potentiel effectif  $V_{Hartree}$  agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons comme :

$$V_{Hartree} = \sum_j \int d\mathbf{r}' \psi_j(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \quad (1.11)$$

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

$$\Psi(\mathbf{r}) = \prod_{i=1}^{N_{el}} \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.12)$$

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

$$H_{eff}\psi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{ext}\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.13)$$

Étant donné que le potentiel de Hartree dépend de l'orbitale  $\psi_i$ , la résolution de l'équation 1.13 doit se faire de manière auto-cohérente. L'état fondamental est obtenu en remplissant les  $n$  premiers niveaux électroniques. Cette approche sert encore aujourd'hui de base pour résoudre le problème des électrons en interaction, en particulier via l'ansatz de Kohn-Sham présenté dans la section 1.3.2. Cependant, elle souffre de différents problèmes : le Hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions.

## b) Approche de Hartree-Fock

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

$$\Psi_{el}(\{\mathbf{r}\}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_n(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_n) & \cdots & \psi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \quad (1.14)$$

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

$$E_{HF} = \langle \Psi_{el}(\{\mathbf{r}\}) | H | \Psi_{el}(\{\mathbf{r}\}) \rangle = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.15)$$

Avec :

$$\begin{aligned} H_i &= \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{el-nu}(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) \\ J_{ij} &= \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_i(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}') \\ K_{ij} &= \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j^*(\mathbf{r}') \delta(\sigma_i - \sigma_j) \end{aligned} \quad (1.16)$$

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

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

$$\delta(E_{HF}(\mathbf{r}) - \sum_{i,j} \lambda_{i,j} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij})) = 0 \quad (1.17)$$

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

$$[T_{él} + V_{el-nu} + V_{Hartree} + V_{Fock}(\{\psi(\mathbf{r})\})] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.18)$$

Avec :

$$\begin{aligned} V_{Hartree} &= \sum_j \int d\mathbf{r}' \psi_j(\mathbf{r}') \psi_j^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \\ V_{Fock} &= - \left[ \sum_j \int d\mathbf{r}' \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right] \frac{\psi_j(\mathbf{r})}{\psi_i(\mathbf{r})} \delta(\sigma_i - \sigma_j) \end{aligned} \quad (1.19)$$

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

### c) Limites

L'identification entre multiplicateur de Lagrange et niveau d'énergie appliquée aux énergies d'excitation électronique est une approximation souvent imparfaite (la bande interdite des isolants est trop large dans l'approximation de Hartree-Fock), bien que certains théorèmes comme le théorème de Koopman permettent de la conforter. Le terme d'échange présenté en 1.16 contient deux effets : le principe de Pauli ainsi que le terme  $i = j$  d'auto-interaction compensant celui de Hartree. Ce terme a pour effet de diminuer l'énergie et peut être vu par l'électron comme l'interaction avec un trou l'entourant. On parle de trou d'échange. Seuls deux électrons de même spin se voient par le terme de Fock. Le trou d'échange ne concerne donc que les électrons de même spin mais rien n'empêche deux électrons de spins opposés d'être aussi proches que possible.

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

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, on dispose donc jusqu'à ici d'une méthode d'approximation de la fonction d'onde, cherchant à prendre en compte du mieux possible les effets physiques pour se ramener à un problème mono-électronique que

l'on sait à priori mieux résoudre. Cependant, on a pu constater que l'on est vite limité via cette approche.

### 1.3.2 Outils de résolution en matière condensée

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

La première est une approche empirique qui consiste à approximer le Hamiltonien par des paramètres ajustables, puis à les optimiser en fonction des observables pertinentes. En physique, c'est la méthode des liaisons fortes qui a connu un fort développement depuis le travail fondateur de Slater et Koster [15]. Dans une version à base étendue [10], elle représente l'état de l'art de calcul des propriétés électroniques et optiques des matériaux semiconducteurs. En effet, jusqu'à 10 eV au dessus du niveau de Fermi, les résultats obtenus donnent la meilleure correspondance avec l'expérience en termes de : niveaux d'énergie, dispersion des bandes, moments dipolaires, splitting de spin et de potentiels de déformation. Cependant, cette méthode ne permet pas de décrire les fonctions d'onde mono-électroniques puisque la forme spatiale des fonctions de base n'est pas connue [16]. Ces fonctions d'onde représentent un ingrédient essentiel dans le calcul des interactions d'échange qui joue un rôle important dans la détermination des propriétés optiques des nanostructures à base de semiconducteurs.

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

## 1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Utiliser la densité comme variable en lieu et place de la fonction d'onde est l'idée qui a été suggérée par Thomas et Fermi en 1927 [17]. Ils ont proposé de modéliser le terme cinétique de l'équation de Schrödinger par une fonctionnelle particulière explicite de la densité. Cette approche pose quelques problèmes majeurs (elle ne permet pas d'expliquer la liaison covalente par exemple) : plusieurs extensions ont donc été proposées, mais elles ont toutes l'inconvénient de rajouter des termes au fur et à mesure des approximations successives considérées (souci déjà présent dans l'approche de Hartree-Fock). Néanmoins, utiliser la densité conduit à des résolutions plus simples que dans le cas de la fonction d'onde. L'approche de Hohenberg et Kohn a permis de fixer un cadre de travail rigoureux permettant de s'affranchir de toute approximation.

### 1.4.1 Approche de Hohenberg-Kohn

#### a) La densité comme variable naturelle

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

$$n(\mathbf{r}) = 2N \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_{n-1} \psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{n-1}, \mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{n-1}, \mathbf{r}) \quad (1.20)$$

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

## b) Premier théorème et conséquences

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

Ce théorème repose uniquement sur le principe de minimisation de l'énergie du niveau fondamental. On se propose de le démontrer dans le cas limite où l'état fondamental n'est pas dégénéré (mais la démonstration s'étend au cas dégénéré [18]), en raisonnant par l'absurde : soit  $n(\mathbf{r})$  la densité électronique du système dans son état fondamental soumis à un potentiel extérieur  $V_1(\mathbf{r})$ . On lui associe la fonction d'onde  $\psi_1$  et l'énergie  $E_1$  :

$$E_1 = \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle = \int V_1(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle \psi_1 | T_{el} + V_{el-el} | \psi_1 \rangle \quad (1.21)$$

Supposons l'existence d' un second potentiel  $V_2(\mathbf{r}) \neq V_1(\mathbf{r}) + C^{te}$ , associé à un état fondamental  $\psi_2$  donnant la même densité  $n(\mathbf{r})$ . L'énergie associée  $E_2$  s'écrit :

$$E_2 = \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle = \int V_2(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle \psi_2 | T_{el} + V_{el-el} | \psi_2 \rangle \quad (1.22)$$

L'état  $\psi_1$  étant supposé non dégénéré , le principe de minimisation de l'énergie de Rayleigh-Ritz conduit à :

$$E_1 < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle = E_2 + \int (V_1(\mathbf{r}) - V_2(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.23)$$

de même

$$E_2 < E_1 + \int (V_2(\mathbf{r}) - V_1(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.24)$$

En sommant les équations 1.23 et 1.24, on obtient la contradiction  $E_1 + E_2 < E_2 + E_1$ . L'hypothèse d'existence d'un second potentiel  $V_2(\mathbf{r}) \neq V_1(\mathbf{r}) + C^{te}$  conduisant à la même densité électronique est donc absurde et la densité électronique associée au niveau fondamental détermine donc de façon unique le potentiel d'interaction.

On peut donc définir une fonctionnelle universelle de la densité électronique  $F_{HK}[n]$  dite fonctionnelle de Hohenberg-Kohn, telle que l'énergie électronique s'écrive :

$$E[n] = F_{HK}[n] + \langle \Psi | V_{ext}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \quad (1.25)$$

$$\text{où } F_{HK}[n] = T_{el} + V_{el-el}$$

### c) Deuxième théorème

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

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

Ce théorème n'est là encore qu'une application du principe de minimisation de l'énergie. Il se démontre en utilisant le même type d'argument qu'en 1.4.1. Ainsi, pour une densité électronique test  $\tilde{n}$  et en notant  $n_0$  la densité du niveau fondamental, le principe variationnel revient à écrire :

$$E[\tilde{n}] \geq E[n_0] \quad (1.26)$$

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

#### d) Recherche sous contrainte

Le problème de choix de la densité test peut être levé en adoptant le schéma de recherche contrainte de Levy et Lieb [18, 19]. L'état fondamental peut en principe être déterminé par minimisation de l'énergie directement sur la fonction d'onde. On considère donc d'abord l'ensemble des fonctions  $\{\Psi\}$  ayant la même densité  $n(\mathbf{r})$ . Puis l'énergie est minimisée en tenant compte de cette contrainte. Cette approche a pour intérêt d'étendre le domaine de définition des fonctionnelles  $F_{HK}$  des densité  $v$ -représentables aux densité dites  $N$ -représentables qui ne sont pas forcément solution d'un Hamiltonien.

En partant de la densité, on peut déduire  $V_{ext}(\mathbf{r})$  et décrire toutes les propriétés du niveau fondamental du système, en particulier son énergie et donc toutes les grandeurs dérivées associées. Toutefois, la notion de niveau d'énergie à un électron, sur laquelle est basée l'idée de structures de bandes, est perdue. De plus, la fonctionnelle  $F_{HK}[n]$  n'est pas connue de façon explicite.

#### 1.4.2 Approche de Kohn-Sham

Dans le cas d'un système sans interaction, la fonctionnelle  $E[n]$  se réduit à l'énergie cinétique. Cependant, on ne sait pas l'exprimer comme fonctionnelle de la densité (même si c'est théoriquement possible, d'après le théorème 1). Par contre, comme on l'a vu dans la section 1.3.1, on sait très bien l'écrire en l'absence d'interaction sur une base d'états électroniques à un corps ( $\{\phi_i\}$ ) :

$$T_0[\{\phi_i\}] = - \sum_i \langle \phi_i | \frac{\nabla_i^2}{2} | \phi_i \rangle \quad (1.27)$$

Ceci est l'idée à la base de l'ansatz de Kohn-Sham [20, 21] : on suppose qu'il existe un système, dit système auxiliaire, d'électrons non interagissants soumis à un potentiel extérieur  $V_{aux}$  tel qu'il ait la même densité électronique que le système réel. Par application du théorème de Hohenberg-Kohn, ce potentiel auxiliaire est défini de façon unique. La densité électronique peut alors s'identifier de façon exacte à la somme sur les états occupés :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_{occ}} |\phi_i|^2 \quad (1.28)$$

La pertinence de cette approche réside dans le fait de modifier l'écriture de la fonctionnelle de la densité (équation 1.25) en remplaçant le terme cinétique du système en interaction  $T_{el}[n]$  par celui du système auxiliaire sans interaction  $T_0[n]$ .

En modifiant le terme cinétique dans l'énergie on peut alors reprendre exactement la même méthode de résolution que dans l'approche de Hartree-Fock (section 1.3.1): le niveau d'énergie fondamental est obtenu par minimisation sous la contrainte d'orthonormalisation des états propres de Kohn-Sham :

$$\delta(E_{KS}(\mathbf{r}) - \sum_{i,j} \lambda_{i,j} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{i,j})) = 0 \quad (1.29)$$

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

$$H_{KS}\phi_i = (T_0 + V_{KS}(\mathbf{r}))\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (1.30)$$

Où

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

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (1.31)$$

Le terme :

$$J[n] = \sum_{i,j} J_{i,j} = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (1.32)$$

est le terme classique de Hartree introduit en 1.16. Le terme :

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (1.33)$$

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

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

les équations 1.28 et 1.30 constituent les équations de Kohn-Sham. Cet ensemble est auto-cohérent, la densité étant fonction des états propres, eux-mêmes solution d'une équation dépendant de la densité.

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

$$E_{el}[n] = F_{KS}[n] = T_0[n] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n] + \int v_{el-nu}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.34)$$

soit, pour l'énergie totale du système, en utilisant l'équation 1.9.,

$$E[n] = T_0[n] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n] + \int v_{el-nu}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{nu}(\{\mathbf{R}\}) \quad (1.35)$$

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

### 1.4.3 Points faibles de la DFT

#### a) Au niveau de l'approche de Hohenberg-Kohn

Il ne faut pas perdre de vue que la théorie de la fonctionnelle de la densité est une théorie de l'état fondamental à température nulle. Ceci permet de décrire de manière satisfaisante l'ensemble des propriétés liées à l'énergie totale du système, ainsi qu'à toutes ses dérivées, comme par exemple les forces ou les contraintes.

Dans cette optique, un certain nombre d'extensions utiles ont été développées. On peut citer la formulation de Mermin [22] adaptée à l'étude de l'équilibre thermique et qui permet entre autres de déterminer la chaleur spécifique, ou la TDDFT (Time Dependant Density Functionnal Theory) qui s'applique aux phénomènes dépendants du temps [23]. Cependant, il faut garder à l'esprit que, du fait du processus de minimisation utilisé, les états excités ne peuvent en principe pas être décrits par la DFT.

#### b) Au niveau des états de Kohn-Sham

En exploitant la reformulation de Kohn-Sham de la DFT, on réintroduit la notion utile d'orbitales et de niveau électronique : les niveaux électroniques du système

auxiliaire sont les multiplicateurs de Lagrange associés à l'équation 1.29, ce qui est attendu pour un système sans interaction. En revanche, cette propriété ne dit rien sur les niveaux d'énergie du système réel : les niveaux de Kohn-Sham ne sont pas les énergies nécessaires pour ajouter ou retirer un électron au système en interaction. De même, la véritable fonction d'onde n'est pas le déterminant de Slater formé à partir des orbitales de Kohn-Sham (mettre la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater conduit nécessairement à l'approche de Hartree-Fock).

Il en résulte une des plus grosses faiblesses de la DFT, à savoir la valeur prédite par le calcul de la largeur de bande interdite (gap). Par exemple, les premières simulations effectuées sur le germanium lui prédisaient un comportement métallique [24]. On peut comprendre ce problème en remarquant que la DFT est, par construction, une théorie de l'état fondamental quand la notion même de gap nécessite une excitation du système. La largeur de la bande interdite est donnée par :

$$E_{gap} = I(N) - AE(N) = E(N + 1) - E(N - 1) - 2E(N) \quad (1.36)$$

où  $I(N)$  est l'énergie d'ionisation,  $AE(N)$  est l'affinité électronique et  $E(N)$  l'énergie du système à  $N$  électrons. On peut réécrire l'équation 1.36. en fonction des états de Kohn-Sham :

$$E_{gap} = \varepsilon_{N+1}(N + 1) - \varepsilon_N(N) \quad (1.37)$$

or, le gap calculé en DFT s'écrit :

$$E_{gap}^{DFT} = \varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N) \quad (1.38)$$

De ce fait, il y a une discontinuité (positive) entre le gap réel et le gap DFT [25, 26], ceci même si la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}$  est exacte : la DFT sous-

estime toujours la valeur du gap. Des méthodes prenant en compte les excitations électroniques ont été développées pour pallier à ce problème (en particulier la méthode *GW* [27]).

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

Cependant, tous les états de Kohn-Sham ne sont pas vides de sens : on peut montrer que, pour une fonctionnelle d'échange-corrélation exacte, l'énergie la plus haute occupée a une signification physique : elle s'identifie à l'opposé du potentiel d'ionisation du système [28].

## **1.5 Choix d'une fonctionnelle d'échange-corrélation**

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

### *1.5.1 Approximation de la densité locale LDA*

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

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}([n(\mathbf{r})])d\mathbf{r} \quad (1.39)$$

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

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}([n]) = \varepsilon_{xc}^{LDA}(n(\mathbf{r})) = \varepsilon_{xc}^{gaz}(n(\mathbf{r})) \quad (1.40)$$

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

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}^{LDA}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r})\frac{d\varepsilon_{xc}^{LDA}}{dn} \quad (1.41)$$

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

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}(n(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(n(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(n(\mathbf{r})) \quad (1.42)$$

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

$$\varepsilon_x^{hom}(n(\mathbf{r})) = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}n(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \quad (1.43)$$

Enfin, Ceperley et Aller [29], et plus récemment Ortiz et Ballone [30], ont déterminé numériquement la contribution des corrélations par des simulations de type Monte-Carlo quantique. La recherche de fonctions analytiques se rapprochant le plus possible de ces résultats conduit à l'élaboration de diverses fonctionnelles au succès plus ou

moins grand. Celle qui a été choisie dans mon travail est la fonctionnelle (FHI) [31] qui fait partie des fonctionnelles les plus utilisées en LDA.

### Limites de cette approximation

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

$$\left| \frac{\nabla n}{n} \right| \leq k_F \quad (1.44)$$

Dans les cas pratiques, la LDA s'applique également bien au-delà de ce critère. En effet, on peut montrer [32] que le trou d'échange-corrélation calculé en LDA satisfait la règle de somme exacte (le trou contient exactement la charge d'un électron) :

$$\int h_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = -1 \quad (1.45)$$

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

De façon plus générale, la LDA permet de décrire les liaisons covalentes, mais ne peut pas en principe traiter les systèmes dans lesquels les corrélations non locales sont importantes, ce qui est typiquement le cas pour les interactions de Van der Waals.

Outre le problème de la bande interdite, la LDA sous-estime en général légèrement les distances de liaison et surestime les énergies de cohésion [33]. Aussi différentes améliorations ont été proposées. Une première extension consiste à prendre en compte

le spin dans la fonctionnelle d'échange-corrélation. L'ajout de ce degré de liberté peut permettre en effet une plus grande flexibilité qui peut améliorer les approximations pour les systèmes polarisés. Une autre démarche consiste à aller au-delà de l'approximation locale.

### 1.5.2 Amélioration de la LDA : Approche GW

Comme mentionné précédemment, la LDA approxime le potentiel d'échange-corrélation du solide par celui d'un gaz homogène d'électrons libres.

Si cette approche peut sembler justifiée pour un métal, dans le cas des semiconducteurs elle pose un problème majeur : le potentiel d'échange-corrélation présente une discontinuité lorsqu'on ajoute ou enlève un électron au système, ce qui conduira systématiquement à des gaps erronés. L'électron y voit son propre potentiel d'échange-corrélation (self-interaction). Une approche de type Hartree-Fock rectifie le tir en entourant l'électron de son trou d'échange (le tout formant alors une pseudo-particule), introduisant ainsi une interaction coulombienne entre électrons de même spins; cela a pour effet d'augmenter considérablement les énergies d'excitations, et de diminuer celle de valence, bref d'augmenter le gap. Mais, dans une telle approche, le découplage des fonctions d'onde conduit à négliger les corrélations (deux électrons de spins différents peuvent toujours se trouver au même endroit), ce qui conduit à une surestimation du gap. La correction des corrélations à la self-énergie corrigera ce défaut et mènera à la valeur de l'énergie des quasi-particules dans le cadre de l'approximation *GW*.

Cette approximation introduit une renormalisation du potentiel d'échange-corrélation et on passe ainsi d'un électron unique se déplaçant dans un potentiel effectif à un quasi-électron se déplaçant dans un potentiel dynamiquement écranté. Concrètement, on effectuera d'abord le calcul des énergies propres dans le cadre de LDA, à partir desquelles on effectuera le calcul des matrices diélectriques  $\epsilon$ . Les valeurs et les

vecteurs propres de ces matrices donneront les caractéristiques des plasmons (force, fréquence, vecteurs propres). A l'aide d'un modèle de plasmons-pôles, on établit la forme du potentiel dynamiquement écranté  $W = \varepsilon^{-1}\nu$  qui avec l'expression de la fonction de Green  $G$  de la quasi-particule, permet d'établir la correction à la self-énergie  $\Sigma = GW$ . Enfin, les énergies des quasi-particules sont calculées de façon auto-cohérente.

### 1.5.3 Approximations du type GGA

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

$$E_{xc}^{GGA}([n]) = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}^{GGA}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|)d\mathbf{r} \quad (1.46)$$

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

$$E_{xc}^{GGA}([n]) = \int n(\mathbf{r})f(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|)d\mathbf{r} \quad (1.47)$$

Dans ce cas encore, un grand nombre d'expressions ont été proposées pour ce facteur  $f$  conduisant à autant de fonctionnelles. De façon générale, la GGA améliore par rapport à la LDA un certain nombre de propriétés comme l'énergie totale ou l'énergie de cohésion, mais ne conduit pas à une description précise de toutes les propriétés d'un matériau semiconducteur à savoir ses propriétés électroniques. L'une des fonctionnelles utilisées dans ce manuscrit est celle proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [34].

#### 1.5.4 La connexion adiabatique et les fonctionnelles hybrides

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

$$E_{xc} = \int_0^1 \langle \psi(\lambda) | v_{xc}(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle d\lambda \quad (1.48)$$

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

L'intégration entre les deux systèmes limites se passe à densité constante et à configuration électronique fixe, ce qui est à l'origine du terme "connexion adiabatique". L'équation (1.48) est le fondement des fonctionnelles dites hybrides de type ACMi (Adiabatic Connexion Model) avec  $i$  le nombre de paramètres empiriques introduits. Les hybrides ACM1 utilisent un seul paramètre pour corriger la GGA.

$$E_{xc}^{ACM1} = (1 - \lambda_i) E_{xc}^{DFT} - \lambda_i E_x^{HF} + E_c^{DFT} \quad (1.49)$$

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

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{3}{4}E_x^{PBE} + \frac{1}{4}E_x^{HF} + E_c^{PBE} \quad (1.50)$$

## 1.6 Calcul de structures électroniques

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

### 1.6.1 Systèmes périodiques et base d'ondes planes

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

Considérons un système cristallin périodique basé sur la répétition d'une cellule unité de volume  $\Omega$  et caractérisons cette répétition par un réseau de Bravais de vecteur

**R** [35]. Chacune des fonctions d'onde électroniques  $\phi_i(\mathbf{r})$  peut se développer sur la base des ondes planes  $|\mathbf{k}\rangle$  :

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k},i} \phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \text{ avec } \phi_{i,\mathbf{k}} = u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) = u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) |\mathbf{k}\rangle \quad (1.51)$$

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

$$\langle \mathbf{k}' | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \quad (1.52)$$

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

$$u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{u}_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (1.53)$$

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

$$\phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} \tilde{u}_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} \quad (1.54)$$

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

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

Afin d'obtenir l'expression de l'équation de Kohn-Sham dans l'espace de Fourier [36, 37], il suffit de substituer l'équation 1.54 dans l'équation 1.30 et puis intégrer sur tout

l'espace. On trouve ainsi :

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[ \frac{1}{2} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \delta_{\mathbf{G}'\mathbf{G}} = V_{KS}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] \tilde{u}_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \varepsilon_{i,\mathbf{k}} \tilde{u}_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}') \quad (1.55)$$

avec

$$V_{KS}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = V_{ext}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{Hartree}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (1.56)$$

La conséquence immédiate du passage dans l'espace réciproque est que le terme cinétique  $\frac{1}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2$  est alors diagonal.

À ce niveau de l'étude, le Hamiltonien est encore de dimension infinie. Cependant, les coefficients  $\tilde{u}_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G})$  associés à une onde plane de forte énergie cinétique sont négligeables devant ceux associés à une onde plane de faible énergie cinétique. On peut alors tronquer le Hamiltonien au-delà d'une énergie cinétique de coupure  $E_c$  en se limitant aux nombres d'onde vérifiant :

$$\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_c \quad (1.57)$$

### 1.6.3 Résolution numérique des équations de Kohn-Sham

#### a) Échantillonnage de la zone de Brillouin

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

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

avec

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

(1.58)

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

$$\frac{1}{\Omega} \int_{ZB} d\mathbf{k} \longrightarrow \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}} \quad (1.59)$$

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

Ainsi, en introduisant les points  $\omega_{\mathbf{k}}$  de chaque point  $\mathbf{k}$ , on obtient :

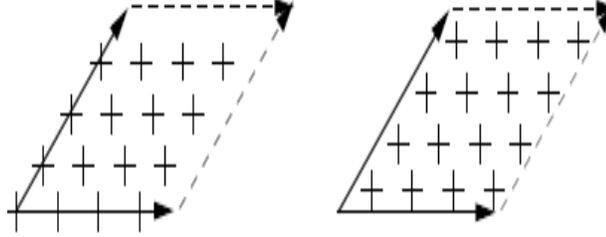
$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}}^{ZB} n_{\mathbf{k},i}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{irred}} \sum_{\mathbf{k}}^{ZBI} \omega_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k},i}(\mathbf{r}) \quad (1.60)$$

Un autre moyen particulièrement efficace pour réduire le coût numérique du calcul de la densité consiste à utiliser une grille de points de l'espace réciproque judicieusement choisie. La méthode utilisée dans ce manuscrit est celle de Monkhorst-Pack [38], illustrée à la figure 1.1.

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

$$\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - 2 + \delta_i}{2N_i} \mathbf{G}_i \quad (1.61)$$

où  $\delta_i = (0, 1)$ ,  $n_i = 1, 2, \dots, N_i$  et où  $\mathbf{G}_i$  est un vecteur primitif du réseau réciproque.



**Figure 1.1.** Présentation du maillage Monkhorst-Pack (MP), grille bi-dimensionnelle  $44(00)$  non tradatée (à gauche) et  $44(11)$  tradatée à droite.

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

- $n_1 n_2 n_3(000)$  : grille de  $n_i$  points dans la direction  $\mathbf{G}_i$  non tradatée;
- $n_1 n_2 n_3(111)$  : grille de même nombre de points que précédemment mais tradatée dans les trois directions de l'espace.

## b) Expression de la densité électronique

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

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{irred}\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \left[ \sum_{m,m'} \tilde{u}_{i,m}^*(\mathbf{k}) \tilde{u}_{i,m'}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_m) \cdot \mathbf{r}} \right] \quad (1.62)$$

De même, dans l'espace réciproque :

$$n(\mathbf{G}) = \frac{1}{N_{irred}\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \left[ \sum_m \tilde{u}_{i,m}^*(\mathbf{k}) \tilde{u}_{i,m}(\mathbf{k}) \right] \quad (1.63)$$

$$\text{avec } \mathbf{G}_{m''} = \mathbf{G}_m - \mathbf{G}$$

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

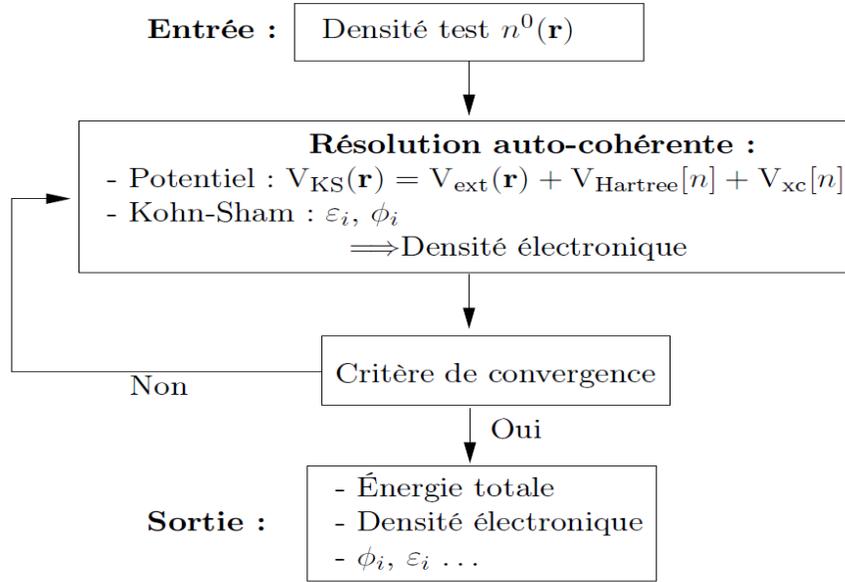
Pour de gros systèmes, un calcul direct devient très vite trop lourd numériquement. Afin de diminuer ce coût, on utilise la technique de la transformée de Fourier rapide (FFT) qui permet d'atteindre un nombre d'opération en  $N_{\mathbf{G}} \log N_{\mathbf{G}}$ .

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

### c) Démarche de résolution numérique

La procédure de résolution numérique consiste à résoudre les équations de Kohn-Sham pour une grille de points  $\mathbf{k}$  et une énergie de coupure  $E_c$  donnée en fixant un critère de convergence. Le calcul est supposé convergé si la différence d'énergie totale entre deux itérations successives est inférieure à une valeur seuil, ce qui est représenté sur la figure 1.2.

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



**Figure 1.2.** Procédure numérique de résolution des équations de Kohn-Sham.

### 1.7 Comment réduire le nombre d'ondes planes utilisées ?

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

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

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

### 1.7.1 Approximation du cœur gelé

Une grande partie des propriétés physiques et chimiques des solides dépend beaucoup plus des électrons de valence que des électrons de cœur, fortement liés au noyau. Par exemple, la liaison covalente est essentiellement formée par des électrons de valence; Dès lors, on peut supposer que les électrons de cœur ne sont que peu affectés par l'environnement et sont donc équivalents à ceux dans l'atome isolé : c'est **l'approximation du cœur gelé**. En terme de densité, cela revient à supposer que

$$: n(\mathbf{r}) = n_{\text{cœur}}^{\text{atomique}}(\mathbf{r}) + n_{\text{solide}}^{\text{valence}}(\mathbf{r})$$

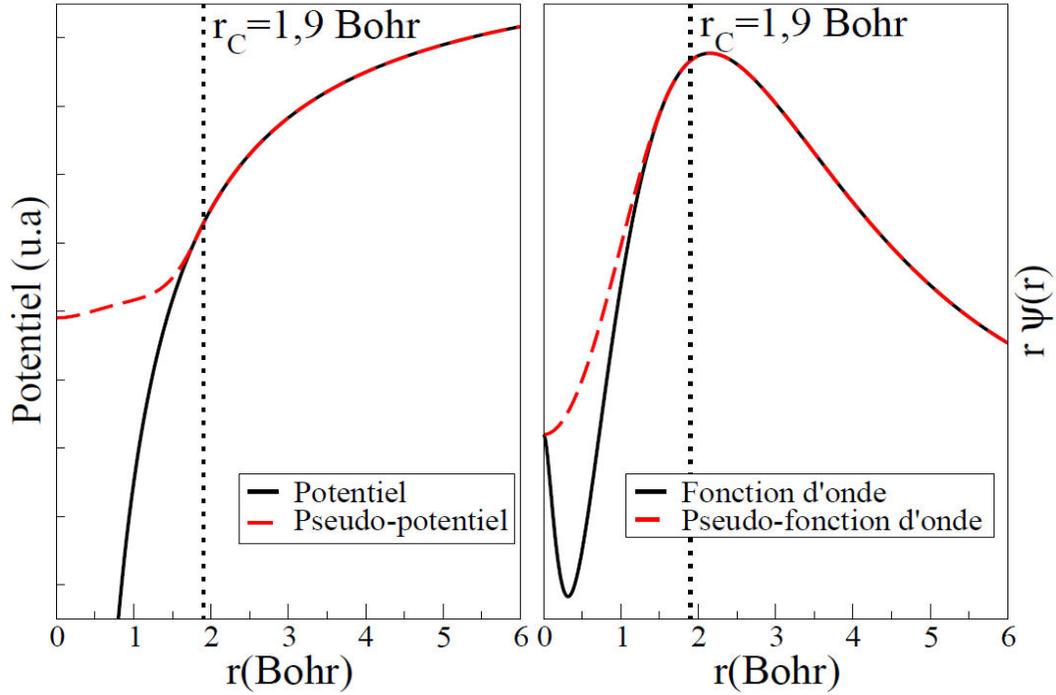
À noter que cette séparation entre électrons de cœur et électrons de valence n'est pas toujours très claire : tout dépend de l'atome, de son environnement et du degré d'approximation considéré.

### 1.7.2 Approximation des pseudopotentiels

#### a) Présentation

Cette approximation permet de développer les fonctions d'onde de valence sur un nombre réduit d'ondes planes. Elle consiste à remplacer le potentiel ionique  $V_{\text{él-nu}}$  par un pseudopotentiel  $V_{ps}$  qui agit sur un ensemble de pseudo-fonctions d'ondes  $\psi_{ps}$  en lieu et place des vraies fonctions d'ondes  $\psi$  et ayant les mêmes états propres dans l'équation de Schrödinger atomique. cette idée s'est développée depuis la fin des années 1950 et les travaux de Phillips, Kleinman et Antoncik [39, 40].

Ce potentiel est construit de façon à reproduire les propriétés de diffusion pour les vraies fonctions d'onde de valence, tout en faisant en sorte que la pseudo-fonction d'onde n'ait pas de nœud dans la région de cœur définie par un rayon de coupure  $r_c$  qui



**Figure 1.3.** Pseudopotentiel à norme conservée (type Trouillier-Martins) et pseudo-fonction associée pour l'orbitale atomique  $3p$  du silicium.

est optimisé pour chaque orbitale. Au-delà de la région de cœur, le pseudopotentiel se réduit au potentiel ionique de façon à ce que la pseudo-fonction d'onde soit égale à la vraie fonction d'onde, ce qui se traduit par la condition :

$$V_{ps}(\mathbf{r}) = V_{\text{él-nu}}(\mathbf{r})$$

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

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

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

les harmoniques sphériques  $|Y_{l,m}\rangle$ , soit :

$$V_{ps} = \sum_{l,m} |Y_{l,m}\rangle V_l(r) \langle Y_{l,m}| \quad (1.65)$$

Ce terme est local pour la variable  $r$  mais pas pour les variables angulaires  $\theta$  et  $\varphi$ , il est alors dit pseudo-local. Or, le potentiel de Coulomb original est local car il ne dépend pas du nombre quantique  $l$ . Il en résulte que le pseudopotentiel est également local au delà de la région de cœur et vérifie  $V_l(r) \rightarrow \frac{-Z_{ion}}{r}$  lorsque  $r \rightarrow \infty$ .

On peut alors décomposer  $V_{ps}$  sous la forme :

$$V_{ps}(r) = V_{loc}(r) + \delta V_{nl}(r) \quad \text{avec} \quad \delta V_{nl}(r) = 0 \quad \text{pour} \quad r > r_c \quad (1.66)$$

où  $V_{loc}$  est une contribution locale et  $\delta V_{nl}$  est non locale.

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

## b) Exemples de pseudopotentiels

### \* Pseudopotentiels à norme conservée

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

Cette idée conduit à définir un ensemble de critères nécessaires à la construction d'un *bon* pseudopotentiel [41] :

- Pour une même configuration atomique, les énergies de valence de la pseudo-fonction d'onde et de la fonction d'onde tout-électron sont égales.

- La pseudo-fonction d'onde s'identifie à la fonction d'onde tout-électron au-delà d'un rayon de cœur  $r_c$ .

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

$$\int_0^{r_c} r^2 |\varphi_{n,l}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |\varphi_{n,l}^{ps}(r)|^2 dr \quad (1.67)$$

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

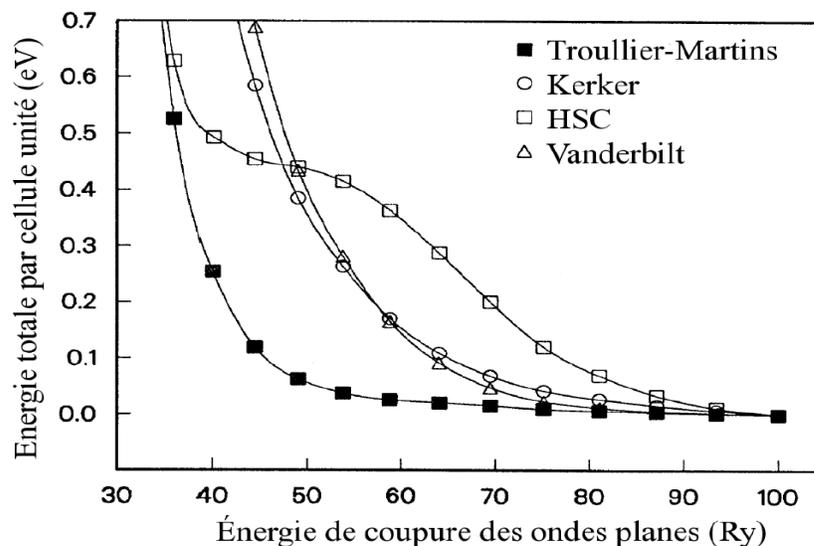
- La dérivée logarithmique des fonctions d'onde définie par:  $D(\varepsilon, r) = \frac{\partial \ln \varphi_{n,l}(r)}{\partial \ln(r)}$  vérifie en  $r_c$  :

$$D(\varepsilon, r_c) = D^{ps}(\varepsilon, r_c) \quad (1.68)$$

En appliquant cette procédure, on aboutit à des potentiels ayant une bonne transférabilité, essentiellement grâce aux deux dernières conditions.

Vu qu'on cherche toujours à minimiser au plus le temps de calcul, on utilise des potentiels les moins durs possibles c'est à dire nécessitant le moins d'ondes planes pour assurer une convergence. Les potentiels à norme conservée obéissent au mieux à cette exigence ce qui explique leur utilisation dans cette thèse.

Sur la figure suivante (fig 1.4.) on illustre que les pseudopotentiels de Trouillier et Martins [42] assurent une meilleure et plus rapide convergence d'énergie totale.

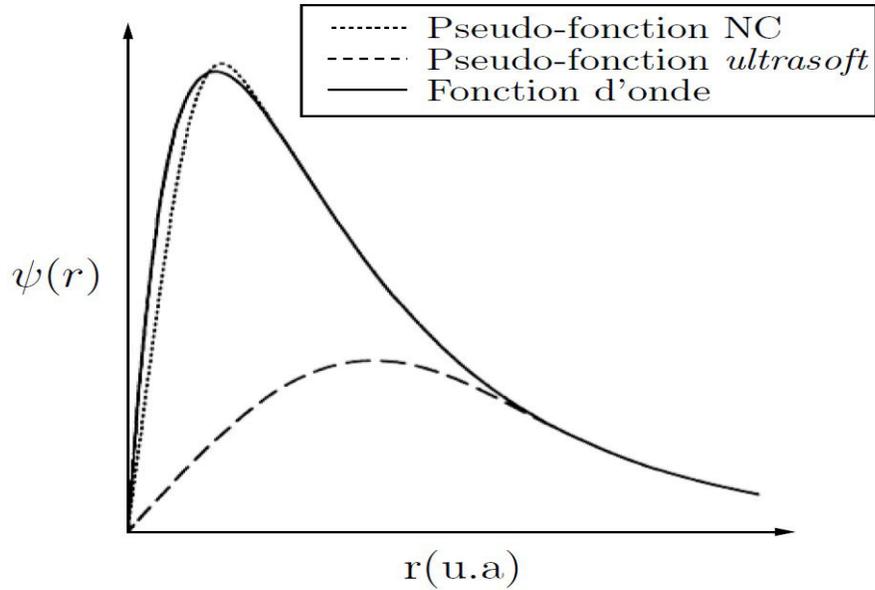


**Figure 1.4.** Convergence de l'énergie totale par cellule unité en fonction de l'énergie de coupure du diamant pour différents pseudopotentiels à norme conservée. Le potentiel de Troullier-Martins est ici le plus efficace.

## \*\* Pseudopotentiels Ultrasoft

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

Pour pallier à ce défaut, Vanderbilt [43] a proposé une méthode de construction



**Figure 1.5.** Application de la méthode de Vanderbilt pour un état  $2p$  de l'oxygène : pour le potentiel ultrasoft, la charge intégrée n'est pas conservée.

différente qui s'affranchit de la condition de la conservation de la norme tout en maintenant les autres conditions énoncées précédemment, ce qui permet de générer des fonctions d'onde beaucoup plus douces, comme l'illustre la figure 1.5.

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

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 + \sum_{l,m} \langle \phi_i | \beta_l \rangle Q_{l,m}(\mathbf{r}) \langle \beta_m | \phi_i \rangle \quad (1.69)$$

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

L'existence des termes additionnels dans l'expression de la densité électronique rend l'utilisation de ces pseudopotentiels un peu spécifique; il faut prendre des précau-

tions particulières. Plus précisément, il faut utiliser un critère de convergence sur la densité plus grand pour évaluer correctement les charges augmentées, c'est à dire prendre :  $E_{cd} > 4E_c$ .

Cette approche est actuellement largement utilisée dans les calculs *ab initio*, plus particulièrement pour les métaux de transition. Le grand avantage des pseudopotentiels ultrasoft est leur convergence extrêmement rapide en fonction de l'énergie de coupure. Les temps de calcul et la mémoire nécessaire pour effectuer un calcul sont extrêmement réduits.

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

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

### \*\*\* Formalisme PAW

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

Par contre, à l'intérieur du cœur, il y a beaucoup d'électrons dans un faible volume. Les fonctions d'ondes oscillent rapidement entraînant de fortes variations d'amplitude de la densité de charge électronique totale. À cause de ces variations, la décomposition de Fourier du potentiel créé par cette distribution de charge possède des composantes de grands vecteurs d'onde, ce qui défavorise le traitement en ondes planes. On est donc amené à décrire de façon différente les fonctions d'onde des électrons de valence dans ces deux régions d'espace :

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

La méthode PAW version US-PP est implémentée dans le programme VASP incluant une base de pseudopotentiels de type PAW pour chaque élément.

### 1.7.3 Expression de l'énergie totale dans l'approche pseudo-potentiel

Dans le cadre de l'approche pseudopotentiel, l'expression de l'énergie totale présentée à l'équation 1.35 est légèrement modifiée pour prendre en compte le terme non local introduit à l'équation 1.66. En tenant compte de l'interaction nucléon-nucléon, l'énergie de Kohn-Sham s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
 E[\{\mathbf{R}\}, n(\mathbf{r})] &= E[\{\mathbf{R}\}, \{\phi_i\}] = \sum_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle + \sum_{i,j} \langle \phi_i | \delta V_{nl} | \phi_j \rangle \\
 &+ \sum_j \int V_{loc,l}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} + E_{xc}[n] + E_{nu-nu}(\{\mathbf{R}\}) + E_{cor}
 \end{aligned}
 \tag{1.70}$$

$E_{cor}$  est une correction étant donné que le pseudopotentiel n'est pas parfaitement coulombien [44]. En effet, pour un système à  $j$  ions de charge  $Z_j$ , elle se met sous la forme :

$$E_{cor} = \left( \sum_j \alpha_j \right) \frac{N_{el}}{\Omega} \quad \text{avec} \quad \alpha_j = \int [V_{loc,j}(r) + \frac{Z_j}{r}] 4\pi r^2 dr \quad (1.71)$$

Ainsi, les différents termes de l'équation 1.70 peuvent être évalués soit dans l'espace réel soit dans l'espace réciproque.

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

#### 1.7.4 Codes utilisés

##### **ABINIT**

C'est un programme de simulation très utilisé en physique du solide puisqu'il permet de simuler des mailles d'atomes et de prévoir les effets de perturbations sur celles-ci (comme lorsqu'on éloigne progressivement deux atomes). Il est aussi très utilisé (et c'est dans ce sens que je l'avais utilisé) pour obtenir les structures de bande d'une maille (dans mon cas c'était les semiconducteurs III-V en phase cubique et wurtzite).

Par ailleurs, beaucoup de formalismes et méthodes sont implémentés, comme la LDA+U, la TD-DFT, la méthode *GW*, la réponse linéaire (récemment seulement en PAW)... C'est une boîte à outil extrêmement complète qui permet de traiter un grand nombre de problèmes. De plus sa licence libre stimule un développement intense par de multiples groupes ce qui en fait une valeur assez sûre pour l'avenir. Cette richesse de méthodes ne va pas sans une certaine complexité à l'utilisation, puisqu'un calcul

classique de minimisation de géométrie peut souvent nécessiter plus de 60 mots clefs dans le fichier d'entrée. Cela peut donc sembler au premier abord assez complexe et difficile à manier. Il y a tout de même un côté positif, puisqu'il faut maîtriser tous ces paramètres pour faire une simulation, et cela force l'utilisateur à se poser des questions, et à réellement comprendre le calcul. Il y est aidé par les nombreux tutoriels proposés sur le site et le forum qui permet de trouver des réponses à ses questions. ABINIT n'est alors plus vraiment une boîte noire.

Dans mon travail, je l'ai utilisé, en premier lieu, pour avoir les propriétés structurales des matériaux sur lesquels j'ai travaillé ainsi que leurs structures de bandes dans les deux approximations LDA et GGA puis LDA+*GW* (Chapitre II). Puis, comme deuxième partie, c'était l'outil pour étudier les alignements de bandes des hétérostructures semiconductrices (Chapitre III).

Le problème que j'ai rencontré est que même en incluant les corrections GW, je n'arrivais pas à reproduire correctement la structure de bandes: les gaps sont toujours sous-estimés. La solution était alors d'utiliser les fonctionnelles hybrides qui n'étaient pas, jusqu'à ce stade de travail (deux ans environ), implémentées dans ABINIT, c'est pourquoi j'ai eu recours à VASP, le deuxième code avec lequel j'ai travaillé.

## VASP

VASP utilise une formulation de la théorie de la fonctionnelle densité dans laquelle la fonctionnelle d'échange-corrélation est évaluée à partir de calculs quantiques Monte Carlo dûs Ceperley et Adler [45]. La fonctionnelle d'échange-corrélation est paramétrée par Perdew et Zunger [46].

Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes adaptée aux calculs périodiques et présentent l'avantage d'être facilement mise en œuvre avec des calculs utilisant des de Vanderbilt [43] et ceux de PAW [47]. Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points  $\mathbf{k}$

de la zone de Brillouin, chaque point contribuant au potentiel électronique.

Afin de pouvoir évaluer numériquement les intégrales portant sur les états occupés de chacun des points, le calcul est effectué avec une grille de points  $\mathbf{k}$  de taille finie. Pour générer automatiquement cette grille de points  $\mathbf{k}$  dans VASP, la méthode de Monkhorst et Pack [48] est utilisée.

Dans VASP, la détermination de l'état fondamental électronique se fait de façon itérative en séparant l'étape de la diagonalisation de l'Hamiltonien de Kohn-Sham de la détermination de la densité de charge qui minimise l'énergie de Kohn-Sham. Pour la diagonalisation de l'Hamiltonien plusieurs algorithmes sont disponibles reposant soit sur la minimisation par gradient conjugué via un algorithme de type Davidson [49], soit sur la minimisation du résidu (RMM-DIIS). Une fois l'état fondamental obtenu, les forces sont déterminées par le théorème de Hellman-Feynman [50]. A partir de ces forces, l'optimisation de la géométrie se fait par une méthode de minimisation classique utilisant les algorithmes quasi-Newton-Raphson [51] et gradients conjugués [52].

## ***CONCLUSION***

J'ai présenté dans ce chapitre la méthodologie qui me servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. En ce qui me concerne, la mise en œuvre est faite à l'aide des codes de calcul ABINIT et VASP. La DFT nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans les simulations atomistiques. Certaines sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'onde.

## Chapitre 2

### LES SEMICONDUCTEURS III-V

---

La nature nous offre différents types d'atomes et de structures cristallines et amorphes mais il faut l'intelligence humaine pour les assembler artificiellement afin de réaliser de nouvelles structures fonctionnelles. Les matériaux de choix pour l'optoélectronique sont les semiconducteurs III-V et les percées récentes en techniques de fabrication et de caractérisation ont mis l'ingénierie quantique à un niveau sans précédent, créant des détecteurs de lumière et des émetteurs sur une très large gamme spectrale allant de 0.2 mm à 300 mm. Dans ce contexte, l'azote sert de meilleur élément en colonne V pour le côté courte longueur d'onde du spectre électromagnétique tandis que les composés utilisant l'infrarouge du phosphore ou de l'arsenic permettent de créer des diodes lasers et LEDs que nous connaissons aujourd'hui [53].

#### **2.1 Présentation des composés III-V**

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

D'autre part, en combinant différents éléments III ou V, il est possible de former des composés alliés ternaires (comme l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , le  $\text{GaInAs}$ , . . .), quaternaires (Al-

III	IV	V
$\begin{smallmatrix} 5 \\ 10.81 \end{smallmatrix} B$	$\begin{smallmatrix} 6 \\ 12.01 \end{smallmatrix} C$	$\begin{smallmatrix} 7 \\ 14.01 \end{smallmatrix} N$
$\begin{smallmatrix} 13 \\ 26.98 \end{smallmatrix} Al$	$\begin{smallmatrix} 14 \\ 28.09 \end{smallmatrix} Si$	$\begin{smallmatrix} 15 \\ 30.97 \end{smallmatrix} P$
$\begin{smallmatrix} 31 \\ 69.74 \end{smallmatrix} Ga$	$\begin{smallmatrix} 32 \\ 72.59 \end{smallmatrix} Ge$	$\begin{smallmatrix} 33 \\ 74.92 \end{smallmatrix} As$
$\begin{smallmatrix} 49 \\ 114.82 \end{smallmatrix} In$	$\begin{smallmatrix} 50 \\ 118.69 \end{smallmatrix} Sn$	$\begin{smallmatrix} 51 \\ 121.75 \end{smallmatrix} Sb$

**Table 2.1.** *Extrait de la classification périodique des éléments.*

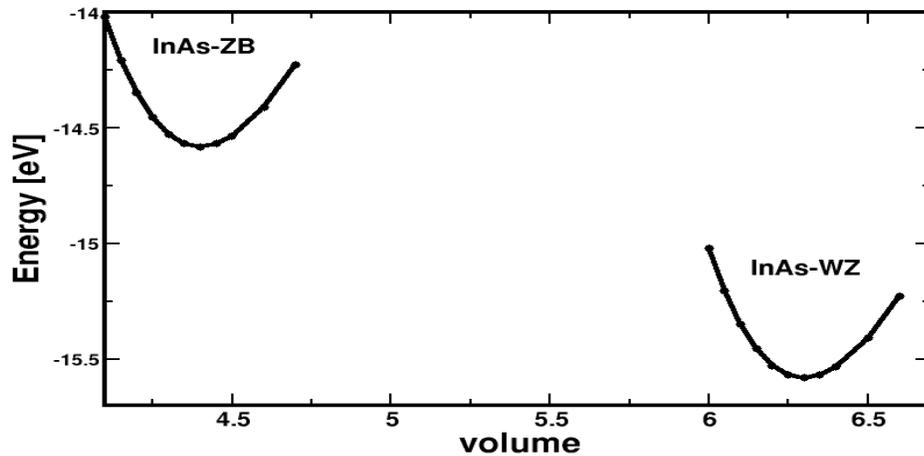
GaInN, GaInAsP, ...) dont les propriétés physico-chimiques sont diverses par rapport aux binaires, et pouvant être, par conséquent, utilisés pour une ingénierie matériaux dans des domaines spécifiques de l'électronique et l'optique. Il est à noter que dans une même colonne, quand la masse atomique augmente (du haut vers le bas), l'élément considéré donne un composé III-V à bande interdite plus petite, et une masse effective d'électrons plus faible. Par exemple, les cristaux semiconducteurs contenant du bore ou de l'aluminium sont moins intéressants que le gallium ou l'indium pour l'optique rapide.

Dans cette thèse, j'étudierai les propriétés structurales et électroniques des cristaux InAs et InP en phases cubique et wurtzite, cette dernière étant prédominante dans les fils quantiques de semiconducteurs III-V [54]. En effet, Il est observé que la croissance de nanofils n'est pas uniforme en phase et diffère sensiblement selon les techniques d'élaboration et les températures mises en jeu [55]. Par exemple pour ceux à base de GaAs et InP [56], l'épitaxie par jets moléculaires, avec des températures de croissance élevées de l'ordre de 600 C, produit des structures de forme cylindrique dans la phase hexagonale. Mais à plus faible température de croissance, environ 400 C, de nombreuses fautes d'empilement sont constatées avec des segments cubiques qui se trouvent insérés dans la phase hexagonale en début de croissance. D'autre part, la croissance de fils GaAs par dépôt chimique en phase vapeur, à partir d'un précurseur métal-organique, a permis de stabiliser la structure cubique sous fort flux

d'arséniure et à haute température [57]. Il convient donc d'avoir une représentation réaliste des phases électroniques et des offsets de structures pour pleinement aborder les propriétés quantiques de ces matériaux  $1D$  si originaux.

## 2.2 Structure cristalline

Les semiconducteurs III-V peuvent se présenter sous deux phases cristallographiques : wurtzite (WZ) et zinc-blende (ZB). Ces phases dépendent des conditions thermodynamiques, par exemple pour les nitrures d'éléments III la structure WZ est la plus stable thermodynamiquement en raison de la petite taille de l'anion. Pour InAs et InP, mes calculs *ab initio* montrent une différence d'énergie totale assez faible entre les deux phases qui est de 10.5 et 15.3 meV respectivement en faveur de la phase cubique. La figure 2.1 montre cet aspect pour InAs. Le caractère métastable de la phase hexagonale aura donc une importance lors de la croissance  $1D$  des systèmes InAs/InP.



**Figure 2.1.** Variation *ab initio* de l'énergie totale des phases blende de zinc et wurtzite de l'InAs en fonction du volume totale de la maille élémentaire.

De manière générale, les deux phases partagent en commun un rapport stœchiométrique de 1:1, une coordinence d'ordre quatre pour chaque ion, un environnement tétraédrique du premier ordre et 12 atomes deuxièmes proches voisins de même espèce. Elles sont donc similaires, ce qui est aisément constaté quand on les observe suivant les directions cristallographiques [0001] et [111] avec une séquence d'empilement des tétraèdres, respectivement pour la WZ et la ZB comme : ...ABA... (figure 2.2) et ...ABCABC... (fig 2.2. et fig 2.3.).

### 2.2.1 Structure blende de zinc

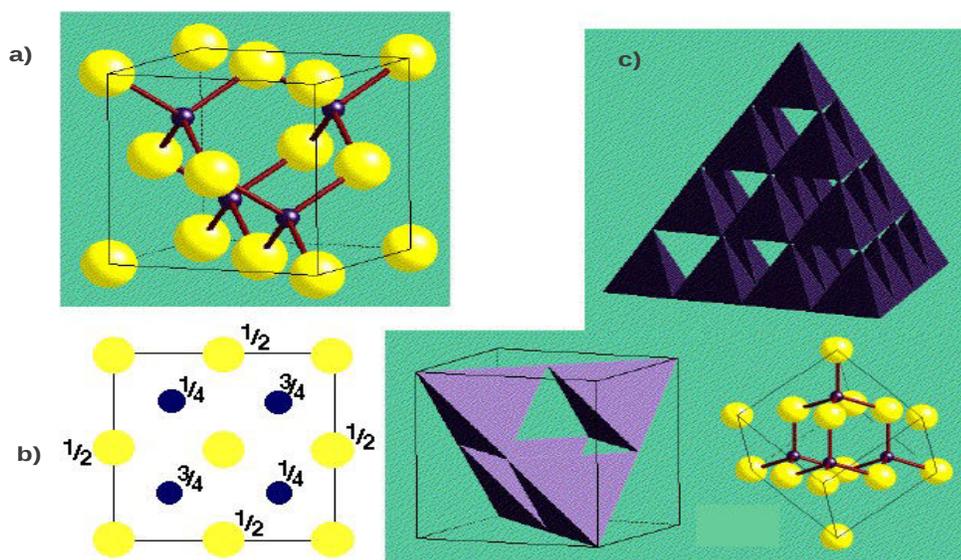
Le groupe spatial de la blende de zinc correspond à F43m [58]. Il possède deux atomes dans la cellule unité en position : (0, 0, 0) et (1/4, 1/4, 1/4) définies dans une base cartésienne. La structure cristalline est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (cf fig 2.2.), le premier étant constitué d'un élément III (Ga, In, ...) et le deuxième d'un élément V (As, P, ...), les deux sous réseaux étant décalés du quart de la diagonale principale, c'est-à-dire  $a \times \sqrt{3}/4$ , où  $a$  représente le paramètre de maille. La distance entre atomes deuxièmes proches voisins est :  $\frac{1}{\sqrt{2}}a$ .

Une particularité importante de la blende de zinc est qu'elle ne possède pas de centre de symétrie d'inversion en raison de la disposition des couches atomiques suivant [111]. En conséquence, les structures électroniques seront non dégénérées pour un vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  quelconque et présenteront des propriétés d'anisotropie optiques par rapport aux axes cristallographiques.

### 2.2.2 Structure wurtzite

Le groupe spatial de la wurtzite est P63mc [58]. Il possède quatre atomes dans la cellule unité en position : (0,0, 0) et (2/3, 1/3, 1/2) pour les anions et (0, 0, 5/8) et (2/3, 1/3, 1/8) pour les cations, coordonnées définies dans une base hexagonale (cf fig 2.3.). Les atomes forment deux sous-réseaux hexagonaux compacts l'un pour les

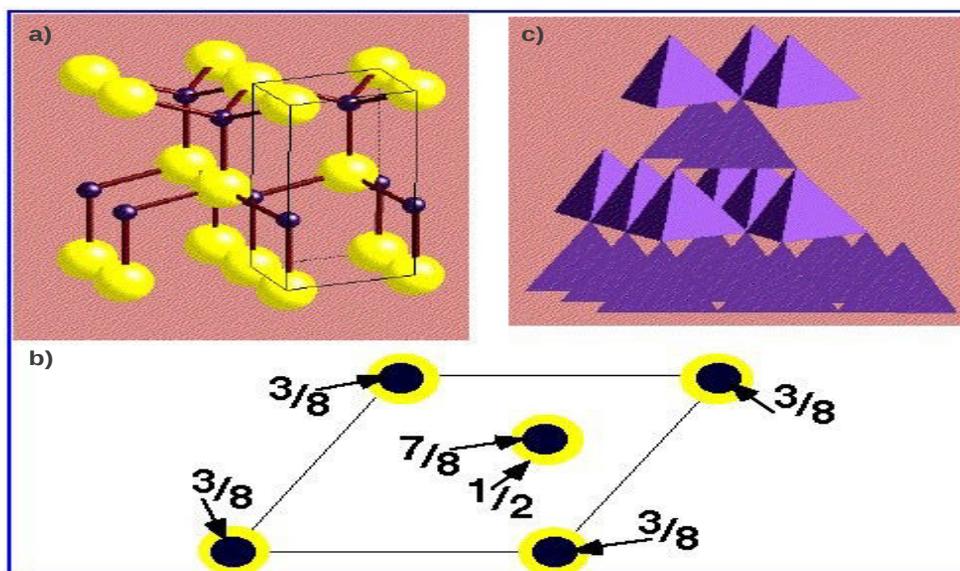
atomes de type métallique; le deuxième, pour les atomes de type non métallique qui sera décalé sur l'axe polaire  $c$ . Les paramètres utilisés pour décrire la structure sont le côté  $a$  de l'hexagone dans le plan (0001), et  $c$  correspondant à la hauteur de la maille selon l'axe [0001].



**Figure 2.2.** a) Structure blende de zinc. b) Projection de la structure sur le plan (001). c) Représentation polyédrale de la coordination tétraédrique dans cette structure.

Il est à noter que  $c$  correspond à deux monocouches atomiques. Les distances entre atomes premiers proches voisins sont :  $uc$ , suivant la direction polaire,  $u$  étant le paramètre interne, et pour les trois autres liaisons :  $\sqrt{\frac{1}{3}a^2 + (\frac{1}{2} - u)^2c^2}$ .

Pour les atomes deuxième proches voisins: six sont distants de  $c(1-u)$ , et les six restants sont situés à :  $\sqrt{a^2 + (uc)^2}$  [58], ce qui diffère par rapport à la blende de zinc où les douze atomes deuxième proche voisins sont tous identiques en orientation et distance.



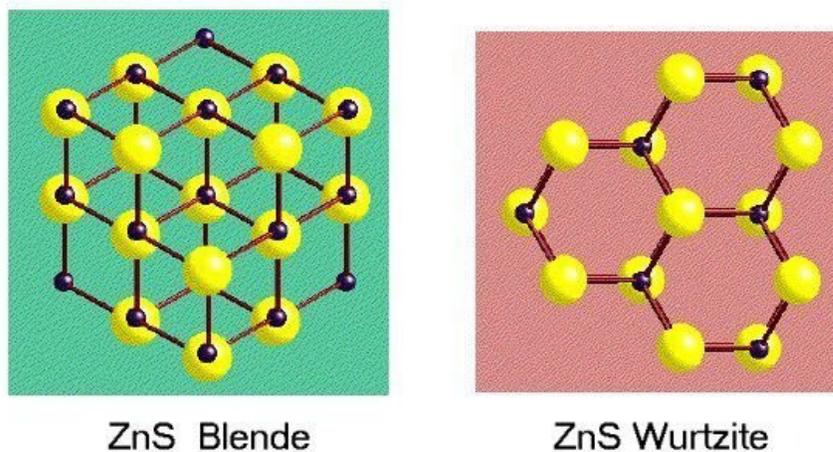
**Figure 2.3.** a) Structure wurtzite. b) Projection de la maille élémentaire sur le plan (001). c) Représentation polyédrale de la coordination tétraédrique dans la wurtzite.

La valeur de  $u$  pour une structure wurtzite idéale est  $3/8$  [58]. Dans les structures réelles, sa valeur donne une indication de l'écart par rapport au cas idéal. En effet, une forte corrélation existe entre le paramètre interne  $u$  et le rapport  $c/a$  qui varie lui aussi par rapport à sa valeur idéale : si  $c/a$  diminue alors  $u$  augmente de telle sorte que les quatre liaisons tétraédriques restent constantes lors d'une distorsion des angles provoquée par les interactions polaires à longue portée. Ainsi, les deux longueurs de liaison légèrement différentes sont égales si la relation suivante est respectée :

$$u = \frac{1}{3} \frac{a^2}{c^2} + \frac{1}{4}$$

Dans les cristaux III-V, on peut imaginer la polarité des ions de charge opposée comme un réseau de moments dipolaires. Ces moments ne se compensent pas en wurtzite et donne lieu aux propriétés piézoélectriques et champs de polarisation induits observés pour les nitrures d'éléments III.

On a vu précédemment pour l'InAs que les phases sont proches énergétiquement, ce qui est aussi constaté pour d'autres semiconducteurs [13]. Comme déjà souligné, la principale différence entre les axes (0001) WZ et [111] BZ est la séquence d'empilement des plans cristallins au-delà des atomes deuxième proches voisins.



**Figure 2.4.** *Comparaison entre la représentation polyédrale de la coordination tétraédrique a) de la structure sphalérite b) de la structure wurtzite.*

Cette corrélation qui est inhérente à l'environnement tétraédrique, permet d'établir une relation en première approximation entre les paramètres de la maille élémentaire des réseaux hexagonal et cubique dans le cas idéal :

$$-a_{hexagonal} = \frac{\sqrt{2}}{2} a_{cubique}$$

$$-c_{hexagonal} = \sqrt{\frac{8}{3}} a_{hexagonal} = \frac{2\sqrt{2}}{3} a_{cubique}$$

Le calcul des paramètres de maille des matériaux ici étudiés a été fait avec les approximations : LDA, GGA-PBE et la fonctionnelle hybride HSE06. Afin d’avoir des résultats de calcul pertinents, il y a un certain nombre de grandeurs qui doivent être choisies avec attention. Par exemple : l’énergie de coupure *ecut* (limite donnée à la base sphérique d’ondes planes que l’on utilise pour développer les fonctions d’ondes de Bloch.), la grille de points  $\mathbf{k}$  ”mesh” (qui contrôle le nombre de points utile dans une maille régulière pour calculer les intégrations sur la zone de Brillouin) et les pseudopotentiels. Le choix d’un pseudopotentiel peut avoir une incidence sur la valeur du calcul et son coût numérique.

Dans mon cas, j’ai considéré un *ecut* de 600 eV, qui est nécessaire pour déterminer avec précision le paramètre interne  $u$ . Le mesh  $\mathbf{k}$  est une grille 6 x 6 x 6 pour la blende de zinc et 6 x 6 x 4 pour la wurtzite, centrée autour du point  $\Gamma$  et automatiquement générée par les codes *ab initio*. Les pseudopotentiels mis en jeu sont de type PAW.

Une part importante du travail a consisté à optimiser les structures relaxées en calculant leur énergie fondamentale. Dans ces modélisations, sur chaque atome de la cellule primitive s’exerce des forces (analogie avec la mécanique classique newtonienne) qui sont négligeables à l’équilibre de la structure. Cette optimisation peut se faire par différentes façons (volume ou pression) et j’ai choisi de travailler à volume constant en permettant aux atomes de se déplacer vers les minima énergétiques. Une fois la structure relaxée, j’ai obtenu le paramètre interne  $u$  optimisé.

Le tableau 2.2 donne les paramètres cristallins pour les mailles hexagonale et cubique de GaAs, InAs et InP, dans les différentes approximations théoriques que j’ai considérées.

Les différences théorie/expérience peuvent être attribuées au fait que mesures sont généralement faites à une température de 300 K alors que les calculs DFT sont réalisés à 0 K. On remarque aussi que la LDA sous-estime les valeurs expérimentales alors que la GGA les surestime.

	Méthode	$a_{ZB}(\text{Å})$	$a_{WZ}(\text{Å})$	$c_{WZ}(\text{Å})$	$u$
InAs	LDA	6.03	4.21	7.02	0.3703
	GGA	6.18	4.42	7.16	0.3817
	HSE	6.07	4.33	7.06	0.3756
	Exp.	6.05	4.28	6.99	0.3750
InP	LDA	5.84	4.12	6.72	0.3705
	GGA	5.92	4.23	6.88	0.3776
	HSE	5.88	4.17	6.82	0.3742
	Exp.	5.86	4.15	6.77	–
GaAs	LDA	5.58	3.90	6.44	0.3747
	GGA	5.76	4.12	6.74	0.3768
	HSE	5.66	3.96	6.48	0.3752
	Exp.	5.64	3.98	6.56	0.3710

**Table 2.2.** Paramètres de réseau pour les phases hexagonale et cubique.

Les valeurs du paramètre interne  $u$  montre qu'il y a un léger écart par rapport à la structure idéale et qui doit être corrélé au caractère ionique de la liaison entre atomes de charge opposées. A titre de remarque, j'ai observé que cet écart à la non idéalité, lors des calculs des potentiels de déformation, devient plus important en fonction des contraintes, ce qu'on peut retrouver lors de la croissance de nanofils InAs/InP.

### 2.2.3 Réseau réciproque, zone de Brillouin

Le cristal étant périodique, les paramètres de bande (comme la densité électronique) ont la périodicité du réseau réciproque.

La zone de Brillouin du réseau cubique à faces centrées a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube. Elle présente un centre de symétrie à l'origine

(noté  $\Gamma$ ) et des axes de symétrie :

- \* Les axes  $\langle 100 \rangle$  à symétrie d'ordre 4 ( $\Delta$ ).
- \* Les axes  $\langle 111 \rangle$  à symétrie d'ordre 6 ( $\Lambda$ ).
- \* Les axes  $\langle 011 \rangle$  à symétrie d'ordre 2 ( $\Sigma$ ).

Les points de rencontre de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin jouent un rôle essentiel dans la théorie des bandes. On les note généralement de la manière suivante :

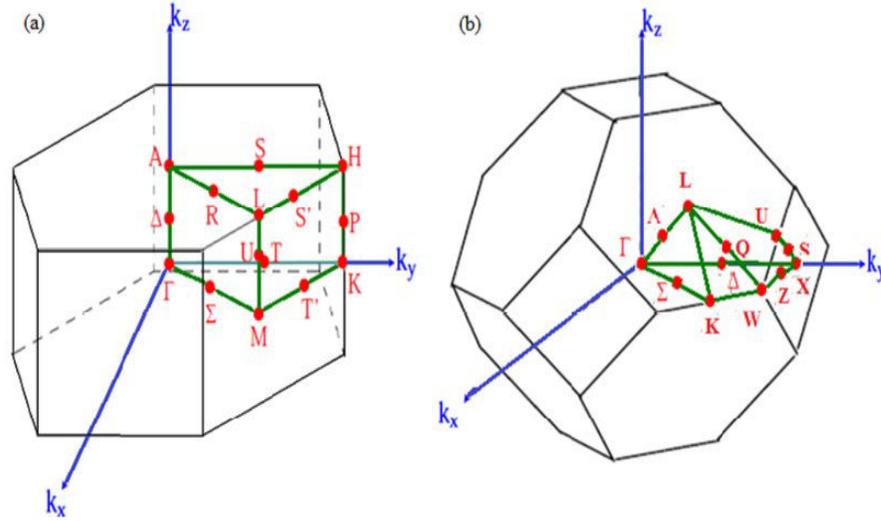
- \* Point  $X$  de coordonnées  $(2\pi/a, 0, 0)$  sur les axes  $\langle 100 \rangle$ .
- \* Point  $L$  de coordonnées  $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$  sur les axes  $\langle 111 \rangle$ .
- \* Point  $X$  de coordonnées  $(0, 3\pi/2a, 3\pi/2a)$  sur les axes  $\langle 011 \rangle$ .

Les polytypes à structure hexagonale (de type wurtzite) ont une zone de Brillouin hexagonale. On définit les points de haute symétrie :

- \* Point  $\Gamma$  de coordonnées  $(0, 0, 0)$  centre de zone de Brillouin.
- \* Point  $M$  de coordonnées  $2\pi(1/3a, 1/\sqrt{3}a, 0)$  centre de la face rectangulaire orthogonale à l'axe  $(010)$ .
- \* Point  $A$  de coordonnées  $2\pi(0, 0, 1/2c)$  milieu de la face hexagonale.
- \* Point  $K$  de coordonnées  $2\pi(0, 1/\sqrt{3}a, 0)$  milieu du côté de la face rectangulaire.
- \* Point  $L$  de coordonnées  $2\pi(1/3a, 1/\sqrt{3}a, 1/2c)$  milieu du côté commun à la face rectangulaire et hexagonale.

Étant donné que les deux phases sont similaires, plusieurs points de hautes symétries de leurs zones de Brillouin sont équivalents par les représentations irréductibles de leurs vecteurs d'onde. Par exemple la structure de bandes au point  $\Gamma$  de la WZ pourra être analysée à partir des états électroniques repliés des points  $\Gamma$  et  $L$  de la BZ. Notons également qu'il y a une correspondance entre les directions de haute symétrie, en particulier l'axe  $\Lambda$  ( $\Gamma \rightarrow L$ ) de la ZB correspond à l'axe  $\Delta$  ( $\Gamma \rightarrow A$ ) de la WZ.

Ces similitudes sont bien illustrées sur la figure 2.5 donnant les zones de Brillouin des structures.



**Figure 2.5.** Les zones de Brillouin des deux structures: a) wurtzite et b) zinc blende.

### 2.3 Propriétés élastiques

Les propriétés des semiconducteurs dépendent dans une large mesure de leur état de contrainte et des déformations locales ou globales du réseau cristallin. En effet, toute déformation entraîne une modification des positions relatives des atomes les uns par rapport aux autres. Il s'ensuit alors une modification des propriétés des semiconducteurs : par exemple les propriétés vibrationnelles ou électroniques (largeur de la bande interdite). Dans le domaine de l'élasticité, contraintes et déformations sont reliées par la loi de Hooke :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (2.1)$$

où  $\sigma_{ij}$ ,  $\varepsilon_{kl}$  et  $C_{ijkl}$  sont les tenseurs respectifs de contrainte, de déformation et d'élasticité. Ce dernier se simplifie, dans les symétries cubique et wurtzite, en une matrice 6 x 6 des constantes élastiques  $C_{ij}$ .

Dans le cas de la symétrie cubique, cette matrice ne comporte que trois éléments indépendants non nuls :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ . La relation entre tenseurs de contrainte, d'élasticité et de déformation devient :

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \bar{\varepsilon} \quad (2.2)$$

Dans le cas de la symétrie wurtzite, la matrice élasticité comporte six éléments non nuls dont cinq indépendants :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{66}$ . La relation précédente s'écrit dans ce cas :

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \bar{\varepsilon} \quad (2.3)$$

L'axe polaire  $c$  étant choisi comme axe  $\mathbf{z}$ . Dans le cas d'une contrainte biaxiale, seuls les éléments diagonaux de  $\bar{\varepsilon}$  sont conservés, et on obtient :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{\perp} &= \frac{a - a_0}{a_0} \\ \varepsilon_{zz} = \varepsilon_{//} &= \frac{c - c_0}{c_0} \end{aligned} \quad (2.4)$$

où  $a$  et  $c$ ,  $a_0$  et  $c_0$ , sont les paramètres de maille du réseau respectivement avec et sans contraintes. Les deux composantes restantes du tenseur des déformations sont reliées par la relation :

$$\varepsilon_{//} = -2\frac{C_{13}}{C_{33}}\varepsilon_{\perp} \quad (2.5)$$

Ces relations m'ont permis de faire une comparaison directe des paramètres de maille relaxée par les méthodes *ab initio* dans le cas d'un calcul d'offset (chapitre III) et aussi pour modéliser les potentiels de déformation de ce chapitre.

J'ai calculé les  $C_{ij}$  pour GaAs, InAs et InP dans l'approximation de la densité locale et leurs valeurs sont résumées dans le tableau 2.3 pour la blende de zinc et la wurtzite.

	Matériau	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$
BZ	<i>InAs<sup>th</sup></i>	80.3	43.3	–	–	36.9	–
	<i>InAs<sup>exp</sup></i>	83.4	45.4	–	–	39.5	–
	<i>InP<sup>th</sup></i>	98.4	55.3	–	–	41.3	–
	<i>InP<sup>exp</sup></i>	101	58.1	–	–	45.6	–
	<i>GaAs<sup>th</sup></i>	121.7	53.6	–	–	61.6	–
	<i>GaAs<sup>exp</sup></i>	118	54	–	–	69	–
WZ	InAs	99.1	43.6	31.9	114.5	22.0	27.7
	InP	116.7	50.9	38.2	135.9	27.0	32.9
	GaAs	134.7	46.3	30.6	157.3	35.0	44.2

**Table 2.3.** Valeurs des constantes élastiques exprimées en GPa pour les phases blende de zinc (BZ) et wurtzite (WZ).

Les valeurs des constantes élastiques coïncident avec celles expérimentales [59] dans le cas de la BZ, ce qui est attendu puisque la LDA décrit avec précision les

propriétés énergétiques issues de l'état fondamental. Pour la phase wurtzite, on ne dispose pas encore de mesures expérimentales, mais on peut penser que, par extrapolation, ces calculs soient pertinents.

## 2.4 Propriétés électroniques

### 2.4.1 Structure de bandes du matériau massif

Les semiconducteurs III-V en phase cubique présentent le plus souvent une structure de bandes à gap direct : le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent au centre de la zone de Brillouin. Cela doit être aussi le cas en phase wurtzite, ce qui est requis pour l'élaboration de dispositifs optoélectroniques à base de fils quantiques, par exemple, InAs/InP sur substrat de silicium. Une compréhension fine de la structure électronique des cristaux WZ III-V est donc nécessaire bien que manquante actuellement dans la littérature scientifique.

Dans le cas de la blende de zinc, chaque cellule élémentaire du réseau direct possède huit électrons de valence (3+5). D'un point de vue atomique, les liaisons tétraédriques sont issues de l'hybridation  $sp^3$  des fonctions d'onde des électrons et chaque cellule dispose de six orbitales  $p$  (trois liantes et trois antiliantes) et deux orbitales  $s$ . Le remplissage des états s'opère de la manière suivante : deux électrons occupent les états liants  $s$  et les six autres électrons remplissent les états liants  $p$ , tandis que les niveaux antiliants restent vides à température nulle (semiconducteur).

Pour les matériaux solides cristallins, les bandes électroniques prennent la place des niveaux électroniques décrit précédemment; ainsi les orbitales  $p$  liantes donnent naissance à trois bandes de valence dégénérées au centre de la zone de Brillouin. Cette dégénérescence disparaît partiellement en présence du couplage spin-orbite et conduit à un quadruplet de symétrie  $\Gamma_8$  correspondant à un moment cinétique total :  $J = 3/2$  et un doublet de symétrie  $\Gamma_7$  :  $J = 1/2$ . Pour les vecteurs d'onde suivant la direction de quantification  $[001]$ , le quadruplet  $\Gamma_8$  donne naissance à deux doublets  $\Gamma_{8h}$  relatif

aux trous lourds ( $J_Z = \mp 3/2$ ) et  $\Gamma_{8l}$  associé aux trous légers ( $J_Z = \mp 1/2$ ). La bande issue des états  $s$  antiliants est appelée bande de conduction. L'écart d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est appelée bande interdite, noté  $E_g$ .

Le couplage spin-orbite sépare les bandes  $\Gamma_8$  et  $\Gamma_7$  d'une énergie notée  $\Delta_{SO}$ , dont la valeur est associée essentiellement à la taille des espèces atomiques.  $\Delta_{SO}$  est déterminant pour estimer les propriétés spintroniques des matériaux car il donnera une indication directe sur les levées de dégénérescence possible en spin des états électroniques.

Quant à la structure wurtzite, sa symétrie propre et le nombre d'atomes de la cellule unité rendent la structure de bandes plus complexe à analyser. En raison du champ cristallin, le sommet de la bande de valence se partage en deux sous-bandes : un niveau quatre fois dégénéré, le deuxième deux fois dégénérés (en l'absence du couplage spin-orbite). Leur écart d'énergie est noté  $\Delta_{CR}$  et trouvé fortement dépendant du champ de contrainte du matériau. S'il est de signe positif l'état de dégénérescence quatre est au-dessus de celui de dégénérescence deux.

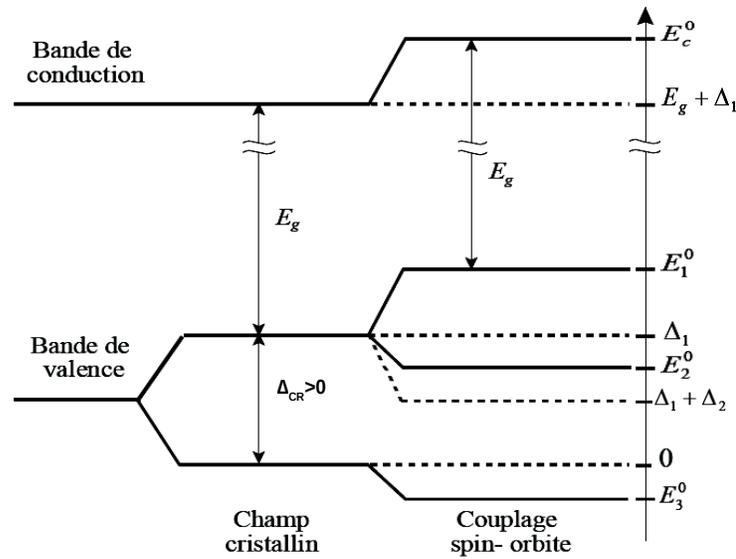
Si le couplage spin-orbite est pris en compte, le maximum de la bande de valence est éclaté en trois niveaux :  $E_1^0$ ,  $E_2^0$  et  $E_3^0$ , chacun deux fois dégénéré, comme schématisé sur la figure 2.6.

Leurs expressions analytiques ainsi que pour  $E_c^0$  sont données aisément dans un modèle  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  de Kane [53, 60] comme :

$$\begin{aligned}
 E_c^0 &= E_g + \Delta_1 + \Delta_2 \\
 E_1^0 &= \Delta_1 + \Delta_2 \\
 E_2^0 &= \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2}\right)^2 + 2\Delta_3^2} \\
 E_3^0 &= \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2} - \sqrt{\left(\frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2}\right)^2 + 2\Delta_3^2}
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

Les paramètres  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  et  $\Delta_3$  sont reliés aux énergies relatives du champ cristallin et du couplage spin-orbite par les relations suivantes [61] :

$$\begin{aligned}\Delta_1 &= \Delta_{CR} \\ \Delta_2 &= \Delta_3 = \Delta_{SO}\end{aligned}\tag{2.7}$$



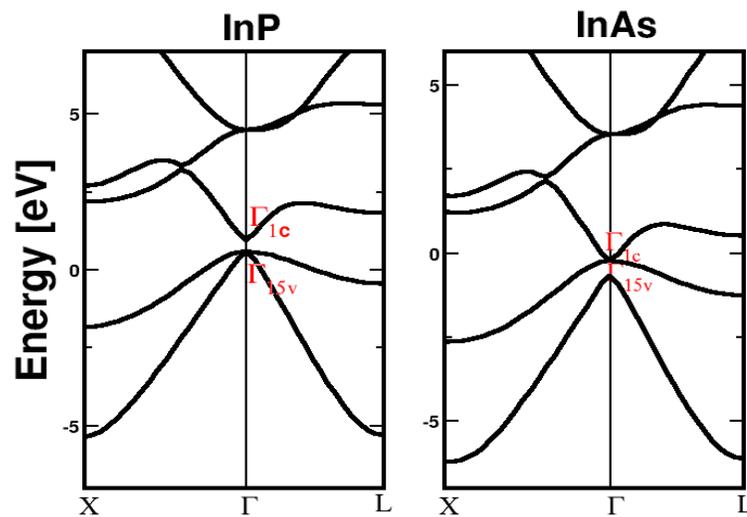
**Figure 2.6.** Représentation schématique du positionnement des bandes de valence et de conduction de la wurtzite au point  $\Gamma$  (en  $k = 0$ ) tenant compte du champ cristallin (CR) de valeur positive puis de l'interaction spin-orbite (SO).

## Présentation et interprétation des résultats de calcul des structures de bandes

Dans le cadre du présent travail, les structures de bandes électroniques WZ ont été déterminées par un calcul DFT dans les approximations LDA, GGA, LGA+GW et

GGA+HSE, sans tenir compte de l'interaction spin-orbite. Elles sont donc obtenues par résolution de l'équation de Kohn Sham et représentées suivant les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin. Les structures de bande de l'InAs et l'InP en phase blende de zinc calculées dans le cadre de l'approximation de la densité locale sont représentées sur la figure 2.7.

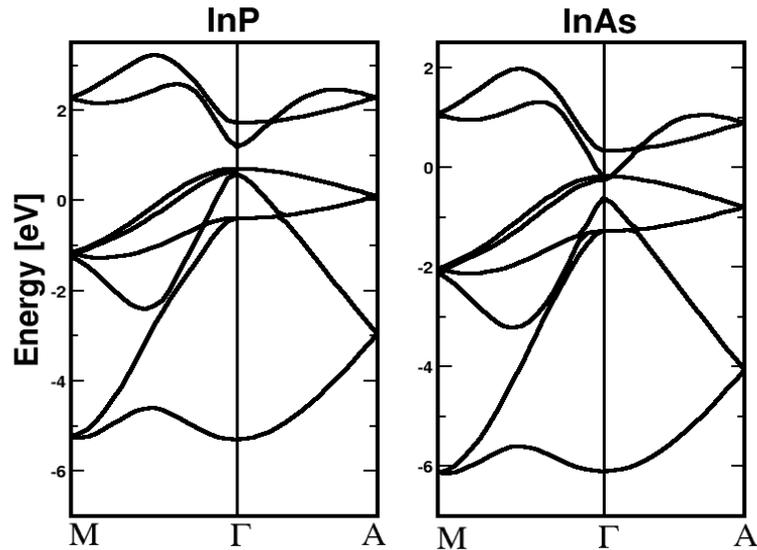
On constate que les deux matériaux possèdent un gap direct c'est à dire que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en  $\Gamma$ . La bande de valence est trois fois dégénérée puisqu'on ne tient pas compte du couplage spin-orbite. La bande de conduction présente par ailleurs une courbure en  $k$  très accentuée au voisinage de son minimum due aux fortes interactions entre orbitales  $p$  et  $s$  qui sont maximisées par la faible valeur du gap.



**Figure 2.7.** Structures de bande de *InP* et *InAs* en phase blende de zinc calculées dans l'approximation de la densité locale LDA.

La structure électronique WZ de l'InAs peut être interprétée en première approximation comme un repliement des bandes de l'InAs cubique suivant  $[111]$  perturbées

par la différence des champs cristallins WZ et BZ. Cela explique les valeurs sensiblement égales des gaps WZ et BZ constatées dans le tableau 2.4.



**Figure 2.8.** Structures de bande de *InP* et *InAs* en phase wurtzite calculées dans l'approximation de la densité locale (LDA).

L'approximation de la densité locale décrit bien l'allure globale de la structure de bandes mais sous-estime la valeur des états de conduction pour les deux matériaux (cf tableau 2.4). En particulier, l'*InAs* est trouvé métallique avec un minimum de la bande de conduction se trouvant en dessous du maximum de la bande de valence. Ceci est également constaté en GGA. Cette sous-estimation résulte de l'utilisation de la théorie de fonctionnelle de densité qui est connue pour décrire de façon incorrecte les états électroniques excités des solides [25, 26]. En particulier, le gap est une grandeur qui ne relève que partiellement de l'état fondamental où la LDA sous-estime d'environ 10 % le terme d'échange et surestime d'à peu près 100 % le terme de corrélation. Contrairement au gaz uniforme, qui est le cœur de l'approximation de la densité locale, le terme de corrélation dans les systèmes semiconducteurs est connu être beaucoup

plus faible pour les électrons de même spin que pour les électrons de spin opposé [62], impactant ainsi directement l'énergie de la transition fondamentale.

Une possibilité pour contourner les limitations serait de tenir compte des variations locales de la densité électronique à travers son gradient: c'est le cœur du GGA. On s'attendrait alors à obtenir des résultats meilleurs mais ce n'est pas le cas et le gap est toujours sous-estimé avec une erreur de 70 % dans mes calculs. La raison est avant tout fondamentale et peut être comprise à partir des travaux de Perdew et *al* [63] où le GGA fait perdre toute signification physique à la notion de trou d'échange-corrélation : les règles de sommation n'étant plus vérifiées, le trou d'échange peut devenir positif et fausser le calcul.

Donc ni la LDA ni la GGA ne donnent des résultats satisfaisants sur les énergies des états vides pour les matériaux ici étudiés.

Les énergies des gaps du  $\Delta_{CR}$  sont reportés tableau 2.4 et comparés aux résultats de littérature. Les différences de gap entre la BZ et la WZ sont dûes principalement à une diminution de symétrie et à l'arrangement non équivalent des atomes deuxièmes atomes voisins [58], ce qui traduit l'existence de champs cristallins WZ et BZ distincts.

### **Correction des gaps pour la structure wurtzite**

En comparaison avec les résultats expérimentaux, les différences sont essentiellement dûes à la façon d'approximer le potentiel d'échange-corrélation comme déjà souligné. Il est donc nécessaire de considérer d'autres approximations théoriques pour décrire convenablement les états de conduction.

L'approximation  $GW$ , présentée au chapitre I, permet d'aller au-delà de la LDA et se trouve implémentée dans ABINIT. Les trois étapes d'une modélisation,  $GW$  sont les suivantes :

- Il faut déterminer l'énergie et les fonctions d'onde par un calcul auto-cohérent dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité en donnant simplement la

	Méthode	$E_{g,ZB}^{\Gamma}$	$E_{g,WZ}^{\Gamma}$	$\Delta_{cr}$
InAs	LDA	-0.49	-0.43	0.068
	GGA	-0.34	-0.31	0.070
	GW	0.31	0.40	0.088
	HSE	0.33	0.42	0.091
	Exp.	0.35	0.52	–
InP	LDA	0.42	0.48	0.076
	GGA	0.48	0.67	0.086
	GW	1.28	1.43	0.090
	HSE	1.30	1.47	0.093
	Exp.	1.34	1.49	–
GaAs	LDA	0.98	0.85	0.189
	GGA	1.02	0.96	0.201
	GW	1.35	1.42	0.212
	HSE	1.38	1.48	0.242
	Exp.	1.42	1.53	–

**Table 2.4.** Valeurs des gaps en blende de zinc et en wurtzite ainsi que celles du champ cristallin exprimées en eV.

position et la nature des atomes constituant le système.

- La description de la matrice de susceptibilité est réalisée sur la base des énergies et des fonctions d'ondes de Kohn et Sham. Ensuite, la détermination de la matrice diélectrique et son inverse sont calculés dans l'approximation de la phase aléatoire. Le potentiel dynamiquement écranté est déterminé par la multiplication de l'inverse de la matrice diélectrique avec la matrice du potentiel de Coulomb.

- Enfin, une détermination des éléments de matrice de la self-énergie est réalisée

pour un seul  $k$  où se trouve le minimum de conduction.

L'inconvénient de cette méthode est qu'elle est très coûteuse numériquement, les corrections en un seul point peuvent prendre des jours computationnels en fonction du nombre d'électrons. Ceci s'explique par le fait qu'on tient compte ici des électrons de la couche  $d$  dans les électrons de valence. Les calculs deviennent ainsi plus lourds. C'est pourquoi, je me suis contentée d'appliquer cette méthode au point  $\Gamma$  pour corriger le gap des matériaux étudiés. Les corrections  $GW$  aux autres points de la zone de Brillouin peuvent être différentes. Les résultats de mon calcul sont présentés dans le tableau. Les valeurs de gap sont en étroite concordance avec celles expérimentales.

Une deuxième façon de corriger les valeurs sous-estimées du gap est l'utilisation des fonctionnelles hybrides. Elles sont construites comme une combinaison linéaire de la fonctionnelle d'échange exacte de Hartree-Fock avec les fonctionnelles d'échange et corrélation LDA ou GGA. Les paramètres qui déterminent le poids de chaque fonctionnelle sont empiriques et ajustés sur des valeurs thermodynamiques mesurées expérimentalement ou construites par simulation *ab initio*.

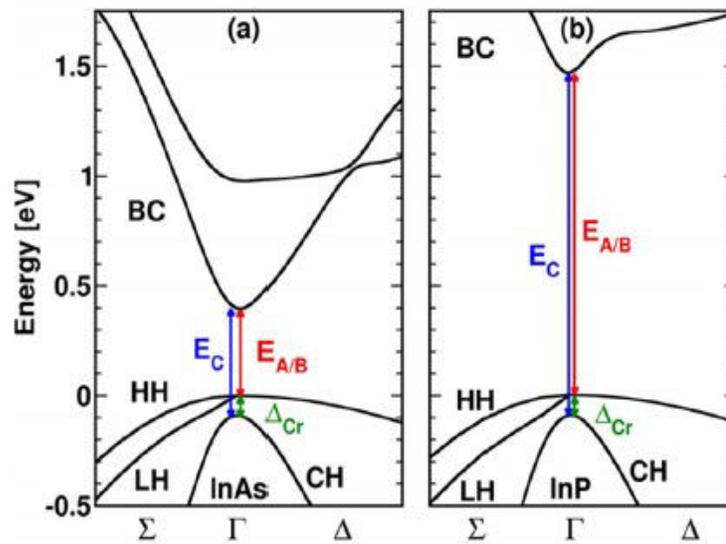
J'ai utilisé la fonctionnelle HSE06 implémentée dans VASP. Les calculs sont réalisés sans l'interaction spin-orbite. Le paramétrage du terme échange-corrélation dans cette fonctionnelle est réalisé de la manière suivante :

$$E_{xc}^{HSE} = \frac{1}{4}E_x^{SR} + \frac{3}{4}E_x^{PBE,SR} + E_x^{PBE,LR} + E_c^{PBE} \quad (2.8)$$

Dans cette approche, on sépare les termes d'interaction électron-électron à longue et à courte portée ce qui affecte principalement le terme d'échange. Le terme de corrélation électronique garde la même expression que celui de la fonctionnelle PBE0 (voir équation 1.50). Le calcul de des états électroniques consiste en deux étapes. La première partie simule l'équation Kohn-Sham dans l'approximation du gradient conjugué (GGA) en utilisant les pseudopotentiels PBE pour obtenir les fichiers des fonctions d'onde et d'énergies propres à l'ordre initial. Puis on tiendra compte de la

nouvelle forme du terme d'échange-corrélation dans une procédure auto-cohérente de résolution de l'équation de Schrödinger.

J'ai pu ainsi reproduire les bandes d'énergie au voisinage de  $\Gamma$  pour InAs et InP en structure wurtzite (figure 2.9) et les transitions fondamentales sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.



**Figure 2.9.** Structures électroniques de InP et InAs en phase wurtzite calculées avec la fonctionnelle hybride HSE06 implémentée dans VASP.

Il est à noter que près du centre de zone, les relations de dispersion d'énergie sont paraboliques de type trous lourds, notée HH, (la fonction de Bloch est composée d'orbitales de symétrie  $p_x$  et  $p_y$ ) avec une masse effective grande; et de type trous légers, noté LH, (la fonction de Bloch est constitué d'orbitales  $p_x$  et  $p_y$ ) avec une masses effective faible. Il est à noter que les notations HH et LH sont habituellement utilisées pour la phase cubique et traduisent l'influence de l'interaction spin-orbite au voisinage du maximum de la bande de valence. La bande CH désigne la bande de trous de symétrie  $p_z$ , où  $z$  désigne l'axe de quantification, dont le champ cristallin

hexagonal a levé la dégénérescence par rapport au cas cubique en centre de zone ( $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$  sont dégénérés dans le groupe ponctuel de la blende de zinc).

#### 2.4.2 Structure de bandes sous contrainte uniaxiale : potentiels de déformation

Pour qu'une hétérostructure présente de bonnes qualités optiques, il faut limiter au maximum la formation de dislocations. Il est donc préférable que la croissance d'un puits quantique se fasse avec continuité du paramètre de maille. Cependant, les semiconducteurs sont constitués d'atomes de taille différente et, par conséquent, de constante de réseau distincte. Dans le cas de l'hétérostructure InAs/InP sur InP, l'InAs possède un paramètre de maille supérieur à celui du substrat et sera en compression biaxiale dans le plan des couches et en dilatation uniaxiale suivant l'axe de croissance. Les coefficients reliant la variation d'énergie, au premier ordre de la déformation, sont appelés les potentiels de déformation [61]. En symétrie cubique, on relie le décalage en énergie de la bande de conduction  $\Delta E_c$  et le décalage moyen de la bande de valence  $\Delta E_v$  dû au changement relatif de volume  $\Delta V/V$  par les relations :

$$a_{c,v} = \frac{\Delta E_{c,v}}{\Delta V/V} = \frac{\Delta E_{c,v}}{2 \cdot \varepsilon_{\perp} + \varepsilon_{zz}} \quad (2.9)$$

$a_c$  et  $a_v$  sont les potentiels de déformation hydrostatique intra-bande respectivement des bandes de conduction et de valence. Ce sont des paramètres difficiles à obtenir expérimentalement car on mesure généralement le potentiel de déformation inter-bande associé au changement de la transition fondamentale. Sa définition est donnée par la relation :  $a = a_c - a_v$ .

En blende de zinc, les potentiels de déformation sont isotropes dans l'espace des phases. En structure wurtzite, à cause de l'anisotropie du cristal il faut définir deux potentiels de déformations intra-bandes supplémentaires suivant les axes polaire et perpendiculaire :  $a_{cz}$  et  $a_{ct}$  pour la bande de conduction et six intra-bandes pour la bande de valence :  $D_1$ ,  $D_2$ , ...,  $D_6$ . Comme conséquence, les états de valence LH et

HH de l'InAs WZ, dégénérés en centre de zone, seront splittés par la partie uniaxiale de la déformation induite par le substrat. L'expression de l'énergie des trois bandes de valence HH, LH et CH, en fonction des déformations du cristal sont données dans les références [64–66].

Pour la même raison que précédemment, on ne peut pas accéder expérimentalement à ces paramètres, par contre il est possible de calculer théoriquement ceux qui rentrent en jeu dans les transitions inter-bandes:  $a_{cz} - D_1$ ,  $a_{ct} - D_2$ ,  $D_3$ ,  $D_4$  et  $D_5$ . Ces expressions résultent de la théorie **k.p** et postulent que les potentiels de déformation électroniques présentés sont les coefficients de dépendance linéaire entre les énergies des transitions fondamentales :  $E_{A/B}$  et  $E_C$  définies sur la figure 2.9 ;  $A$ ,  $B$  et  $C$  désignant respectivement les niveaux HH, LH et CH. Les expressions analytiques de ces énergies, en centre de zone, sont :

$$\begin{aligned} E_{A/B} &= E_{A/B}(0) + (a_{cz} - D_1)\varepsilon_{zz} + (a_{ct} - D_2)\varepsilon_{\perp} - (D_3\varepsilon_{zz} + D_4\varepsilon_{\perp}) \\ E_C &= E_C(0) + (a_{cz} - D_1)\varepsilon_{zz} + (a_{ct} - D_2)\varepsilon_{\perp} \end{aligned} \quad (2.10)$$

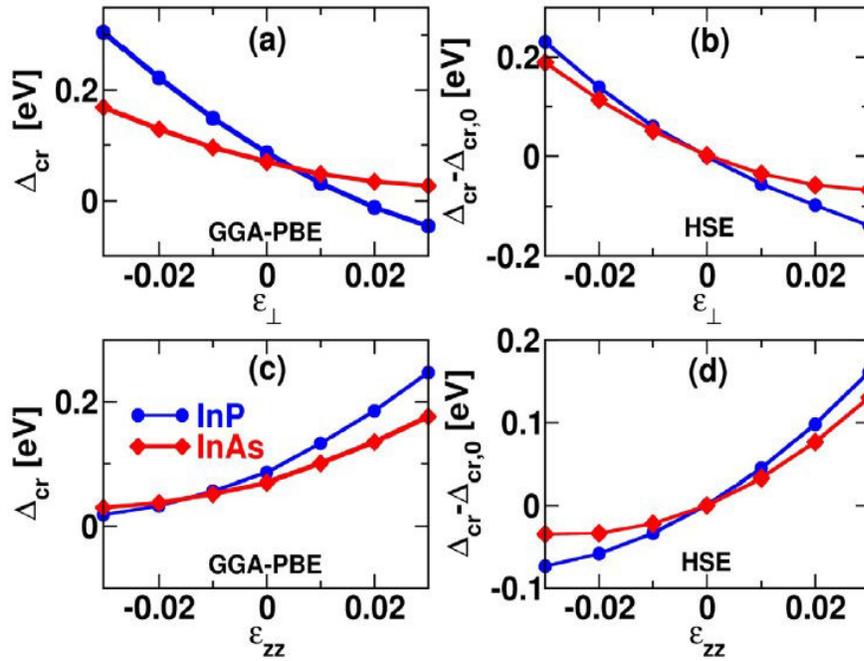
Ces relations sont compatibles avec la symétrie hexagonale  $C_{6v}$  et la première applique aussi bien pour les trous lourds que pour les trous légers qui conservent donc la même énergie. La rupture de cette symétrie en une symétrie orthorhombique  $C_{2v}$  par une contrainte anisotrope dans le plan  $xy$  lève leur dégénérescence comme :

$$\Delta E = |E_{HH} - E_{LH}| = 2|D_5(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})| \quad (2.11)$$

Ces relations permettront de modéliser les potentiels de déformations en premier principe. D'autre part, il est évident que les équations 2.9 et 2.10 sont linéaires avec la déformation alors que les énergies correspondantes en *ab initio* ne le soient pas forcément. Ce qui implique qu'une zone d'étude équivalente doit être établie. Pour cela, j'ai suivi la variation de  $\Delta_{cr}$  en fonction de contraintes plan  $xy$  et suivant l'axe polaire, dans l'approximation du gradient conjugué, avec les pseudopotentiels PBE,

puis avec la fonctionnelle hybride HSE06. Les variations de  $\Delta_{cr}$  sont représentées sur la figure 2.10.

On constate d'après cette figure que le champ cristallin dépend fortement des déformations appliquées qui varient entre -3% et 3% dans mes calculs et que son comportement n'est pas linéaire pour les deux types de contraintes. D'autre part, les courbes présentent une allure quadratique similaire pour les calculs GGA+PBE (figure (a) et (c)) et HSE (figures (b) et (d)).

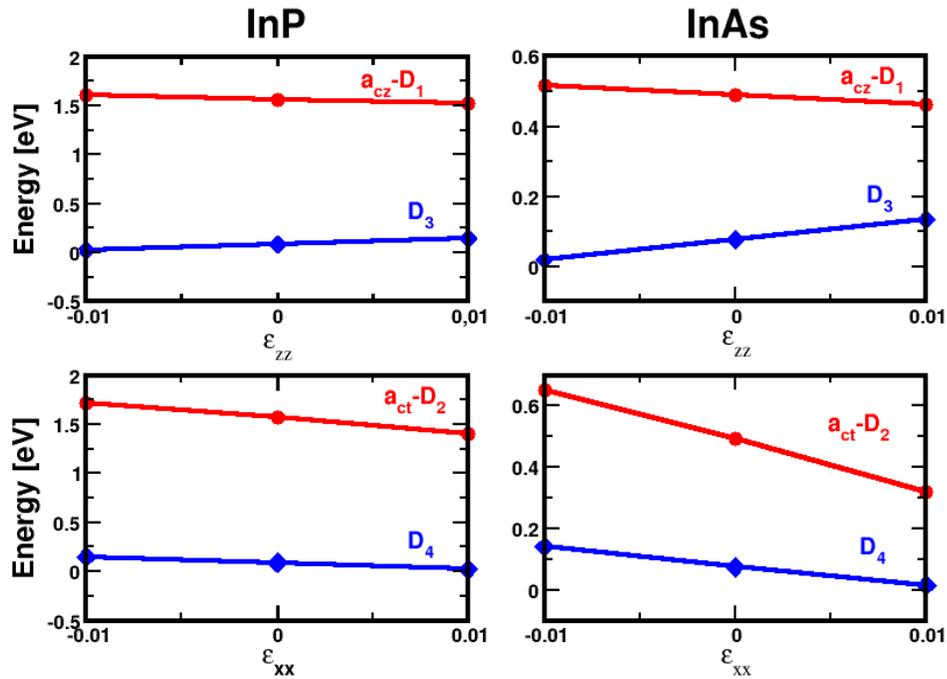


**Figure 2.10.** Variation du champ cristallin pour des déformations uniaxiales le plan  $xy$  ( $\epsilon_{\perp}$ ) et suivant l'axe polaire ( $\epsilon_{zz}$  étudiée en GGA et HSE).

En première conclusion, le champ cristallin est donc une quantité très sensible à l'état de contrainte du matériau. Un aspect théorique important est que son comportement est indépendant de la méthode de calcul utilisée (GGA+PBE ou HSE).

Pour déterminer les potentiels de déformation, les déformations entre -1% et 1%

ont été considérées afin de respecter le critère de linéarité des équations  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ . Le calcul est réalisé en deux étapes car on a cinq paramètres à déterminer et on ne dispose que de trois équations (mais plusieurs configurations possibles pour les déformations). La première partie est réalisée avec  $\varepsilon_{\perp} = 0$ , ce qui simplifiera les équations 2.9 et permettra de remonter aux valeurs de  $a_{cz} - D_1$  et  $D_3$ . La deuxième étape se fait avec  $\varepsilon_{zz} = 0$ , qui donnera accès à  $a_{ct} - D_2$  et  $D_4$ . Enfin,  $D_5$  est extrapolé avec  $\varepsilon_{zz} = 0$  et  $\varepsilon_{yy} = 0$ , mais  $\varepsilon_{xx} \neq 0$ .



**Figure 2.11.** Variation du champ cristallin et des énergies de transitions inter-bandes autour de paramètre de maille d'équilibre pour des déformations uniaxiales le plan  $xy$  ( $\varepsilon$ ) et suivant l'axe polaire ( $\varepsilon_{zz}$ .)

Pour la wurtzite, il n'existe pas de résultats expérimentaux ou théoriques pour InAs et InP. Pour établir un protocole de validation, j'ai calculé leurs potentiels de déformation en blende de zinc qui sont parfaitement déterminés d'un point de

vue expérimental. Les valeurs trouvées sous HSE sont en accord avec les résultats expérimentaux, ce qui valide sans aucun doute cette méthode pour la wurtzite. Les courbes déterminant ces paramètres sont montrées en figure 2.11 et les valeurs pour la wurtzite sont données dans le tableau 2.5.

On peut noter d'après ces valeurs que les potentiels de déformation liés à l'énergie de gap comme  $a_{cz} - D_1$  et  $a_{ct} - D_2$  sont plus sensibles à la fonctionnelles d'échange-corrélation utilisée, ce qui implique la nécessité d'une bonne reproduction des états vides. Au contraire de  $D_3$ ,  $D_4$  et  $D_5$  qui sont moins dépendants des approximations méthodologiques.  $D_6$  n'est ici pas calculé car c'est un potentiel propre aux contraintes de cisaillement et se situant hors du contexte de ce travail.

	Méthode	$a_{cz} - D_1$	$a_{ct} - D_2$	$D_3$	$D_4$	$D_5$
InAs	PBE	-3.67	-5.31	4.70	-2.18	-2.21
	$G_0W_0$	-3.06	-6.12	5.62	-2.77	-2.63
	HSE	-2.96	-8.33	5.85	-3.17	-2.78
InP	PBE	-3.13	-7.20	5.55	-3.09	-2.84
	$G_0W_0$	-3.98	-7.43	5.67	-3.15	-2.88
	HSE	-4.05	-7.64	5.92	-3.28	-2.94
GaN	PBE	-5.92	-7.66	5.21	-2.82	-2.66
	$G_0W_0$	-5.31	-8.23	5.68	-2.99	-2.87
	HSE	-5.72	-8.87	5.44	-2.91	-2.76

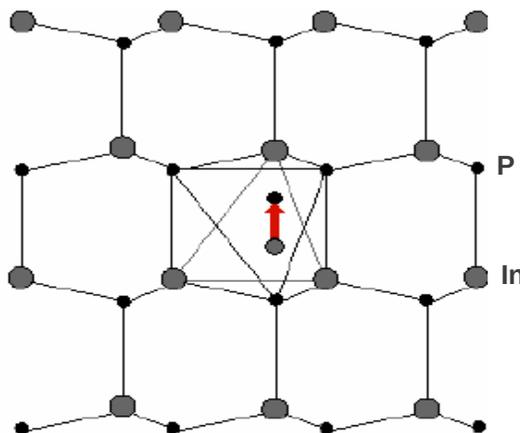
**Table 2.5.** Valeurs des potentiels de déformation exprimés en eV.

Ces modélisations m'ont permis aussi de vérifier la validité de l'approximation quasi-cubique qui est largement utilisée dans les Hamiltoniens  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ . Elle est basée sur une similitude des phases hexagonale et cubique et permet de corréler les potentiels de déformations intrabandes WZ avec :  $D_3 = -2D_4$  et  $D_1 + D_3 = D_2$ . Les résultats du tableau 2.5 montre clairement que ces relations ne sont pas vérifiées et nous in-

interprétons les différences par la valeur non idéale du rapport  $c/a$  qui n'est pas prise en compte dans l'approximation quasi-cubique.

### 2.4.3 Effets de polarisation dans la structure wurzite

Dans leur état d'équilibre, les matériaux III-V en phase hexagonale possèdent une polarisation spontanée qui provient du fait que les barycentres des charges électroniques ne coïncident pas dans l'espace direct. Ainsi, il y a création d'un dipôle dans chaque maille du réseau. Ces dipôles s'ajoutent alors à travers la structure pour donner lieu à une polarisation macroscopique orientée suivant la direction polaire  $[0001]$  comme schématisé en figure 2.12.



**Figure 2.12.** Projection de la structure wurzite idéale dans le plan  $(11-20)$ . La flèche rouge représente la différence entre les barycentres des charges positives et des charges négatives.

En théorie, il serait possible d'observer cette polarisation dans un cristal massif idéal. Cependant, dans la réalité, les charges de surface écrantent le champ électrique interne ce qui rend impossible l'observation directe des effets de la polarisation.

La valeur de la polarisation spontanée diffère d'un matériau à l'autre. Ainsi, dans

les hétérostructures composées de multi-couches de matériaux différents, il réside une discontinuité de polarisation à chaque interface.

D'autre part, la croissance épitaxiale de couches cristalline possédant des paramètres de maille différents, génère une contrainte biaxiale dans le plan. Si les règles de symétrie du matériau le permettent, les contraintes peuvent engendrer une seconde polarisation dans le matériau : l'effet piézoélectrique. Le champ de polarisation électrique est lié au tenseur des déformations par le tenseur piézoélectrique  $e_{ij}$  par la relation  $\mathbf{P}^{piez} = \sum_j e_{ij}\varepsilon_j$ . Dans le cas de la symétrie wurtzite, ce tenseur comporte trois éléments indépendants :

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

Grâce aux règles de symétrie intrinsèques à la maille hexagonale, de nombreux coefficients du tenseur piézoélectrique sont nuls. Les éléments  $e_{31}$  et  $e_{33}$  quantifient la polarisation induite selon  $\mathbf{z}$  par une tension uniforme selon cet axe ou dans le plan de croissance. Nous obtenons donc en utilisant la relation 2.5 :

$$P_z = 2\left(e_{31} - \frac{C_{13}}{C_{33}}e_{33}\right)\varepsilon_{\perp} \quad (2.13)$$

La polarisation selon les axes  $\mathbf{x}$  et  $\mathbf{y}$ , due à des contraintes de cisaillement (terme  $e_{15}$ ), est généralement négligée.

Les valeurs des  $e_{ij}$  pour InAs, InP et GaN, sont récapitulées dans le tableau 2.6.

Contrairement au nitrure de gallium, InAs et InP présentent une polarisation spontanée et des constantes piézoélectriques très faibles. Ces valeurs peuvent être reliées au caractère peu ionique des liaisons In-As et In-P. Pour les nitrures d'éléments

	InP	InAs	GaN
$e_{15}(C/m^2)$	-0.211	-0.028	–
$e_{31}(C/m^2)$	-0.026	-0.081	-0.35
$e_{33}(C/m^2)$	0.091	0.012	1.27
$P(C/m^2)$	-0.011	-0.013	-0.029

**Table 2.6.** Valeurs des coefficients piézoélectriques et de la polarisation spontanée pour les matériaux wurtzite InAs, InP et GaN.

III, la liaison est fortement ionique en raison de la taille de l'atome d'azote ce qui donne une forte polarisation spontanée, par exemple observée pour le GaN. L'effet piézoélectrique est lié à l'état de contrainte du matériau et au désaccord de maille: dans le cas de l'InAs et l'InP le désaccord de maille est de 3 % alors que dans le cas des nitrures il peut atteindre 7 % entre une couche d'InN et un substrat de GaN. Il est à noter que dans une hétérostructure les polarisations spontanée et piézoélectrique s'ajoutent si le matériau contraint est en tension mais se soustraient si le matériau est en compression. Cet aspect sera détaillé dans le chapitre suivant.

## 2.5 Conclusion du chapitre

J'ai étudié les différentes propriétés structurales, électroniques et élastiques de semi-conducteurs III-V en appliquant les approches théoriques précédemment exposées. Ainsi, j'ai calculé les différents paramètres de bandes qui doivent permettre de modéliser quantitativement les nanofils InAs/InP en phases cubique et hexagonale. Ces résultats ont été comparés avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

## Chapitre 3

# ALIGNEMENT DES NIVEAUX D'ÉNERGIE

---

### **Introduction**

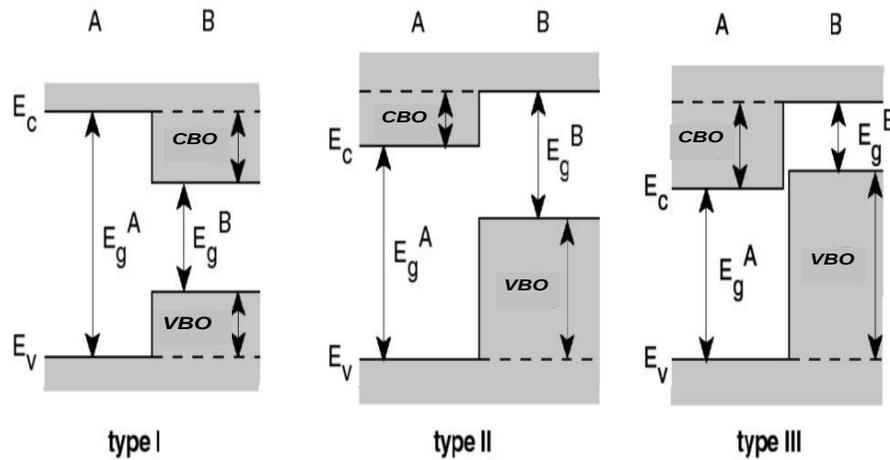
Une hétérojonction semiconductrice est obtenue par croissance cristalline de semi-conducteurs avec des propriétés structurales voisines (la configuration électronique des atomes partenaires doit être proche) pour minimiser les effets de relaxation aux interfaces. L'intérêt réside dans la création de décalages énergétiques (ou offsets électroniques) pour les états de valence et de conduction afin d'induire des propriétés de confinement diverses et variées des porteurs électroniques dans la structure quantique. Les offsets : *CBO* (conduction-band-offset) et *VBO* (valence-band-offset) sont reliés à la différence des gaps de matériaux *A* et *B* par :

$$E_g(A/B) = VBO(A/B) + CBO(A/B) = E_g(A) - E_g(B)$$

### **3.1 Classification des alignements de bande**

Il est à noter que leurs valeurs sont mal connues d'un point de vue expérimental en raison des conditions de croissance non unique (température, diffusion, ...). Dans ce contexte, *VBO* est habituellement déterminé avec des techniques spectroscopiques de niveaux profonds (XPS [67] ou DLTS [68]) ou encore par spectroscopie d'admittance [69] et son interprétation physique constitue un vaste sujet d'études et de modélisations au sein de la communauté théorique [70, 71].

L'alignement des bandes entre *A* et *B* peut être regroupés en trois familles d'hétérostructures comme résumé sur la figure 3.1.



**Figure 3.1.** Les trois types d'hétérojonctions entre deux semiconducteurs  $A$  et  $B$  ayant des énergies de bande interdite  $E_g(A)$  et  $E_g(B)$ .

Un alignement de type I correspond au cas où  $A$  possède un plus petit gap par rapport à  $B$ . Il servira dans des problématiques de couches de confinement pour les structures optiques. Il permettra aussi d'isoler efficacement le matériau puits de la surface qui présente des liaisons pendantes et des centres de recombinaisons non-radiatives. Les discontinuités ici étudiées adoptent ce type d'alignement.

Dans le cas d'un alignement de bande de type II, les électrons et les trous sont séparés spatialement dans l'espace direct. C'est une configuration qui rencontre un fort succès actuellement dans le domaine photovoltaïque, par exemple, pour des dispositifs à base de super-réseaux de type II, car elle permet de dissocier efficacement les paires électron-trou et favoriser ainsi le transport des charges électroniques [72].

L'alignement de bande de type III est un cas particulier du type II avec un chevauchement des bandes interdites, ce qui donne un caractère métallique à l'hétérostructure. Certains auteurs l'appellent un type II décalé. Un exemple est le couple

InAs/GaSb, utilisé pour la fabrication de détecteurs infrarouges, en substitution de ceux à base de matériaux II-VI (HgTe) [73].

### **3.2 Approche théorique du calcul des offsets électroniques**

Plusieurs modèles ont été élaborés pour calculer  $VBO$  : Anderson (1962) [74], Harisson (1977, 1980, 1988) [75, 76], Frenslly et Kroemer (1977) [77], Ruan et Ching (1986) [78], Van de Walle et Martin (1986) [79], Van de Walle (1989)[66], Torseff (1984, 1985, 1986) [80, 81]; Harisson et Torseff 1986. Certains ont été révisés par Kroemer (1985) [82] et par Ruan et Ching (1987)[83]. On peut diviser ces différentes études théoriques en trois catégories.

La première représente les modèles phénoménologiques basés sur les propriétés expérimentales. Ces formalismes sont notamment le modèle de l'affinité électronique [74] et la règle de l'anion commun [84].

Dans la deuxième catégorie sont regroupés les calculs de structure électronique qui considèrent l'alignement des bandes comme un paramètre intrinsèque aux matériaux massifs, indépendamment des détails de l'interface : méthode des liaisons fortes [75], théorie du pseudo-potential de Frenslly et Kroemer [77]. Ils permettent de placer les états électroniques des différents cristaux sur une même échelle d'énergie et d'en déduire qualitativement le  $VBO$ .

La troisième catégorie regroupe les théories qui incluent les spécificités de l'interface avec notamment la redistribution des charges d'interface : méthode PDOS [85] et approche de Van de Walle et Martin [79].

Je me propose, dans ce chapitre, de détailler l'aspect général de ces formalismes en respectant leur ordre chronologique. En dernière partie, je présenterai mes résultats

pour GaAs/GaP et InAs/InP en fonction des orientations cristallines et des phases.

### 3.2.1 Modèles empiriques

#### **Modèle de l'affinité électronique**

C'est le plus ancien modèle d'alignement de bandes semiconducteur/semiconducteur proposé par Anderson (1962) [74]. Ici les offsets sont déterminés à partir d'une échelle absolue énergétique des états de Bloch en rapport au niveau du vide. *CBO* sera donc simplement donné par la différence des affinités électroniques, ce qui permettra de remonter au *VBO*.

Un défaut majeur vient que les affinités électroniques reflètent un décalage du potentiel lié aux états vides plutôt qu'à une redistribution des charges d'interface. Il donne, cependant, une description qualitative des discontinuités et, dans certains cas, des résultats satisfaisants. Par exemple le *VBO* d'InAs/InP, est de 0.40 eV et proche de la valeur expérimentale [86] à 0.42 eV. Pour CdSe/ZnTe l'accord est moins bon : 0.15 eV contre 0.35 eV [86]. Il est à souligner que les offsets sont ici indépendants de la direction de croissance, ce qui est infirmé pour certains super-réseaux [87, 88].

#### **Règle de l'anion commun**

Elle concerne les jonctions de deux matériaux composites avec un anion commun. Ayant été à la mode à la fin des années 70 et au début des années 80, cette méthode suppose que le maximum de la bande de valence (*VBM*) est dominé par les états de l'anion de symétrie *p*. Ce qui constitue une description qualitative d'un point de vue de la chimie de la structure électronique [89]. Ainsi, on s'attend à un faible *VBO* pour les nanostructures à anion commun qui correspondra à l'effet du champ cristallin différent de chaque matériau sur les orbitales *p* de valence.

Cette approximation a été dans un premier temps appliquée avec succès à l'empilement CdTe-HgTe avec une confrontation expérimentale [84] donnant un offset de valence proche de zéro. Des études ultérieures, d'abord théoriques [81] puis expérimentales de photospectroscopie [90] ont cependant invalidé la règle de l'anion commun avec un  $VBO$  de l'ordre de 0.50 eV où le  $VBM$  du HgTe est positionné au-dessus de celui du CdTe.

### Limites

La règle de l'anion est prise en défaut en analysant toutes les contributions atomiques gouvernant le  $VBM$  des matériaux massifs. En particulier, la fonction de Bloch du  $VBM$  possède une contribution d'orbitales  $d$  provenant des atomes métalliques et les hybridations  $p-d$  influencent sensiblement l'offset de bande, comme cela a été démontré par Wei and Zunger [89], par exemple, pour HgTe/CdTe ou GaAs/AlAs.

#### 3.2.2 Les offsets calculés comme paramètres du bulk

### Théorie du pseudopotentiel de Frensley et Kroemer

La première modélisation non phénoménologique des discontinuités énergétiques est basée sur l'approximation du pseudopotentiel dans un modèle développé par Frensley et Kroemer [77]. Ici, une procédure self consistante est imposée au potentiel électrostatique et à la densité de charge. Le  $VBO$  est obtenu en faisant correspondre les énergies des potentiels interstitiels des matériaux.

Cette théorie a été par la suite raffinée en incluant une correction des dipôles induits par la redistribution de la charge près de l'interface [77]. Elle a aussi abouti à la définition d'un potentiel d'électronégativité effectif pour les matériaux, ce qui a permis de donner une description physique des offsets en lien avec les propriétés d'interface.

## Modèle des liaisons fortes

Une deuxième approche de l'étude des discontinuités électroniques a été proposée par Harison en 1980 [75] au moyen d'un modèle empirique de liaisons fortes. Ici, les états électroniques du cristal sont construits comme une superposition d'états atomiques de symétrie  $s$  et  $p$ , [76] et, par exemple, pour l'énergie du VBM on obtient en résolvant le Hamiltonien  $sp$  :

$$E_{VBM} = \frac{+\varepsilon_p^a}{2} - \left( \left( \frac{\varepsilon_p^c - \varepsilon_p^a}{2} \right)^2 + V_{xx}^2 \right)^{1/2} \quad (3.1)$$

$\varepsilon_p^c$  et  $\varepsilon_p^a$  sont respectivement les énergies  $p$  du cation et de l'anion et approximées à celles de l'atome libre.

$V_{xx}$  est l'élément de matrice du potentiel de Coulomb entre les états  $p$  d'atomes premiers proches voisins. Il est approximativement donné par  $V_{xx} = \frac{2.16\hbar^2}{md^2}$  où  $m$  est la masse de l'électron libre et  $d$  est la longueur de la liaison interatomique. Le coefficient numérique est déduit des bandes d'énergie de l'électron libre du réseau cubique vide. Cette approche rejoint, dans une certaine mesure, celle de l'anion commun car le caractère  $p$  de l'anion va dominer la fonction d'onde du VBM. En s'appuyant sur les données atomiques de la référence [89], on remonte pour InAs/InP à un  $VBO$  de 0.53 eV.

À noter que la méthode empirique des liaisons fortes n'inclut pas les effets dipolaires de l'hétérojonction. D'autre part, un problème inhérent provient du fait que les liaisons d'interface sont modélisées par un potentiel de Coulomb  $3D$  moyenné et modulé suivant les effets que l'on veut incorporer et sa signification physique aux problématiques  $2D$  est questionnable.

## Vers l'application des premiers principes de la physique

Malgré les efforts effectués et plusieurs décennies de travaux théoriques pour prédire les offsets électroniques entre deux matériaux, les modélisations ne sont pas parvenues

à reproduire quantitativement le comportement de chaque empilement, en particulier, à l'échelle atomique. Une solution qui n'était pas envisageable jusqu'à récemment est le calcul du *VBO* en appliquant les premiers principes de la physique. Depuis la fin des années 90, l'explosion de la puissance computationnelle a permis l'émergence de différents codes *ab initio*, comme ABINIT et SIESTA permettant d'explorer les problématiques d'interface en poussant toujours plus loin la précision des calculs [91]. Les modélisations *ab initio* n'ont besoin d'aucune donnée de départ si ce n'est les positions atomiques dans l'empilement de structure.

### 3.2.3 Méthodes *ab initio*

J'utiliserai ici la méthode par projection d'états notée PDOS (Projected Density of states) [85] et le formalisme de Van de Walle et Martin noté VdW et M [79] qui sont connus pour être hautement prédictifs dans les simulations d'offsets [91].

## PDOS

La PDOS en DFT donne des informations sur l'évolution des niveaux d'énergie en fonction de la configuration (changement de structure, incorporation de défauts, lacunes, etc ...). Elle permet, dans une certaine mesure, de quantifier la valeur du gap d'un matériau malgré la sous-estimation des états excités en la couplant à des données expérimentales [85].

Dans le cas d'un empilement de deux semiconducteurs, la densité totale des états (DOS) projetée sur une partie localisée du matériau permet de sonder la variation d'énergie du plus haut état occupé. Ainsi, en projetant la DOS sur une couche assez éloignée de l'interface, on pourra estimer la différence de *VBM* des deux matériaux.

### Méthode Van de Walle et Martin

L'idée de Van de Walle et Martin [79] est que, dans une région loin de l'interface, la structure quantique doit retrouver les propriétés physiques du matériau relaxé. En référant les énergies par rapport au potentiel moyen du massif, une variation du potentiel sera perçue au niveau des énergies propres comme un décalage dû à une constante supplémentaire dans le Hamiltonien (c'est la même hypothèse que pour la courbure des bandes où le potentiel lentement variable est localement considéré constant). La résolution d'un Hamiltonien  $2D$  s'écrit :

$$H|\psi_i\rangle = \varepsilon_i|\psi_i\rangle \quad (3.2)$$

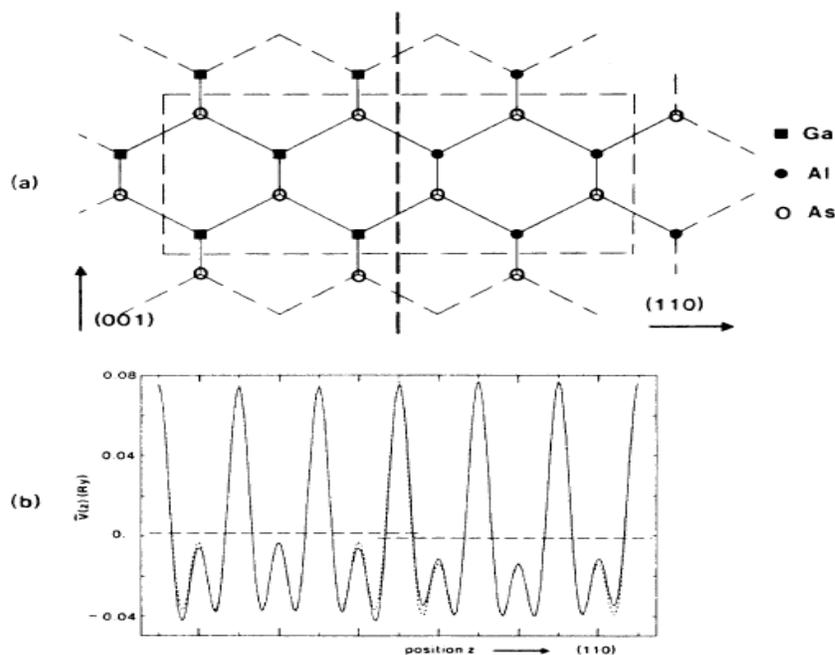
Dans ce cas, les valeurs propres  $\varepsilon_i$  du Hamiltonien associées aux vecteurs propres  $|\psi_i\rangle$  peuvent être décalées d'une constante  $v$  sans changer leurs vecteurs propres associés.

$$\{H + v\}|\psi_i\rangle = \{\varepsilon_i + v\}|\psi_i\rangle \quad (3.3)$$

Ainsi, les vecteurs propres n'étant pas perturbés par la variation d'énergie, la PDOS ne change pas : c'est l'hypothèse sous-jacente du formalisme de VdW et M. Le décalage du potentiel est induit par un terme à longue portée provenant de l'interface (assez éloigné pour ne pas avoir d'influence sur la densité locale), il n'est donc pas nécessaire de considérer le terme d'échange-corrélation. Pour cela, on choisit comme potentiel de référence le potentiel électrostatique qui correspond au potentiel total sans le potentiel d'échange-corrélation.

Cette méthode offre la possibilité de connaître l'influence du transfert de charge à l'interface sur les niveaux d'énergie. Si on fait l'approximation d'un transfert de charge localisé sur chaque surface d'un plan représentant l'interface, on peut l'estimer à un dipôle.

Van de Walle et Martin ont appliqué leur formalisme au cas de la jonction GaAs/AlAs [92], le résultat obtenu est donné sur la figure 3.2. L'empilement contient douze atomes (6 *As*, 3 *Al*, 3 *Ga*), la densité est calculée de manière auto-cohérente, le potentiel issu de cette densité est représenté en trait continu sur la figure 3.2. On remarque que le potentiel de référence choisi est le potentiel total.



**Figure 3.2.** *Alignement de bande du super-réseau GaAs/AlAs calculé par Van de Walle et Martin.*

D'autre part, les calculs du potentiel et de la structure électronique ont été effectués dans chaque couche. Il a été vérifié que, suffisamment loin de l'interface, les potentiels des couches correspondent aux potentiels des matériaux 3D relaxés. La différence entre la moyenne des potentiels de part et d'autre de l'interface GaAs/AlAs est de 0.035 eV. Finalement, sur chaque couche, on ajoute la structure de bandes correspondante. Le décalage de l'offset de valence est estimé à 0.37 eV (sans l'interaction

spin-orbite) et proche de la valeur expérimentale de 0.55 eV [92]. Ici, le *VBM* du GaAs est positionné au-dessus de celui de l'AlAs.

## conclusion

Les méthodes basées sur la DFT s'avèrent plus efficaces que les modèles introduits au début du chapitre. En effet, Ils évaluent indirectement la barrière énergétique à partir des matériaux isolés alors que les calculs *ab initio* permettent une simulation quantitative des propriétés d'interface.

### 3.3 Application aux calculs d'offsets

#### 3.3.1 Description de la méthode

Le principe de cette méthode est de calculer une énergie de référence dans l'hétéro-jonction afin de comparer directement les structures électroniques des deux matériaux. Pour cela, plusieurs étapes sont nécessaires.

Tout d'abord, il faut calculer les bandes d'énergie du substrat avec le paramètre de maille optimisé et celles du matériau contraint. Cette étape ne demande pas beaucoup de ressources informatiques dans la mesure où les systèmes massifs comportant généralement peu d'atomes : deux et huit respectivement pour le substrat et le cristal contraint. Une fois la structure électronique obtenue, un calcul du potentiel total  $V(\mathbf{r})$  dans la maille est effectué.  $V(\mathbf{r})$  est ensuite moyenné par plan dans la maille:

$$\bar{V}(z) = \frac{1}{S} \int \int V(\mathbf{r}) dx dy \quad (3.4)$$

où  $S$  est la surface perpendiculaire à l'axe de croissance  $\mathbf{z}$ . Ceci permet d'obtenir un profil de potentiel moyen  $\bar{V}(z)$  le long de  $\mathbf{z}$  dans la maille. La valeur moyenne  $\overline{\bar{V}(z)}$  de  $\bar{V}(z)$  dans la direction  $\mathbf{z}$  peut être alors superposée aux bandes d'énergie et servir de valeur de référence pour la suite.

L'étape suivante consiste à construire une supercellule contenant deux tranches de matériau reliées par une interface quelconque. Il convient de s'assurer que les épaisseurs soient suffisantes afin d'éviter un couplage super-réseau qui influencerait le potentiel d'interface. Il faut également s'assurer que la région proche du milieu de chaque tranche ait un comportement  $3D$  natif.

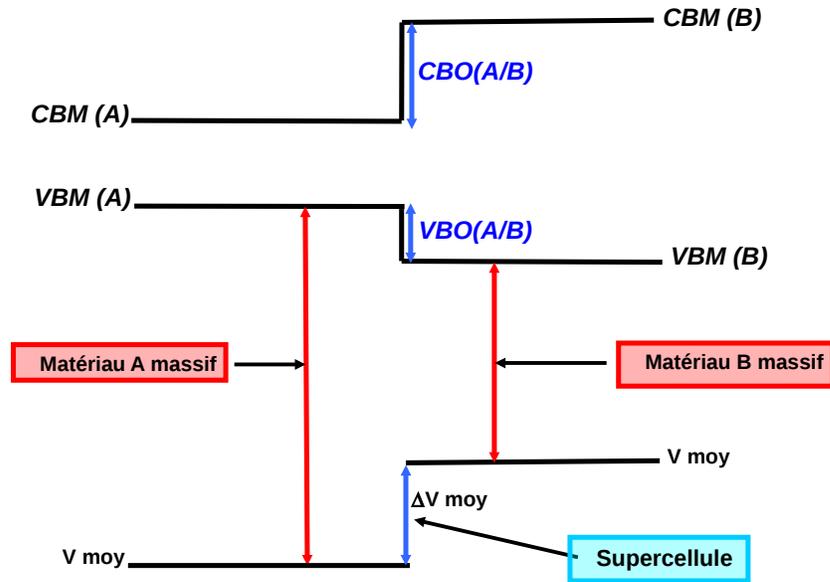
Cette étape est importante puisque c'est ici que la structure atomique de l'interface est précisée. La cellule est alors relaxée totalement. Les positions atomiques ainsi que le paramètre de maille dans la direction perpendiculaire aux interfaces (pour une cellule sans vide) sont optimisés par minimisation des forces et de l'énergie totale dans le cadre de la DFT. Cette précaution permet d'étudier les liaisons atomiques et les déplacements d'atomes à l'interface pouvant éventuellement donner lieu à un dipôle atomique.

Une fois la cellule relaxée, ce qui peut demander des ressources informatiques importantes suivant le nombre d'atomes et la convergence souhaitée, un profil de potentiel moyen  $\bar{V}(z)$  le long de l'axe perpendiculaire aux interfaces est tracé. L'obtention, au milieu des tranches, d'un  $\bar{V}(z)$  non dispersif, correspondant à celui du massif, valide la relaxation. Il définit ainsi la référence sur laquelle est alignée les états de Bloch  $3D$ . Cette méthode donne par conséquent le *VBO*.

### 3.3.2 *Alignement des bandes de valence*

Dans le cadre de cette thèse, je m'intéresse aux offsets de structures InAs/InP en fonction de la phase et de la direction de croissance.

La première difficulté que j'ai rencontrée était la génération des supercellules dans la direction cristallographique [111] de la blende de zinc (et [0001] de la wurtzite) car, par défaut, ABINIT les donne suivant l'axe [001]. Pour cela, j'ai créé un code qui permet de générer les empilements dans les directions souhaitées et ainsi calculer les potentiels moyens dans chaque phase. Les calculs supercellule ont été réalisés sans l'interaction spin-orbite en raison du coût computationnel.



**Figure 3.3.** *Alignement des bandes de valence et de conduction des deux matériaux : évaluation du potentiel moyen pour les massifs et les supercellules.*

### Hétérojonction GaAs/GaP

Je commencerai par la jonction GaAs/GaP qui est étudiée abondamment à FOTON des points de vue expérimental et théorique pour la photonique sur silicium. La première étape consiste à obtenir un profil de  $\bar{V}(z)$  le long de  $\mathbf{z}$ , étant donné que la surface à prendre en compte est définie par le substrat GaP(001) (cf fig 3.4). Pour ce dernier, j'ai utilisé le paramètre cristallin déjà déterminé par optimisation :  $a_{GaP} = 5.42\text{\AA}$ , et pour celui du GaAs contraint dans le plan  $xy$  :  $a_x = a_y = a_{GaP} = 5.42\text{\AA}$ . La minimisation donne un paramètre relaxé suivant l'axe de croissance qui est trouvé proche de celui obtenu à partir de la théorie élastique linéaire :  $a_z = 5.83\text{\AA}$

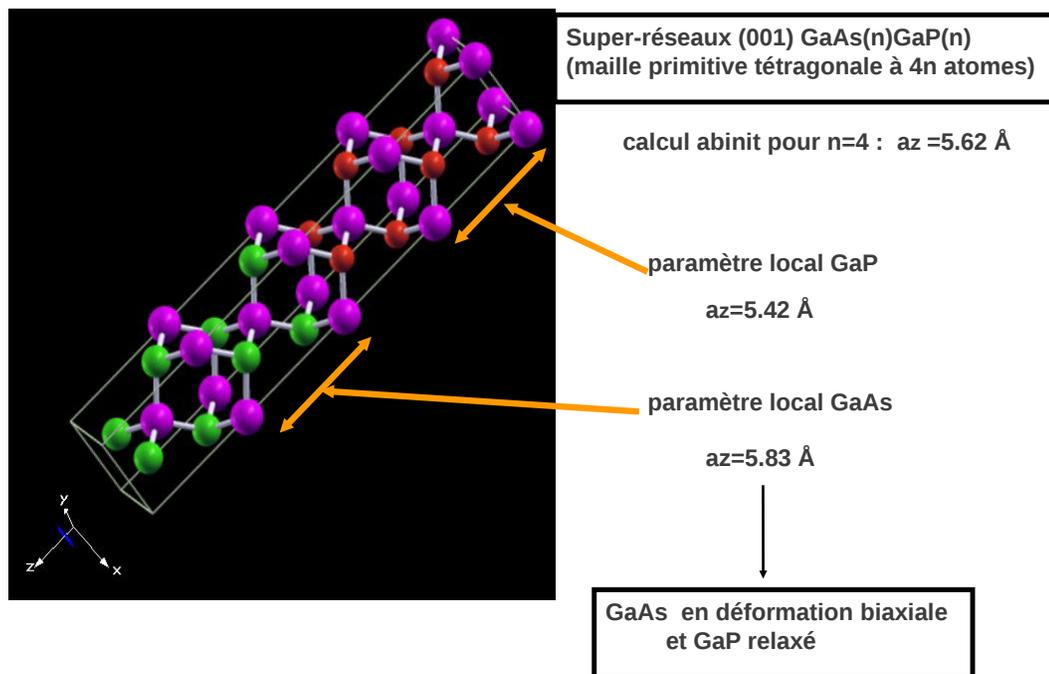
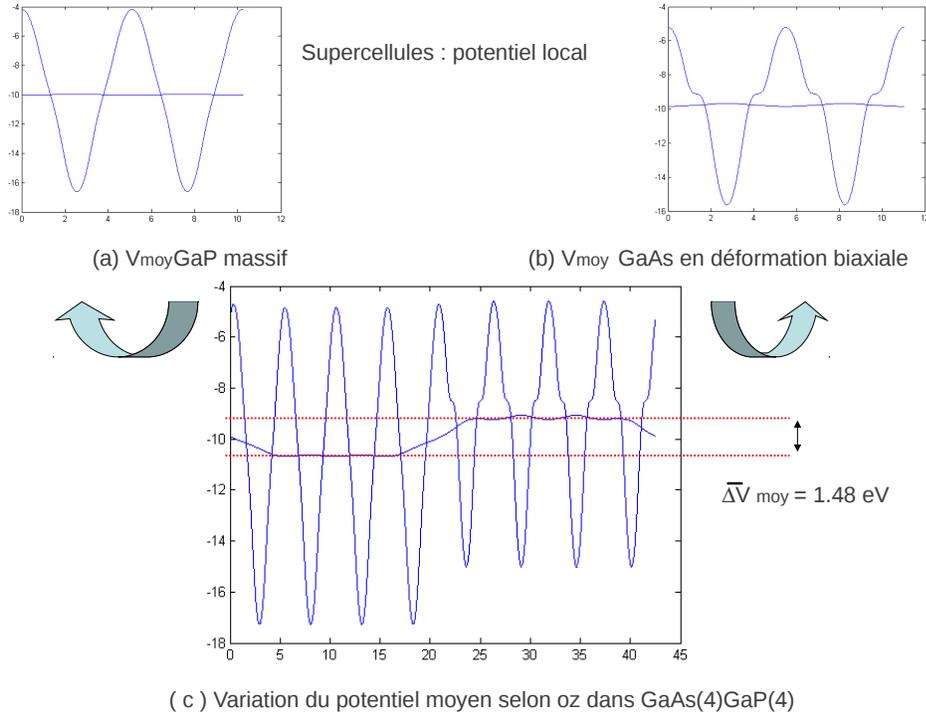


Figure 3.4. Supercellule GaAs(4)/GaP(4) [001].

Ensuite, j'ai effectué un calcul de structure électronique permettant de positionner le potentiel moyen massif par rapport à son *VBM* en tenant compte des effets de contrainte : il est situé à  $-9.98 \text{ eV}$  pour le GaP et à  $-9.7 \text{ eV}$  pour le GaAs contraint.

Il reste alors à simuler le profil du potentiel moyen du super-réseau GaAs/GaP pour remonter au *VBO*. La partie critique concerne la construction de la cellule. En effet, il faut faire attention à ne pas générer un dipôle atomique, qui peut s'additionner à l'infini et fausser la courbe de potentiel le long de  $\mathbf{z}$ . La cellule sur laquelle j'ai travaillé comprend quatre mailles de GaP et quatre mailles de GaAs suivant  $\mathbf{z}$ . Cela constitue un nombre suffisant de plans moléculaires car le profil de potentiel moyen dans le super-réseau est similaire à celui des matériaux massifs loin de l'interface.



**Figure 3.5.** Profil du potentiel moyen dans les massifs: (a) et (b), profil du potentiel moyen dans la supercellule où GaP est relaxé et GaAs est en déformation biaxiale sur GaP(001): (c).

On obtient finalement le décalage du potentiel moyen entre les deux matériaux dans la supercellule :  $\overline{\Delta V}(z) = \overline{V}_{GaP}(z) - \overline{V}_{GaAs}(z)$ . À partir des calculs précédents, la différence entre la référence  $\overline{V}(z)$  et un VBM est obtenu et sera noté :  $\Delta E_{VBM}$ . Ainsi, le VBO est donnée par l'équation :

$$VBO = \Delta E_{VBM}(GaP) - \Delta E_{VBM}(GaAs) - \overline{\Delta V}(z)$$

On trouve alors un VBO de +0.50 eV pour la jonction GaAs/GaP qui est proche du résultat expérimental et d'autres valeurs théoriques [93,94]. Le VBM du GaAs est positionné au-dessus de celui du GaP.

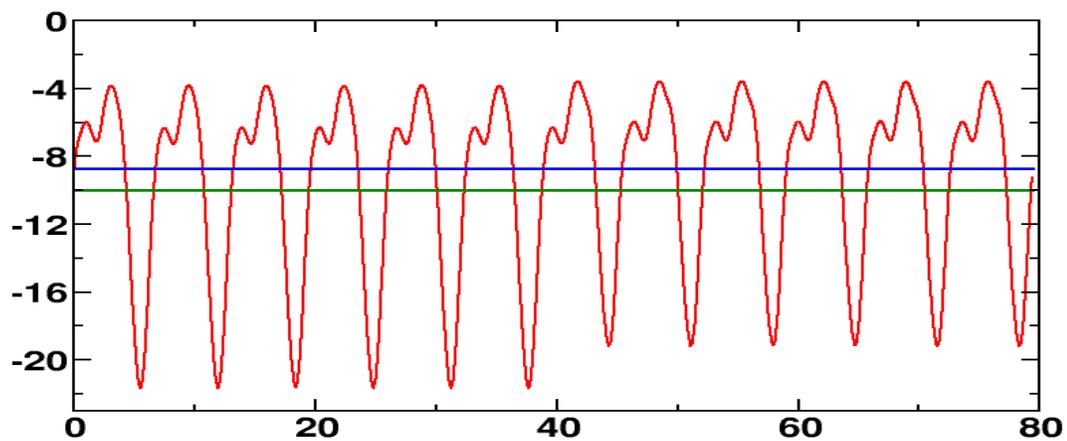
## Hétérojonction InAs/GaAs

La même procédure a été ensuite appliquée à InAs/GaAs. Dans ce cas, c'est l'InAs qui est contraint sur GaAs. Pour obtenir le profil du potentiel moyen suivant  $\mathbf{z}$ , j'ai d'abord calculé le paramètre de maille du substrat :  $a_{GaAs} = 5.64\text{\AA}$ , en accord avec le résultat expérimental, et qui donnera celui du plan des couches de l'hétérostructure. Dans la direction de croissance, la valeur relaxée de l'InAs :  $a_z$  est trouvée à  $6.09\text{\AA}$ , similaire à celle obtenue par la théorie de l'élasticité linéaire. Le potentiel moyen du massif est trouvé par rapport au *VBM* : à  $-9.57\text{ eV}$  pour le GaAs et à  $-9.36\text{ eV}$  pour l'InAs contraint.

Pour avoir, finalement, le profil du potentiel moyen de l'hétérostructure, j'ai modélisé une supercellule contenant quatre mailles d'InAs et quatre mailles de GaAs le long de l'axe croissance  $\mathbf{z}$ . Un *VBM* de  $0.22\text{ eV}$  sans spin-orbite est trouvé en accord avec la valeur expérimentale et des résultats théoriques dans la littérature [94, 95]. Il est à noter qu'InAs et GaAs ont des énergies split-off équivalentes et qui contribuent à la marge à la valeur de cet offset : les *VBM* des deux matériaux sont déplacés de la même quantité par l'interaction spin-orbite.

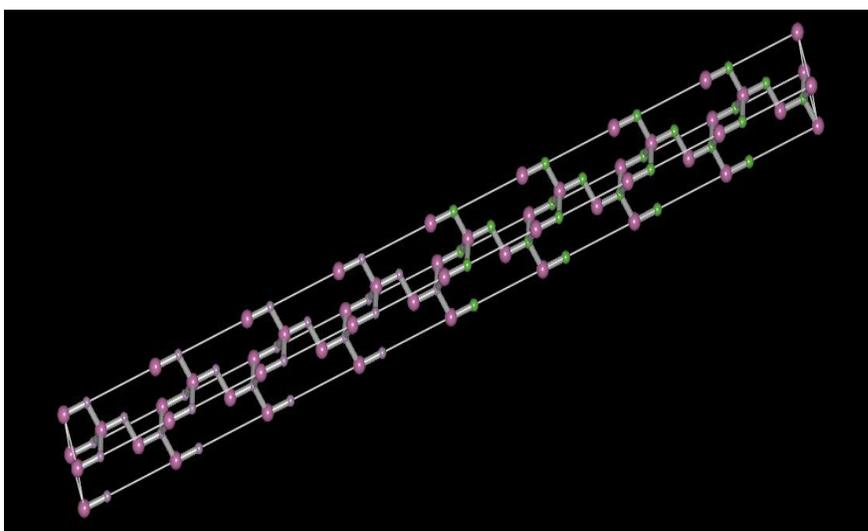
## Hétérojonction InAs/InP

Avant d'entrer en détail dans le calcul des alignements de bande dans l'hétérojonction InAs/InP en phase hexagonale, j'ai d'abord appliqué la méthode précédente pour la phase cubique dans les directions cristallographiques [001] et [111]. Les valeurs du *VBO* sont trouvées semblables :  $0.40\text{ eV}$  pour le premier cas et  $0.39\text{ eV}$  pour le deuxième et proche de l'expérience à  $0.32\text{ eV}$  [96]. Le potentiel moyen suivant [111] est montré en figure 3.6. Cette isotropie, propre à la liaison covalente, est également donnée pour d'autres hétérostructures cubiques par exemple pour les cas modèles GaSb/InSb et InAs/InSb [87].

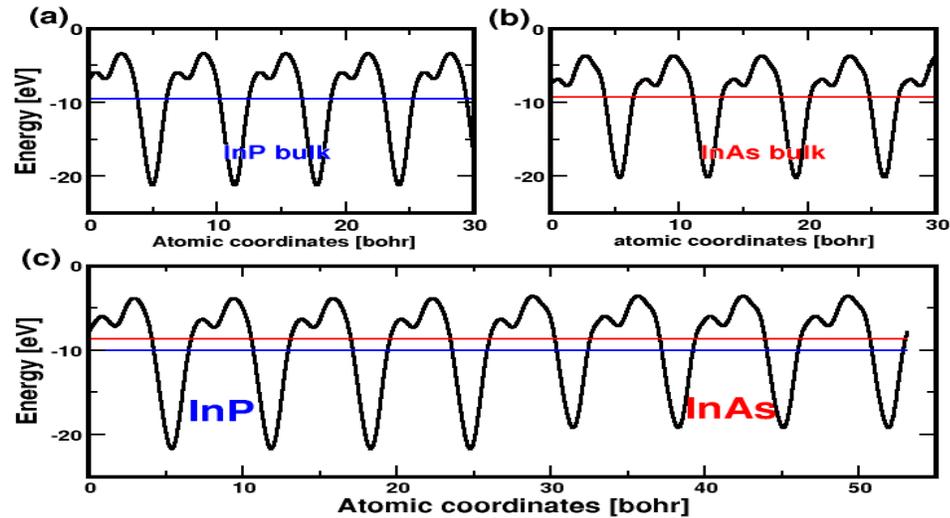


**Figure 3.6.** *Variation du potentiel moyen le long de la direction  $[111]$  de la supercellule  $\text{InAs}(4)\text{InP}(4)$ .*

Quant à la jonction InAs/InP en phase wurtzite développée suivant l'axe polaire  $\mathbf{z}$ , elle contient quatre mailles d'InAs et quatre mailles d'InP. J'ai commencé par chercher le profil du potentiel moyen dans chacun des massifs ainsi que les structures électroniques en rapport.



**Figure 3.7.** *Supercellule  $\text{InAs}(4)\text{InP}(4)$ .*



**Figure 3.8.** a) *Potentiel moyen pour InP WZ* b) *Potentiel moyen pour InAs WZ en déformation biaxiale* c) *Variation du potentiel moyen le long de la direction [0001] wurtzite pour une supercellule InAs(4)InP(4).*

Le potentiel moyen de l'InP wurtzite est situé à -9.46 eV de son *VBM* et pour l'InAs à -9.23 eV. Pour calculer le *VBO*, j'ai procédé de façon équivalente au cas cubique en cherchant le profil du potentiel moyen dans la supercellule. Les résultats sont résumés en figure 3.8. La valeur du *VBO* est de +0.38 eV où le *VBM* de l'InAs est au-dessus de celui de l'InP. On obtient donc un résultat proche à celui cubique.

Le formalisme de Van der Walle et Martin permet de calculer les discontinuités électroniques dans une hétérojonction en prenant en compte la structure de l'interface tout en s'affranchissant des problèmes inhérents aux modèles empiriques présentés auparavant. Toutefois, il nécessite trois calculs DFT :

- Optimisation de la maille, structure de bande et potentiel moyen dans la maille du premier matériau, soit un calcul complet.
- Optimisation de la maille, structure de bande et potentiel moyen dans la maille du deuxième matériau contraint au premier, soit un calcul complet.

- Construction de l'interface et génération de la supercellule, relaxation complète et profil de potentiel, soit un calcul très long car il y a généralement beaucoup d'atomes.

Ce qui en fait une méthode relativement exigeante en termes de ressources informatiques. En effet, le temps de calcul et la quantité de mémoire informatique nécessaire à la relaxation de la supercellule sont directement liés au nombre d'atomes considérés, à leur nature (nombre d'électrons de valence) ainsi que la convergence souhaitée.

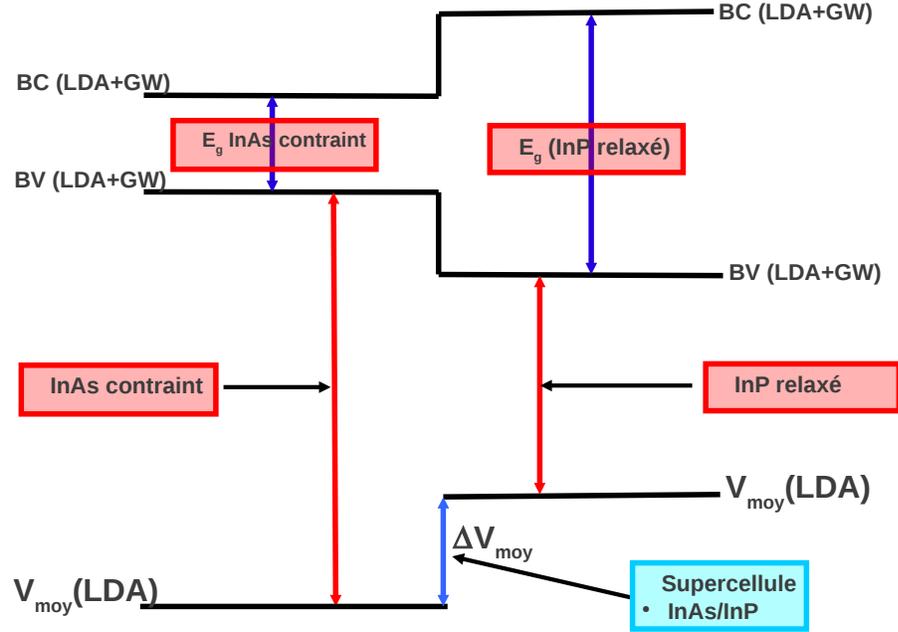
Bien que les *VBOs* calculées dans le cadre de la LDA soient acceptables, il a fallu les corriger en tenant compte des corrections *GW* pour remonter aux *CBOs*. Les corrections *GW* aux alignements de bande ont déjà montré leur habileté pour des empilements de différents types [91, 97, 98]. Dans leur publication de 1990, Zhang et al. [97] ont calculé les offsets électroniques pour un super-réseau GaAs/AlAs avec un résultat de 0.41 eV, proche de celui de Van de Walle et Martin [92]. La correction *GW* au *VBO* étant trouvée à 0.12 eV, l'offset final devient 0.53 eV et cohérent avec les mesures expérimentales autour de 0.55 eV.

Mais appliquer le *GW* sur la structure quantique est très couteux d'un point de vue computationnel et difficilement applicable dans la configuration wurtzite en raison de la taille de la supercellule. Je me suis donc tournée vers une méthode intermédiaire.

### 3.3.3 *Alignement en bande de conduction*

L'objectif sera ici de reproduire, pour chaque matériau, l'énergie de gap en *GW* (InAs contraint sur InP et InP relaxé) puis de positionner les niveaux de valence par rapport aux potentiels LDA déjà calculés dans la section précédente. Cette procédure est justifiée dans la mesure où le potentiel moyen d'un semiconducteur III-V est peu affecté par la correction *GW*. Il suffira donc de définir les niveaux vides par rapport à ceux de valence en utilisant les valeurs des gaps corrigés comme le montre la figure

3.9.



**Figure 3.9.** Positionnement des niveaux d'énergie de valence et de conduction dans un calcul GW.

Mes résultats sont résumés dans la table 3.1. et comparés aux valeurs expérimentales :

	ZB [001]			ZB [111]			WZ [0001]		
	LDA	GW	Exp.	LDA	GW	Exp.	LDA	GW	Exp.
VBO	0.38	0.43	0.32 <sup>[96]</sup>	0.37	0.44	–	0.33	0.38	–
CBO	0.67	0.47	0.52 <sup>[99]</sup>	0.66	0.46	–	0.70	0.56	–

**Table 3.1.** Valeurs des offsets de bandes de valence et de conduction pour l'hétérostructure InAs/InP exprimés en eV.

On constate que le calcul LDA donne des erreurs par rapport à l'expérience pour le *VBO* de 18 % et pour le *CBO* de 30 %. Ces différences sont mineures en *GW* et nous pensons que les offsets ainsi modélisés pour la blende de zinc [111] et la wurtzite [0001] sont pertinents.

### 3.3.4 Conséquences de l'existence d'une polarisation

On a vu au chapitre I que la structure wurtzite possède une polarisation spontanée car les barycentres des charges positives et négatives ne sont pas confondus. Cette image qu'on a de composés formés d'ions positifs et négatifs est très simplifiée. Une description plus réaliste est celle d'ions positifs et d'électrons de valence spatialement séparés. La structure wurtzite et la séparation des charges suffisent pour créer une polarisation spontanée. Mais, il faut également prendre en compte l'écart à l'idéalité de structure ( $u \neq 3/8$  et  $c/a \neq \sqrt{8/3}$ ) qui conduit à une forte augmentation des valeurs de la polarisation spontanée.

À cela s'ajoute la polarisation piézoélectrique due à la déformation des composés, notamment dans le cas d'une croissance hétéroépitaxiale. La valeur de cette polarisation est donc fonction à la fois de la déformation et des coefficients du tenseur piézoélectrique. Pour certains matériaux, les nitrures par exemple, les contraintes sont importantes, le super-réseau InN/GaN possède 10 % de désaccord de maille, et les coefficients piézoélectriques élevés, ce qui donne une polarisation électronique conséquente.

Contrairement aux nitrures, la structure InAs/InP est moins déformée (3% de désaccord de maille) et les coefficients piézoélectriques des deux massifs sont aussi plus faibles. C'est pourquoi elle présente des effets de polarisation moins importants.

La somme de la polarisation spontanée et de la polarisation piézoélectrique donne la polarisation totale du matériau. Les fortes valeurs de la polarisation piézoélectrique et l'existence d'une polarisation spontanée ont généralement des conséquences importantes sur les propriétés des composés.

Pour un cristal macroscopique possédant une polarisation à l'équilibre on n'observe pas de champ électrique. Les charges électriques qui devraient se former sur les surfaces du cristal sont compensées par des effets surfaciques (reconstruction de surface, adsorption d'éléments exogènes ...). Les effets de la présence d'une polarisation n'ont été mis en évidence pendant très longtemps que par l'observation d'un effet pyroélectrique hors équilibre lié à une variation de la polarisation avec la température, en particulier, pour les nitrures [100]. Par contre, les effets de polarisation sont très importants et observables dans le cas de la présence d'une interface. La charge qui se forme à une interface entre deux matériaux polaires s'écrit :

$$\sigma = (\mathbf{P1} - \mathbf{P2})\mathbf{n} \quad (3.5)$$

avec  $\mathbf{P1}$  et  $\mathbf{P2}$  les polarisations dans les deux matériaux et  $\mathbf{n}$  la normale à l'interface.

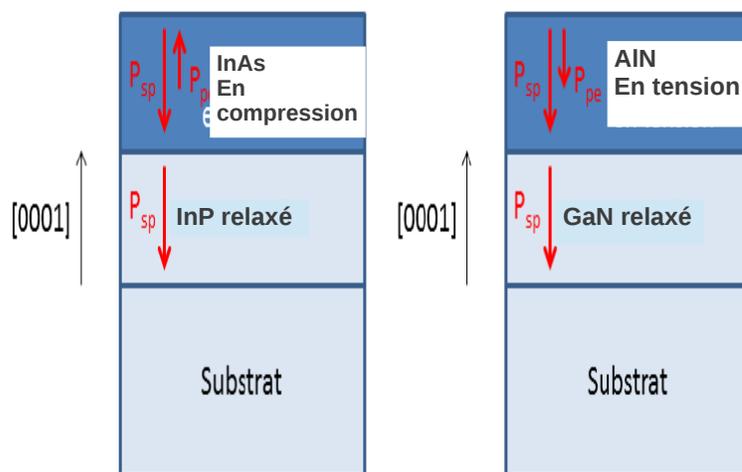
L'équation précédente montre que les valeurs de charges d'interface sont liées à l'orientation de croissance qui se faisait jusqu'à récemment principalement le long de l'axe polaire  $c$ .

Leur présence peut avoir des effets bénéfiques pour la réalisation de certains dispositifs comme les transistors à haute mobilité électronique (HEMTs) à base d'hétérostructures AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> [101]. Mais ces charges ne sont pas souhaitables pour les dispositifs optiques en raison de la formation de plans chargés qui piègent les porteurs.

Ces effets dépendent donc des matériaux utilisés et de leurs états de contrainte, comme le montre la figure 3.10. Les polarisations spontanée et piézoélectrique peuvent être dans des sens opposés (cas *a*) InAs/InP) où le premier matériau est en compression sur le deuxième. Les deux polarisations peuvent également être de même sens (cas *b*) et sans compression.

La première configuration est donc favorable pour les applications optoélectroni-

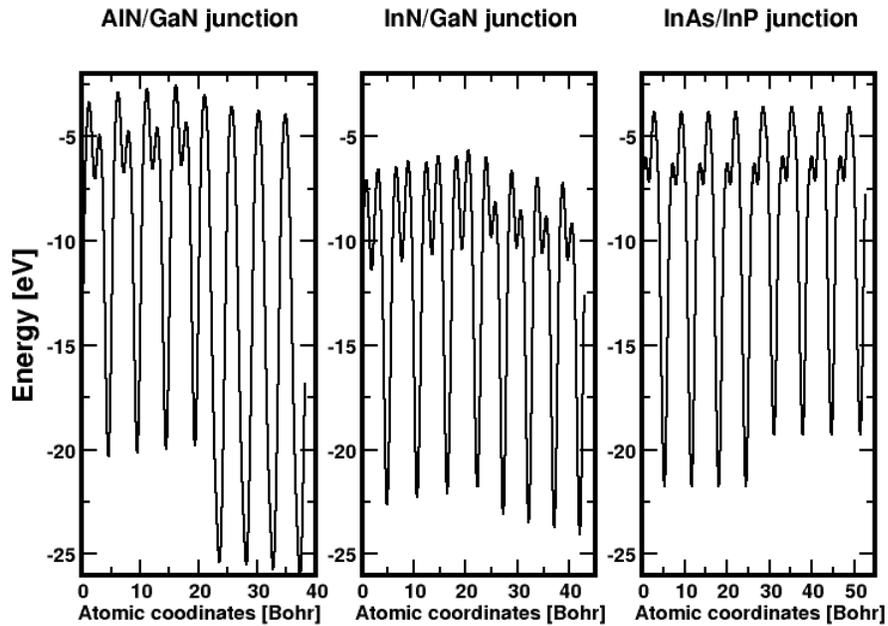
ques car on n'a pas de charges d'interface et, par conséquent, pas de champ électrique créé.



**Figure 3.10.** Direction de la polarisation spontanée et piézoélectrique dans deux hétérojonctions InAs/InP et AlN/GaN pour deux états de contrainte différent.

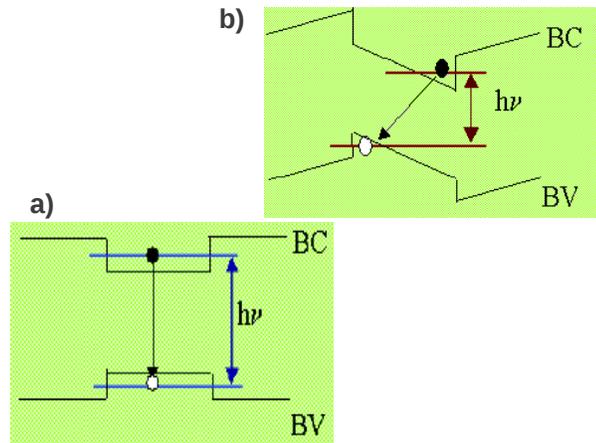
J'ai pu vérifier par mes calculs l'absence de champ électrique pour InAs/InP et sa présence pour InN/GaN et AlN/GaN. Ceci est présenté sur la figure 3.11.

La présence de champ électrique se manifeste par la décroissance linéaire de l'amplitude du champ moyen calculé le long des plans atomiques. Pour le cas d'InAs/InP, l'amplitude est constante ce qui prouve l'absence de champ électrique mesurable pour ce type de configurations, et montre l'intérêt de ce système pour la nano-optique.



**Figure 3.11.** *Variation du potentiel moyen dans le cas de trois hétérojonctions.*

On peut constater sur le schéma de la figure 3.12 qu'en l'absence de polarisation (figure *a*) les bandes sont plates. En présence de plans de charge aux interfaces (figure *a*), on observe une courbure des bandes qui a deux conséquences majeures : la diminution de l'énergie de transition et une séparation spatiale des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence. Cette séparation spatiale diminue l'efficacité de recombinaison radiative et est donc préjudiciable aux rendements des dispositifs optoélectroniques.



**Figure 3.12.** Structure de bande d'un puit quantique; (a) : en l'absence de polarisation ; (b) : en présence de polarisation.

### Conclusion du chapitre

Différentes approches peuvent être adoptées pour calculer les discontinuités de bandes entre deux semiconducteurs. La description la plus réaliste est celle proposée par Van de Walle puisqu'elle traite l'hétérojonction dans son intégralité, à travers le calcul d'un profil de potentiel moyen servant de référence pour comparer directement les structures de bandes. Grâce à cette approche, j'ai pu déterminer les *VBO* et *CBO* pour le système InAs/InP en fonction de la phase et la direction de croissance. Ces paramètres ne sont pas connus expérimentalement en phase wurtzite, d'où l'importance d'un tel calcul.

Le calcul du champ moyen m'a permis de montrer une caractéristique importante de ce type de système: absence de champ électrique mesurable en phase wurtzite connue par l'existence d'une polarisation spontanée et une polarisation piézoélectrique, ces polarisations se compensent dans le cas d'InAs et InP et donnent donc une polarisation totale très faible.

## CONCLUSION

---

Les nanofils des semiconducteurs III-V adoptent souvent la structure cristalline hexagonale wurtzite bien que la structure standard de ces matériaux soit cubique sphalerite. Ceci explique la richesse de la littérature en études de la phase cubique alors que, pour les matériaux wurtzite, plusieurs questions étaient restées en suspens dans la communauté des semiconducteurs, telles que les paramètres de bandes gouvernant les contraintes, les effets piézoélectriques et les offsets.

L'originalité de mon travail a été de proposer une première modélisation de ces matériaux. Grâce au formalisme de la DFT et en utilisant les codes se basant sur cette théorie, j'ai pu calculer, en première partie, les différents paramètres de bandes permettant de modéliser de manière quantitative les nanofils InAs/InP dans les deux phases cubique et hexagonale.

En deuxième partie, j'ai déterminé les offsets électroniques pour le système InAs/InP exclusivement étudié dans le cadre de cette thèse. L'importance de ce travail réside dans le fait qu'on ne dispose d'aucun résultat expérimental pour la phase wurtzite. J'ai pu fournir une première étude et montrer les différences par rapport au cas cubique. J'ai enfin étudié les effets de polarisation spontanée et piézoélectrique pour le système InAs/InP wurtzite. Elles sont trouvées se compenser ce qui explique l'absence de champ électrique dans ces structures quantiques.

Ce travail prospectif met ainsi en lumière les différents aspects des matériaux semiconducteurs wurtzite et hétérostructures. Il permettra sans aucun doute des modélisations prédictives des propriétés optiques et de transport des fils InAs/InP au moyen de méthodologies semi-empiriques et des paramètres structuraux et électroniques ici étudiés.

## RÉFÉRENCES

---

- [1] Y. Cui et C. Lieber, “Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks,” *Science*, vol. 291, no. 891, 2001.
- [2] Y. H. et al, “Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks,” *Nature*, vol. 299, no. 1874, 2001.
- [3] M. G. et al, “Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics,” *Nature*, vol. 415, no. 617, 2002.
- [4] P. Hohenberg et W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, 1964.
- [5] H. Müller, R. Trommer, M. Cardona, et P. Vogl, “Pressure dependence of the direct absorption edge of  $\text{InP}$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 21, pp. 4879–4883, 1980.
- [6] G. Kresse et J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for  $\text{ab initio}$  total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 11169–11186, 1996.
- [7] D. R. Hartree, *The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field*. Cambridge: Proc. Cambridge Phil. Soc., 1928.
- [8] D. R. Hartree, *The Calculation of Atomic Structures*. Cambridge: John Wiley and Sons., 1957.
- [9] G. Bastard, *Wave Mechanics Applied to Semiconductors Heterostructures*. Paris, 1988.

- [10] J.-M. Jancu, R. Scholz, F. Beltram, et F. Bassani, “Empirical spd\* tight-binding calculation for cubic semiconductors: General method and material parameters,” *Phys. Rev. B*, vol. 57, pp. 6493–6507, Mar 1998.
- [11] M. L. Cohen et J. R. Chelikowsky, *Electronic Structure and Optical Properties of Solids*. New York, 1988.
- [12] K. A. Mader et A. Zunger, “Empirical atomic pseudopotentials for alas/gaas superlattices, alloys, and nanostructures,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 17393–17405, Dec 1994.
- [13] C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, et A. Zunger, “Zinc-blende–wurtzite polytypism in semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, pp. 10086–10097, Oct 1992.
- [14] M. Born et R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln,” *Annalen der Physik*, vol. 84, no. 457, p. 457–484, 1927.
- [15] J. C. Slater et G. F. Koster, “Simplified lcao method for the periodic potential problem,” *Phys. Rev.*, vol. 94, pp. 1498–1524, Jun 1954.
- [16] R. B. Chamekh, *Fonctions d’onde locales dans le formalisme des liaisons fortes*. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Dec 2012.
- [17] L. Thomas, “The calculation of atomic fields,” *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, vol. 23, p. 542, 1927.
- [18] M. Levy, “Electron densities in search of hamiltonians,” *Physical Review A*, vol. 26, no. 3, 1982.
- [19] E. Lieb, “Density functionals for coulmb systems,” *International J. of Quantum Chemistry*, vol. 24, p. 243, 1983.

- [20] W. Kohn et L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical Review A*, vol. 140, no. 4, p. 22, 1965.
- [21] W. Kohn, “Multiresolution stereo-a bayesian approach,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 71, no. 2, p. 305, 1999.
- [22] N. Mermin, “Thermal properties of the inhomogeneous electron gas,” *Physical Review A*, 1965.
- [23] E. Runge et E. K. U. Gross, “Density-functional theory for time-dependent systems,” *Physical Review Letters*, vol. 52, no. 12, 1984.
- [24] G. Bachelet et N. Christensen, “Relativistic and core-relaxation effects on the energy bands of gallium arsenide and germanium,” *Physical Review B*, vol. 31, no. 2, 1985.
- [25] L. J. Sham et M. Schlüter, “Density-functional theory of the energy gap,” *Physical Review Letters*, vol. 51, no. 20, 1983.
- [26] J. Perdew et M. Levy, “Physical content of the exact kohn-sham orbital energies : Band gaps and derivative discontinuities,” *Physical Review Letters*, vol. 51, no. 20, 1983.
- [27] W. G. Aulber, L. Jonsson, et J. W. Wilkins, “Quasiparticle calculations in solids,” *Physical Review A*, vol. 30, no. 5, 1984.
- [28] M. Levy, J. Perdew, et V. Sahni, “Exact differential equation for the density and ionization energy of a many-particle system,” *Solid State Physics*, vol. 554, pp. 1–218, 2000.
- [29] D. M. Ceperley et B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Physical Review Letters*, vol. 45, no. 7, 1980.

- [30] G. Ortiz et P. Ballone, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems.,” *Physical Review B*, vol. 50, no. 3, 1994.
- [31] J. P. Perdew et A. Zunger, “Correlation energy, structure factor, radial distribution function, and momentum distribution of the spin-polarized uniform electron gas.,” *Physical Review B*, vol. 23, no. 10, 1981.
- [32] R. O. Jones et O. Gunnarsson, “The density functional formalism, its applications and prospects,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 61, no. 3, 1989.
- [33] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, et R. Car, “Generalized gradient approximations to density-functional theory : A comparative study for atoms and solids,” *Physical Review B*, vol. 53, no. 3, 1996.
- [34] J. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 7, 1997.
- [35] N.-W. A. et N.D Mermin, *Physique des solides*. Universitaire, 2003.
- [36] M. C. Payne, M. P. Teter, et J. D. Joannopoulos, “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 64, no. 4, 1992.
- [37] A. Zunger, J. Ihm, et M. L. Cohen, “Momentum-space formalism for the total energy of solids,” *Journal of Physics C*, vol. 12, no. 21, 1979.
- [38] H. M. et J.D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Physical Review B*, vol. 13, no. 12, 1976.

- [39] E. Antoncik, “Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 10, pp. 314–320, 1959.
- [40] J. C. Phillips et L. Kleinman, “New method for calculating wave functions in crystals and molecules,” *Phys. Rev.*, vol. 116, pp. 287–294, 1959.
- [41] D. R. Hamann, M. Schlüter, et C. Chiang, “Norm-conserving pseudopotentials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, pp. 1494–1497, 1979.
- [42] N. Troullier et J. L. Martins, “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, pp. 1993–2006, 1991.
- [43] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 7892–7895, 1990.
- [44] M. T. Yin et M. L. Cohen, “Theory of *ab initio* pseudopotential calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 25, pp. 7403–7412, 1982.
- [45] D. M. Ceperley et B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp. 566–569, 1980.
- [46] J. P. Perdew et A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 23, pp. 5048–5079, 1981.
- [47] G. Kresse et D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 1758–1775, 1999.
- [48] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188–5192, 1976.

- [49] E. Davidson, “The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices,” *J. Comp. Phys.*, vol. 17, 1975.
- [50] R. P. Feynman, “Forces in molecules,” *Phys. Rev.*, vol. 56, pp. 340–343, 1939.
- [51] P. Pulay, “Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration,” *Chemical Physics Letters*, vol. 73, no. 2, pp. 393 – 398, 1980.
- [52] W. Press, B. Flannery, S. Teukolsky, et W. Vetterling, *Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing (Fortran Version)*. Cambridge University Press, 1989.
- [53] S. L. Chuang, *Physics of Optoelectronics Devices*. New York, 1995.
- [54] J.-C. Harmand, F. Glas, et G. Patriarche, “Growth kinetics of a single nanowire,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 235436, Jun 2010.
- [55] F. Glas, M. Ramdani, G. Patriarche, et J. Harmand, “Predictive modeling of self-catalyzed iii-v nanowire growth,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 195304, Nov 2013.
- [56] J.-M. Jancu, K. Gauthron, L. Largeau, G. Patriarche, J.-C. Harmand, et P. Voisin, “Type ii heterostructures formed by zinc-blende inclusions in inp and gaas wurtzite nanowires,” *Appl. Phys. Lett*, vol. 97, p. 041910, Jul 2010.
- [57] S. Ren, N. Zhao, S. C. Crawford, M. Tambe, V. Bulovic, et G. S., “Hetero-junction photovoltaics using gaas nanowires and conjugated polymers,” *Nano Letters*, vol. 11, p. 408, 2011.
- [58] J. L. Birman, “Simplified lcao method for zincblende, wurtzite, and mixed crystal structures,” *Phys. Rev.*, vol. 115, pp. 1493–1505, Sep 1959.

- [59] M. Krijn, "Heterojunction band offsets and effective masses in iii-v quaternary alloys," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 6, pp. 27–31, 1991.
- [60] E. O. Kane, "Band structure of indium antimonide," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 1, no. 249, 1957.
- [61] G. L. B. et E. G. Pikus, *Symmetry and Strain-induced effects in semiconductor*. New York, 1974.
- [62] A. Becke, "Density functional calculations of molecular bond energies," *J. Chem. Phys.*, vol. 84, no. 8, pp. 4524–4529, 1986.
- [63] J. P. Perdew, "Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, pp. 1665–1668, 1985.
- [64] S. L. Chuang et C. S. Chang, "kp method for strained wurtzite semiconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 2491–2504, Jul 1996.
- [65] H. Y. Peng, M. D. McCluskey, Y. M. Gupta, M. Kneissl, et N. M. Johnson, "Shock-induced band-gap shift in gan: Anisotropy of the deformation potentials," *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 115207, Mar 2005.
- [66] C. G. Van de Walle, "Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory," *Phys. Rev. B*, vol. 39, pp. 1871–1883, Jan 1989.
- [67] E. T. Yu, M. C. Phillips, J. O. McCaldin, et T. C. McGill, "Measurement of the cdse/znte valence band offset by x-ray photoelectron spectroscopy," *Journal of Vacuum Science Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 9, no. 4, pp. 2233–2237, 1991.

- [68] D. Biswas, N. Debbar, P. Bhattacharya, M. Razeghi, M. Defour, et F. Omnes, “Conduction- and valence-band offsets in  $\text{GaAs}/\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$  single quantum wells grown by metalorganic chemical vapor deposition,” *Applied Physics Letters*, vol. 56, p. 833, 1990.
- [69] D. V. Lang, M. B. Panish, F. Capasso, J. Allam, A. M. Hamm, R. A. and Sergeant, et W. T. Tsang, “Measurement of heterojunction band offsets by admittance spectroscopy :  $\text{InP}/\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ ,” *Applied Physics Letters*, vol. 50, p. 736, 1987.
- [70] C. G. V. de Walle et J. Neugebauer, “Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions,” *Nature*, vol. 423, pp. 626–628, 2003.
- [71] S.-H. Wei et A. Zunger, “Calculated natural band offsets of all ii–vi and iii–v semiconductors : Chemical trends and the role of cation d orbitals,” *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 16, pp. 2011–2013, 1998.
- [72] D. Mourad, J.-P. Richters, L. Gérard, R. André, J. Bleuse, et H. Mariette, “Determination of valence-band offset at cubic  $\text{CdSe}/\text{ZnTe}$  type-ii heterojunctions: A combined experimental and theoretical approach,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 195308, Nov 2012.
- [73] M. Yang et B. Bennett, “ $\text{InAs}/\text{GaSb}$  infrared photovoltaic detector at 77 k,” *Electronics Letters*, vol. 30, no. 20, pp. 1710–1711, 1994.
- [74] R. Anderson, “Experiments on  $\text{Ge-GaAs}$  heterojunctions,” *Solid State Electron*, vol. 5, no. 5, pp. 341–351, 1962.
- [75] W. A. Harrison, “Elementary theory of heterojunctions,” *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 14, pp. 1016–1021, Jul 1977.

- [76] W. A. Harrison, "Theory of band line-ups," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 3, pp. 1231–1238, Mar 1985.
- [77] W. R. Frensley et H. Kroemer, "Theory of the energy-band lineup at an abrupt semiconductor heterojunction," *Phys. Rev. B*, vol. 16, pp. 2642–2652, Sep 1977.
- [78] Y.-C. Ruan et W. Y. Ching, "An effective dipole model for predicting band offsets in semiconductor heterojunctions," *Applied Physics Letters*, vol. 60, no. 11, pp. 4035–4039, 1986.
- [79] C. G. Van de Walle et R. M. Martin, "Theoretical calculations of heterojunction discontinuities in the si/ge system," *Phys. Rev. B*, vol. 34, pp. 5621–5634, Oct 1986.
- [80] J. Tersoff, "Theory of semiconductor heterojunctions: The role of quantum dipoles," *Phys. Rev. B*, vol. 30, pp. 4874–4877, Oct 1984.
- [81] J. Tersoff, "Band lineups at ii-vi heterojunctions: Failure of the common-anion rule," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, pp. 2755–2758, Jun 1986.
- [82] H. Kroemer, "Determination of heterojunction band offsets by capacitance voltage through nonabrupt isotype heterojunctions," *Applied Physics Letters*, vol. 46, no. 5, pp. 503–505, 1985.
- [83] Y.-C. Ruan et W. Y. Ching, "An effective dipole theory for predicting band lineups in semiconductor heterojunctions," *Applied Physics Letters*, vol. 62, no. 7, pp. 2885–2897, 1987.
- [84] Y. Guldner, G. Bastard, J. P. Vieren, M. Voos, J. P. Faurie, et A. Million, "Magneto-optical investigations of a novel superlattice: Hg<sub>2</sub>Te-cdTe," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 51, pp. 907–910, Sep 1983.

- [85] S. Sayan, T. Emge, E. Garfunkel, X. Zhao, L. Wielunski, R. Bartynski, D. Vanderbilt, J. Suehle, S. Suzer, et M. Banaszak-Holl, “Band alignment issues related to hfo<sub>2</sub>/sio<sub>2</sub>/p-si gate stacks,” *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 12, pp. 7485–7491, 2004.
- [86] A. D. Katnani et G. Margaritondo, “Microscopic study of semiconductor heterojunctions: Photoemission measurement of the valance-band discontinuity and of the potential barriers,” *Phys. Rev. B*, vol. 28, pp. 1944–1956, Aug 1983.
- [87] S. Picozzi, A. Continenza, et A. J. Freeman, “Influence of growth direction and strain conditions on the band lineup at gasb/insb and inas/insb interfaces,” *Phys. Rev. B*, vol. 53, pp. 10852–10857, Apr 1996.
- [88] A. Muoz, J. Sánchez-Dehesa, et F. Flores, “Heterojunction valence-band-discontinuity dependence on face orientation,” *Phys. Rev. B*, vol. 35, pp. 6468–6470, Apr 1987.
- [89] S.-H. Wei et A. Zunger, “Role of *d* orbitals in valence-band offsets of common-anion semiconductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 59, pp. 144–147, Jul 1987.
- [90] S. P. Kowalczyk, J. T. Cheung, E. A. Kraut, et R. W. Grant, “Cdte-hgte (111) heterojunction valence-band discontinuity: A common-anion-rule contradiction,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, pp. 1605–1608, Apr 1986.
- [91] P.-Y. Prodhomme, F. Fontaine-Vive, A. Van Der Geest, P. Blaise, et J. Even, “*Ab initio* calculation of effective work functions for a tin/hfo<sub>2</sub>/sio<sub>2</sub>/si transistor stack,” *Applied Physics Letters*, vol. 99, pp. 022101–022103, 2011.
- [92] C. G. Van de Walle et R. M. Martin, “Theoretical study of band offsets at semiconductor interfaces,” *Phys. Rev. B*, vol. 35, pp. 8154–8165, May 1987.

- [93] S.-h. Ke, R.-z. Wang, et M.-c. Huang, “Valence-band offsets and band tailoring in compound strained-layer superlattices,” *Phys. Rev. B*, vol. 49, pp. 10495–10501, Apr 1994.
- [94] Y.-H. Li, A. Walsh, S. Chen, W.-J. Yin, J.-H. Yang, J. Li, J. L. F. Da Silva, X. G. Gong, et S.-H. Wei, “Revised ab initio natural band offsets of all group iv, ii-vi, and iii-v semiconductors,” *Journal of Applied Physics*, vol. 94, pp. 212109–212111, 2009.
- [95] K. Shim et H. Rabitz, “theoretical valence band offsets of semiconductor heterojunctions,” *Journal of Applied Physics*, vol. 80, pp. 4543–4546, 2002.
- [96] J. R. Waldrop, R. Wo Grant, et E. A. Kraut, “Measurement of gaas/inp and inas/inp heterojunction band offsets by x-ray photoemission spectroscopy,” *Applied Physics Letters*, vol. 54, no. 19, pp. 1878–1880, 1989.
- [97] S. B. Zhang, M. L. Cohen, S. G. Louie, D. Tomanek, et M. S. Hybertsen, “Quasiparticle band offset at the (001) interface and band gaps in ultrathin superlattices of gaas-alas heterojunctions,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 10058–10067, May 1990.
- [98] R. Shaltaf, G.-M. Rignanese, X. Gonze, F. Giustino, et A. Pasquarello, “Band offsets at the si/sio<sub>2</sub> interface from many-body perturbation theory,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 186401, May 2008.
- [99] X. Jiang, Q. Xiong, S. Nam, F. Qian, Y. Li, et C. M. Lieber, “Inas/inp radial nanowire heterostructures as high electron mobility devices,” *Nano letters*, vol. 7, no. 10, pp. 3214–3218, 2007.
- [100] A. D. Bykhovski, V. V. Kaminski, M. S. Shur, Q. C. Chen, et M. A. Khan,

“Pyroelectricity in gallium nitride thin films,” *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 21, p. 3254, 1996.

- [101] O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger, et J. Hilsenbeck, “Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in n- and ga-face algan/gan heterostructures,” *J. Appl. Phys*, vol. 85, no. 6, pp. 3222–3233, 1999.

## AVIS DU JURY SUR LA REPRODUCTION DE LA THESE SOUTENUE

**Titre de la thèse:**

Étude des propriétés structurales et électroniques des nanofils semi-conducteurs III-V

**Nom Prénom de l'auteur : HAJLAOUI CHAHIRA**

**Membres du jury :**

- Madame JAZIRI Siham
- Monsieur DUPERTUIS Marc-André
- Monsieur BEN CHEIKH LARBI Fadhel
- Monsieur JANCU Jean-Marc
- Monsieur MEJATTY Mohammed
- Monsieur LOUALICHE SLIMANE

*S. JAZIRI*  
*M. Dupertuis*  
*B. Larbi*  
*J. Jancu*  
*M. Mejjaty*  
*Loualiche*

Président du jury : *Mohamed MEJATTY*

Date de la soutenance : 05 Juin 2014

Reproduction de la these soutenue

- > Thèse pouvant être reproduite en l'état
- Thèse pouvant être reproduite après corrections suggérées

Fait à Rennes, le 05 Juin 2014

Signature du président de jury

*Mohamed MEJATTY*  
*M. Mejjaty*

Le Directeur,

*M'hamed DRISSI*  


## Résumé

Les nanofils semiconducteurs suscitent un vif intérêt tant pour leurs propriétés fondamentales originales que pour leurs applications potentielles en opto- et nano-électronique. La physique des nanofils et en particulier des matériaux à la base est difficile à caractériser.

Dans ce contexte, la simulation numérique peut apporter des réponses quantitatives aux problèmes posés par ces objets et aider à explorer leur potentiel. En particulier, leur cristallisation se fait dans une phase hexagonale wurtzite mais avec des fautes d'empilement qui donnent lieu à des insertions de séquence cubique. La structure cubique blende de zinc a été largement étudiée, les différents aspects physiques des semiconducteurs l'adoptant sont bien illustrés dans la littérature. Par contre, ils sont mal compris en phase wurtzite. C'est pourquoi, l'étude des propriétés structurales et électroniques des cristaux III-V et hétérostructures wurtzite a fait l'objet du présent travail. En particulier, je me suis intéressée à déterminer les paramètres structuraux et électroniques d' InAs et InP.

Pour aborder ces problématiques il convient de trouver une méthode théorique adaptée. Dans ce contexte, les modélisations ab initio permettent d'explorer les propriétés globales sans une connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Elles reposent sur la résolution variationnelle de l'équation de Schrödinger qui est lourde d'un point de vue computationnel. Il existe donc toute une hiérarchie de modèles plus ou moins sophistiqués qui approchent plus ou moins la solution exacte du problème.

Dans le cadre de ce travail, j'ai utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité qui reproduit les résultats expérimentaux de structures mais peine à évaluer les niveaux énergétiques vides. Cette difficulté est due à la définition des effets à N corps et notamment aux effets de corrélation entre les électrons. L'erreur dans l'évaluation des énergies est corrigée grâce à la correction apportée par l'approximation GW ou les fonctionnelles hybrides. Ainsi, j'ai pu obtenir des structures électroniques correctes et exploitables afin de déterminer les potentiels de déformation.

Il est notamment possible de faire varier la composition des nanofils de long de leur axe de croissance afin d'y introduire des jonctions p-n, des boîtes quantiques ou des barrières tunnel. Ces hétérostructures offrent de multiples opportunités : la faisabilité de transistors, de diodes à effet tunnel résonant ou de dispositifs à un électron basés sur les nanofils de silicium ou de III-V a ainsi déjà été démontrée. Ces matériaux permettent de réaliser des hétérostructures inédites car ils peuvent s'accommoder de forts désaccords de maille en déformant leur surface. La relaxation des contraintes structurales a toutefois un impact important sur leurs propriétés électroniques et optiques. Un des paramètres importants pour bien comprendre le comportement de ces structures quantiques est l'offset électronique ou la discontinuité énergétique. Il a été calculé pour le système InAs/InP et confronté à des études expérimentales suivant les directions de croissance.

## Abstract

Semiconductor nanowires are attracting much attention both for their original properties and their potential applications in opto- and nano-electronics. The physics of nanowires and in particular materials at the base is poorly understood and difficult to characterize.

In this context, the numerical simulation can provide quantitative answers to the problems posed by these objects and help to explore their potential. In particular, their crystallization is in a wurtzite (WZ) hexagonal phase but with stacking faults that result in insertions of cubic sequences. The zinc blende structure has been widely studied; the various structural, electronic and optical properties of semiconductor materials adopting this structure are well illustrated and discussed in the literature. On the other side, these properties are poorly understood for WZ.

Study of WZ III-V materials and related heterostructures is the subject of this work. In particular, I have simulated the structural and electronic properties of relaxed InAs and InP and under strain condition. ab initio modeling or first principle may explore structural, electronic and dynamics of matter without any experimental prior knowledge. Here, DFT calculations are performed to model the structural and electronic properties of WZ InAs and InP. The error in the evaluation of conduction energy states has been circumvented with the use of GW approximation and hybrid functionals. Finally, I have studied band offset alignment and polarizations effects in InAs/InP WZ system.