

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem

Faculté des Sciences Exactes et Informatique

Domaine : Sciences de la Matière

Département de Physique

Projet de fin d'études

Pour l'obtention du Diplôme de Master en Physique

Option : Modélisation et caractérisation des matériaux

Présenté Par :

MEZILET Imane

Thème :

Stabilité des phases à haute pression des composés

AiAs et GaAs : utilisation du code PWscf

Encadrée par : M^{me} Y. BENCHERIF

Soutenu le 02 juillet 2013

Devant le jury composé de :

M^r K. SENOUCI, Professeur

M^r T. BELAROUSSI, Maître de conférences

Année universitaire : 2012-2013

Dédicace

Tout d'abord je remercie **Dieu** le tout puissant qui m'a donné le courage, la patience, et la persévérance pour atteindre mes objectifs.

A cette occasion, je dédie ce travail

- A mon père Ahmed qui m'a encouragé et soutenu tout au long de l'élaboration de ce travail.
- A ma mère : la meilleur de toutes les mamans, qui est pour moi une source de tendresse, et un exemple remarquable de sacrifices et de courage.
- A mes sœurs : Oum Kelthoum et ma princesse Chaimaa.
- A mon oiselet Mohamed Mounir.
- Et à tous les membres de ma grande famille.
- Ce travail est aussi dédie à mes amies.
- A mon camarade Mokhtar et à sa famille.
- A toute la famille Mezilet et Nader.

Remerciement

Tout d'abord, je remercie Dieu le tout puissant pour les biens, la foi et le courage qu'il m'a donné, afin de parvenir à la finalisation de ce modeste travail.

Je remercie très sincèrement mon encadreur M^{me} BENCHERIF. Qu'elle trouve ici ma plus grande gratitude et mon profond respect.

Je tiens à remercier Mr BOUKRA de m'avoir initié au code de calcul (PWscf) ainsi que pour ces orientations objectives et ces conseils constructifs.

Je remercie monsieur SENOUCI, professeur au département de Physique et monsieur BELAROUSSI, Maîtres de conférences d'avoir accepté de juger ce modeste travail.

Sommaire

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : Les structures utilisées.	
I.1. Structure Zinc blende	4
I.2 Structure de Chlore de Césium (CsCl)	5
I.3 Structure Cmc ₂ m	6
I.4 Structure NiAs.....	7
CHAPITRE II : Propriétés structurales des différentes phases des matériaux AlAs et GaAs.	
II.1 Introduction.....	9
II.2 Détails de calcul.....	9
II.3 Exemple de fichier input.....	10
II.3.1 Procédure d'autocohérence du calcul du potentiel	11
II.4 Etude structurale	13
CHAPITRE III : Les phases à haute pression des composés AlAs et GaAs.	
III.1 Introduction.....	17
III.2 Transitions de phase.....	17
III. 3. Vibrations du réseau cristallin : Phonons	21
III. 3.1. Mise en équation du problème	22
III. 3.2 Dispersion des phonons.....	23
III. 3.3. Nombre de modes.....	24
III. 3.4. Généralisation à un cristal 3D.....	25
III. 4 Spectres de dispersion des phonons de la phase Zinc blende du composé GaAs.....	26
III. 5 Spectres de dispersion des phonons de la phase CsCl des composés AlAs et GaAs.....	28
Conclusion	31
Références bibliographiques	31

INTRODUCTION

Des simulations numériques ont permis le calcul d'un grand nombre de propriétés structurales et électroniques des matériaux solides en utilisant des méthodes de premiers principes (ab-initio). Il est maintenant possible d'expliquer et prévoir les propriétés des matériaux dans des conditions qui sont inaccessibles expérimentalement [1]. Le comportement de la structure des composés binaires sous pression hydrostatique a été une part importante dans la recherche en physique de la matière condensée au cours de la dernière décennie. N. E. Christensen et al. [2] ont fourni un exemple de composés semi-conducteurs III-V dont les propriétés structurales, optiques et électroniques à haute pression ont été largement étudiées.

Le GaAs est un matériau semi-conducteur III-V cristallisant dans la structure zinc blende, c'est un semi-conducteur à gap direct, utilisé dans la fabrication des diodes électroluminescente et des lasers à semi-conducteurs. Les transitions de phase structurelle dans GaAs ont été un domaine d'étude pendant plusieurs années. Il ya eu quelques désaccords entre l'expérimental et la théorie sur la nature et la stabilité des phases à haute pression [3]. Il a été rapporté qu'en augmentant la pression sur le GaAs à température ambiante ($T=300\text{K}$) il transite de la phase zinc blende à la pression ambiante vers une phase orthorhombique à 17 GPa, et ensuite vers une seconde phase orthorhombique à 24 GPa [4]. Des études expérimentales ont montrés que les deux structures trouvées appartiennent au groupe spatial $Cmcm$ [5]. La diminution de la pression à 300K transforme la structure $Cmcm$ en une structure hexagonale appelée cinnabar avant de se transformer de nouveau en une structure zinc blende [6].

L'AlAs est l'un des matériaux semi-conducteurs III-V prometteurs, il présente d'excellentes propriétés physiques qui le rendent attractif pour l'application en tant que dispositif électronique. L'intérêt technologique a été stimulé ces dernières années par son utilisation potentielle dans la formation de structures multicouches épitaxiées avec GaAs, allant des transistors bipolaires à l'hétérojonction, dans la fabrication des lasers à semi-conducteurs et des transistors à haute mobilité électronique [7]. Le comportement à haute pression de l'AlAs a également suscité un grand intérêt théorique [8-12].

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous introduisons les différentes structures utilisées dans le calcul qui est basé sur le code PWscf (Plane-wave Self-consistent field) en utilisant la méthode des pseudopotentiels.

Dans le second, nous effectuons une étude structurale (pas du réseau, module de rigidité et sa dérivée) des composés binaires AlAs et GaAs à l'équilibre et sous l'effet d'une pression hydrostatique. Nous déterminons, à partir de la structure zinc blende, les nouvelles structures cristallographiques les plus probables.

Le troisième chapitre portera sur l'étude la stabilité des structures en mettant l'accent sur leur dépendance à la pression hydrostatique et la détermination des phases à haute pression (stabilité ou instabilité en utilisant le spectre de dispersion des phonons).

CHAPITRE I

Les structures utilisées

I.1 Structure Zinc blende :

C'est une structure cubique équivalente à celle du diamant avec deux atomes d'espèces différentes. Elle est constituée de deux maille cfc qui s'entre pénètrent avec deux atomes comme base structurale et ne représentant pas de paramètre interne.

Dans la structure illustrée dans la figure I.1 les ions S^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées d'arête a . Les ions Zn^{2+} occupent un site tétraédrique sur deux dans ce réseau c'est à dire les centres de la moitié des 8 petits cubes d'arête $a/2$ délimités par 4 anions S^{2-} les plus proches.

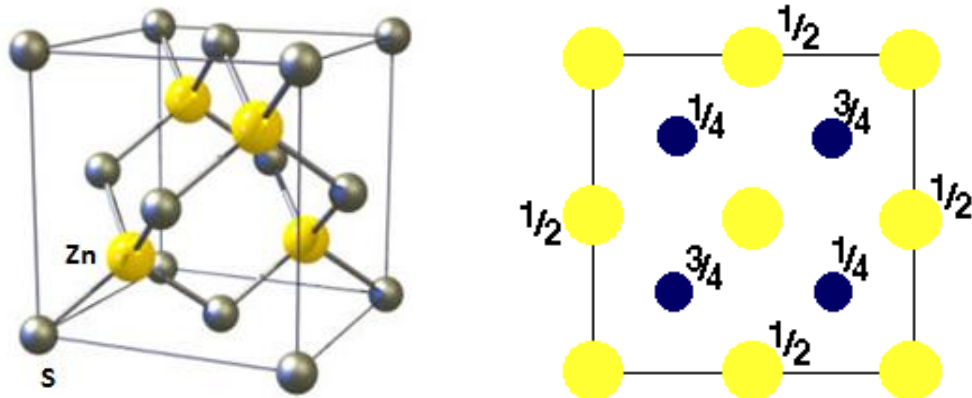


Figure I.1 : Structure Zinc blende

Les coordonnées des atomes de la maille sont :

Atome 1 : S (0, 0, 0)

Atome 2 : Zn $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$

Description de la structure

- Réseau: cfc
- Le volume de la maille est $\frac{a^3}{4}$

I.2 Structure de Chlore de Césium (CsCl):

C'est une structure cubique simple avec deux atomes dans la maille élémentaire de façon qu'un cube formé d'atomes d'une espèce renferme en son centre un atome de l'autre.

Dans cette structure (figure I.2), les anions Cl⁻ forment un réseau cubique simple (CS ou CP): ils occupent les sommets d'un cube d'arête a . Les cations Cs⁺ occupent le centre du cube.

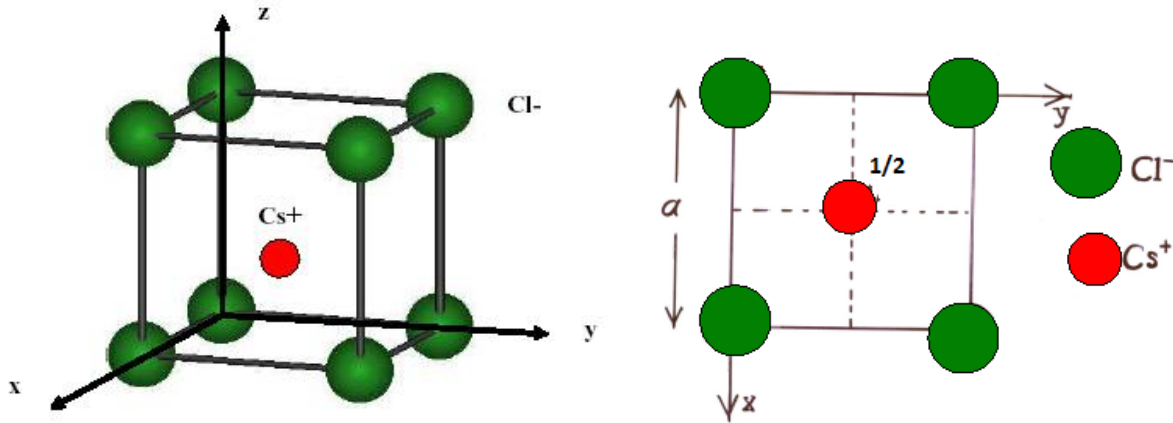


Figure I.2 : À gauche maille élémentaire de CsCl. A droite, projection de la maille CsCl sur le plan xy.

Les coordonnées des atomes de la maille sont :

Atome 1 : Cl (0, 0, 0)

Atome 2 : Cs $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$

Description de la structure

- Réseau: Cubique-P
- Le volume de la maille est a^3

I.3 Structure Cmc_m

C'est une structure orthorhombique, elle est une distorsion de la structure NaCl. On peut la générer en déplaçant alternativement les plans (010) dans la direction [001], elle est formée d'une maille unitaire qui contient 4 atomes, et se définit au moyen de 3 constantes de réseau a, b et c et leur paramètres internes u_1 et u_2 .

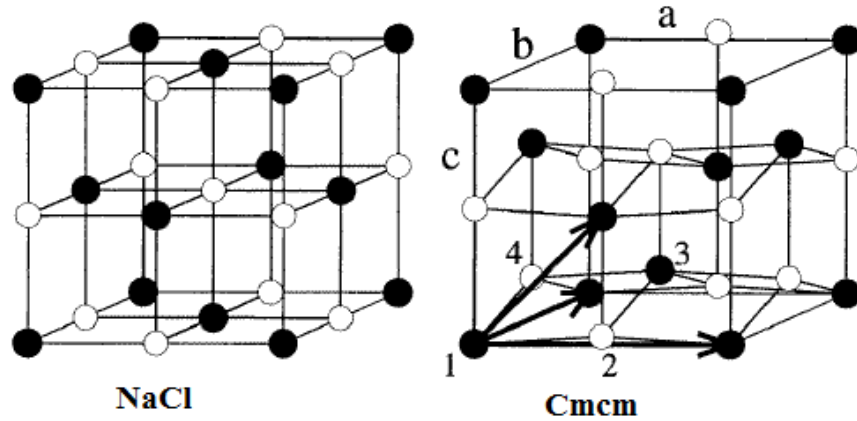


Figure 1.3 : Distorsion de la structure NaCl vers l'orthorhombique Cmc_m d'après Mujica et al. [13].

Les atomes sont situés en :

$$\text{Atome 1} \left(-\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}u_1 \right) \left(\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}u_2 \right)$$

$$\text{Atome 2} \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}u_1 \right) \left(-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}u_2 \right)$$

Le volume de la maille est $\frac{abc}{2}$

On remarque le glissement des plans (010) dans la direction [001], qui apparaît comme une distorsion en zigzag des atomes dans la direction [100]. La structure NaCl en est un cas particulier pour $a = b = c$ et $u_1 = u_2$.

I.4 Structure NiAs

La structure NiAs est une maille Hexagonale. Les atomes de Nickel forment un réseau hexagonal compact (HC) dont tous les sites octaédriques sont occupés par les atomes d'Arsenic.

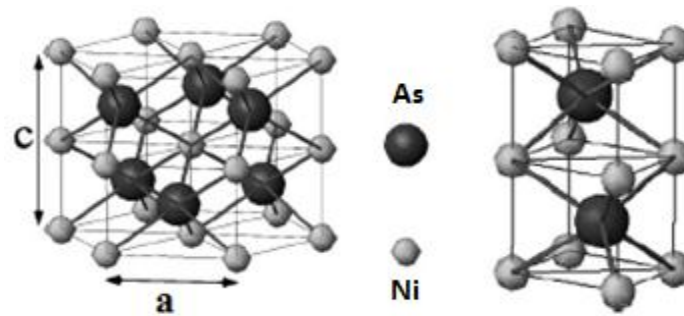


Figure I.4 : A gauche, structure de type NiAs, à droite la cellule primitive d'après Sanvito et al.[14]

S.

Les coordonnées des atomes de la maille sont :

$$\text{Atome 1 : As } \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4} \right) \quad \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4} \right)$$

$$\text{Atome 2 : Ni } \left(0, 0, \frac{1}{2} \right) \quad (0, 0, 0)$$

$$\text{Le volume de la maille est } a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2}$$

CHAPITRE II

*Propriétés structurales des différentes phases des
matériaux AlAs et GaAs*

II.1 Introduction

Les semi-conducteurs III-V formés à partir d'Al, Ga, ou In d'une part, et de P, As, ou Sb d'autre part ont tous une structure de type zinc blende [15]. Leur réseau cristallin peut se décomposer en deux sous réseaux cubiques à faces centrés interpénétrés, l'un étant constitué des atomes de l'élément III, l'autre des atomes de l'élément V.

On s'intéresse dans cette étude à deux composés binaires III-V, l'AlAs et le GaAs.

II.2 Détails de calcul

Notre étude ab-initio a été effectuée par la méthode dite des Pseudopotentiels [16] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [17, 18] implémentée dans le code de calcul PWscf (pour Plane-wave Self-consistent field) [19], en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof [20]. Nous avons débuté notre étude par l'optimisation des structures zinc blende, NiAs, CsCl et Cmc_m des composés binaires AlAs et GaAs dans le but de déterminer leurs propriétés structurales (pas du réseau, module de rigidité ainsi que sa dérivée première).

Les paramètres de réseau à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'équation de Murnaghan [21] donnée par :

$$E(V) = E_0 - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} + \frac{B_0 V}{B'_0} \left(\frac{(V_0 / V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right)$$

Et

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right]$$

Où V_0 est le volume à pression nulle, E_0 est l'énergie au volume V_0 de la maille élémentaire et B_0 est le module de compressibilité (ou rigidité) donné par :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

et B'_0 est la dérivée première du module de rigidité en fonction de la pression.

Le calcul scf (Self-consistent field) nécessite l'optimisation de l'énergie totale des composés étudiés, pour cela un fichier input est nécessaire. Nous avons pris comme seuil de convergence une valeur de 10^{-8} eV (voir

l'exemple du fichier input). La convergence d'une optimisation structurale est atteinte lorsque la différence des énergies totales des deux dernières étapes consécutives est inférieure au seuil de convergence. Une fois les paramètres structuraux calculés nous avons entamé le calcul de la stabilité des phases à haute pression.

II.3 Exemple de fichier input

```
&control
  calculation='scf'
  restart_mode='from_scratch',
  pseudo_dir='/mezilet/pseudo/gga/',
  outdir='/mezilet/tmp//'
  prefix='alas',
/
&system
 ibrav=2, celldm(1)=08.5, nat=2, ntyp=2,
ecutwfc =50.0
/
&electrons
  conv_thr = 1.0d-8
  mixing_beta = 0.7
/
ATOMIC_SPECIES
Al 26.981 al.UPF
As 74.921 as.UPF
ATOMIC_POSITIONS
Al 0.00 0.00 0.00
As 0.25 0.25 0.25
K_POINTS (automatic)
6 6 6 0 0 0
```

scf : Calcul scf (énergie de l'état fondamental)

restart_mode : Démarrer un nouveau calcul. Option 'restart' pour reprendre un calcul interrompu, par exemple par dépassement du temps de calcul alloués

pseudo_dir : Répertoire de stockage des pseudopotentiels.

outdir: Répertoire de stockage des données de calculs

Important: ce répertoire est à créer au lancement des calculs, sinon le programme s'arrêtera.

Ibrav : Réseau de bravais, 2 représente la structure zinc blende

Celldm : Paramètres de maille

nat: Nombre d'atomes

ntyp: Nombre d'espèces atomiques

ecutwfc: Energie de coupure

conv_thr: Précision de l'énergie totale

Atomic_species : Masses et pseudopotentiels (respecter l'ordre des espèces atomiques déclarées dans les positions atomiques)

Atomic_positions : Positions atomiques (coordonnées fractionnaires)

K_points : Grille de points k

II.3.1 Procédure d'autocohérence du calcul du potentiel

Le calcul d'un potentiel autocohérent, ou d'une densité électronique autocohérente, consiste en fait à résoudre les équations de Kohn et Sham de façon autocohérente.

La procédure habituelle est décrite sur le schéma de la figure II.1. Le point de départ du calcul est une structure cristalline, ou plus généralement des positions atomiques dans une cellule donnée.

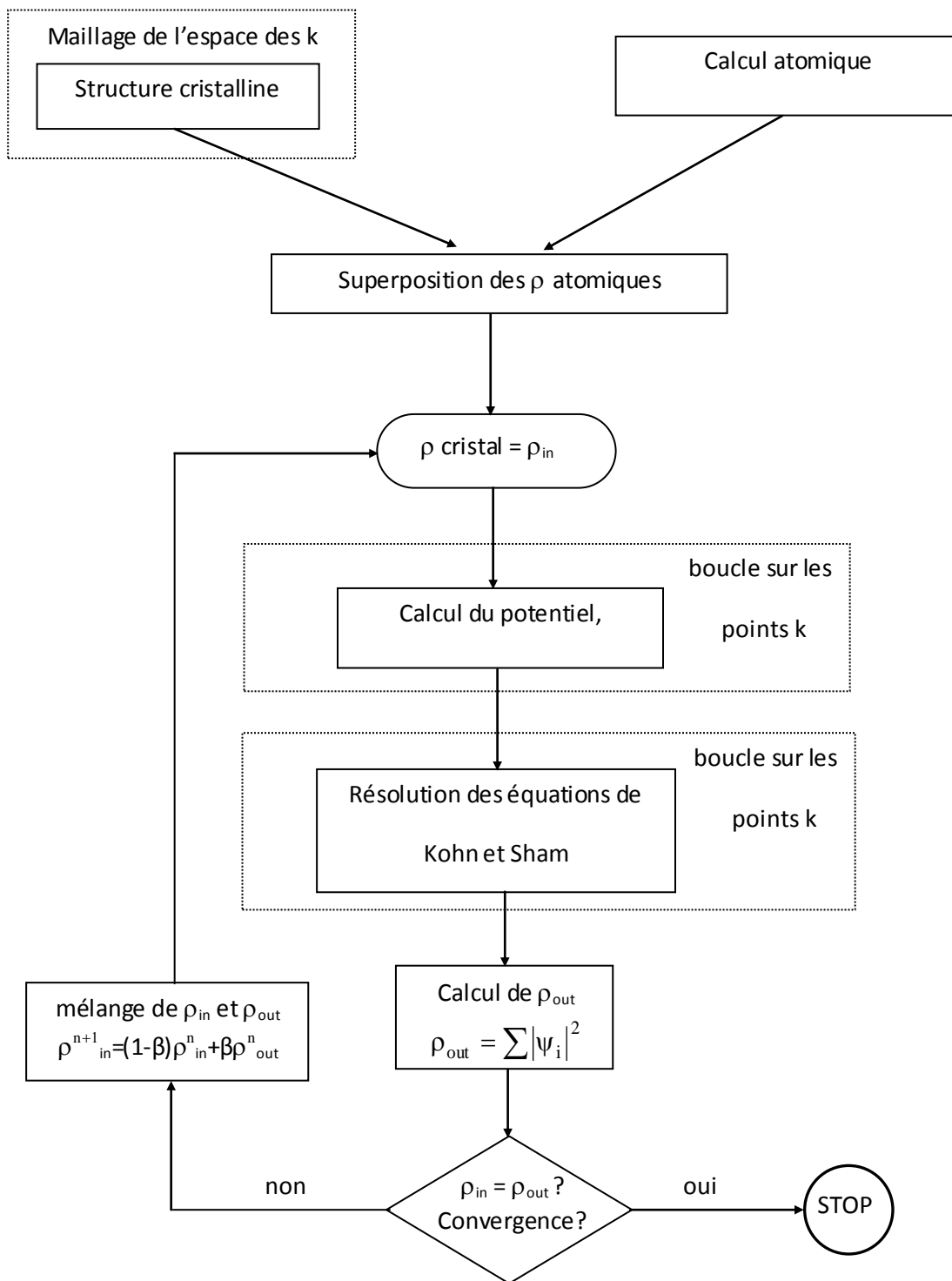


Figure II.1 : Schéma général de la procédure d'autocoherence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

II.4 Etude structurale

Les énergies totales en fonction du volume $E(V)$ des composés binaires AlAs, GaAs pour les différentes phases (zinc blende, NiAs, CsCl et Cmc) sont représentées sur les figures II.2 (a,b). On remarque que la phase zinc blende est la phase la plus stable pour les deux composés AlAs et GaAs. Dans le cas de l'AlAs les structures NiAs et CsCl représentent les phases à haute pression, celles du matériau GaAs se sont les structures orthorhombique Cmc et cubique CsCl. Les phases à hautes pression restent jusqu'à présent un sujet à débattre.

Les paramètres structuraux (pas du réseau, module de rigidité B et sa dérivée B') calculés pour les différentes phases (zinc blende, NiAs, CsCl et Cmc) sont donnés dans le tableau II.1. Les résultats obtenus dans le cadre de l'approximation GGA sont en bon accord avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques. On note que le module de rigidité du matériau AlAs est supérieur à celui du GaAs.

Matériau	Structure		V_0 (Å ³)	b/a (Å)	c/a (Å)	B_0 (GPa)	B_0'		
AlAs	Zinc blende	Présent calc	47.116			65.439	3.811		
		Exp.	45.330 ^[22]			74±4 ^[22]	5.0±1 ^[22]		
		Autres calc	45.019 ^[27] 44.659 ^[23]			75.2 ^[27] 76.66 ^[23]	4.39 ^[27] 3.808 ^[23]		
AlAs	NiAs	Présent calc	37.124		1.579	81.514	4.076		
		Exp.	37.654 ^[22]		1.597±0.008 ^[22]	73±7 ^[22]	4.6±0.7 ^[22]		
		Autres calc	35.496 ^[27] 35.253 ^[23]			93.3 ^[27] 91.987 ^[23]	4.58 ^[27] 4.203 ^[23]		
AlAs	CsCl	Présent calc	35.509			72.897	4.193		
		GaAs	Zinc blende	Présent calc	47.479			60.182	4.159
				Exp.	45.162 ^[24]			56.5 ^[24]	
Autres calc	47.279 ^[25] 41.821 ^[26]					59.96 ^[25] 76.61 ^[26]	4.41 ^[25]		
GaAs	Cmc	Présent calc	39.275	1.165	0.977	66.544	4.368		
		Exp.		1.061 ^[27]	0.969 ^[27]				
		Autres calc		1.059 ^[25]	0.958 ^[25]	76.82 ^[25]	3.87 ^[25]		
GaAs	CsCl	Présent calc	38.061			61.908	4.246		

Tableau II.1 : Paramètres structuraux des composés AlAs et GaAs.

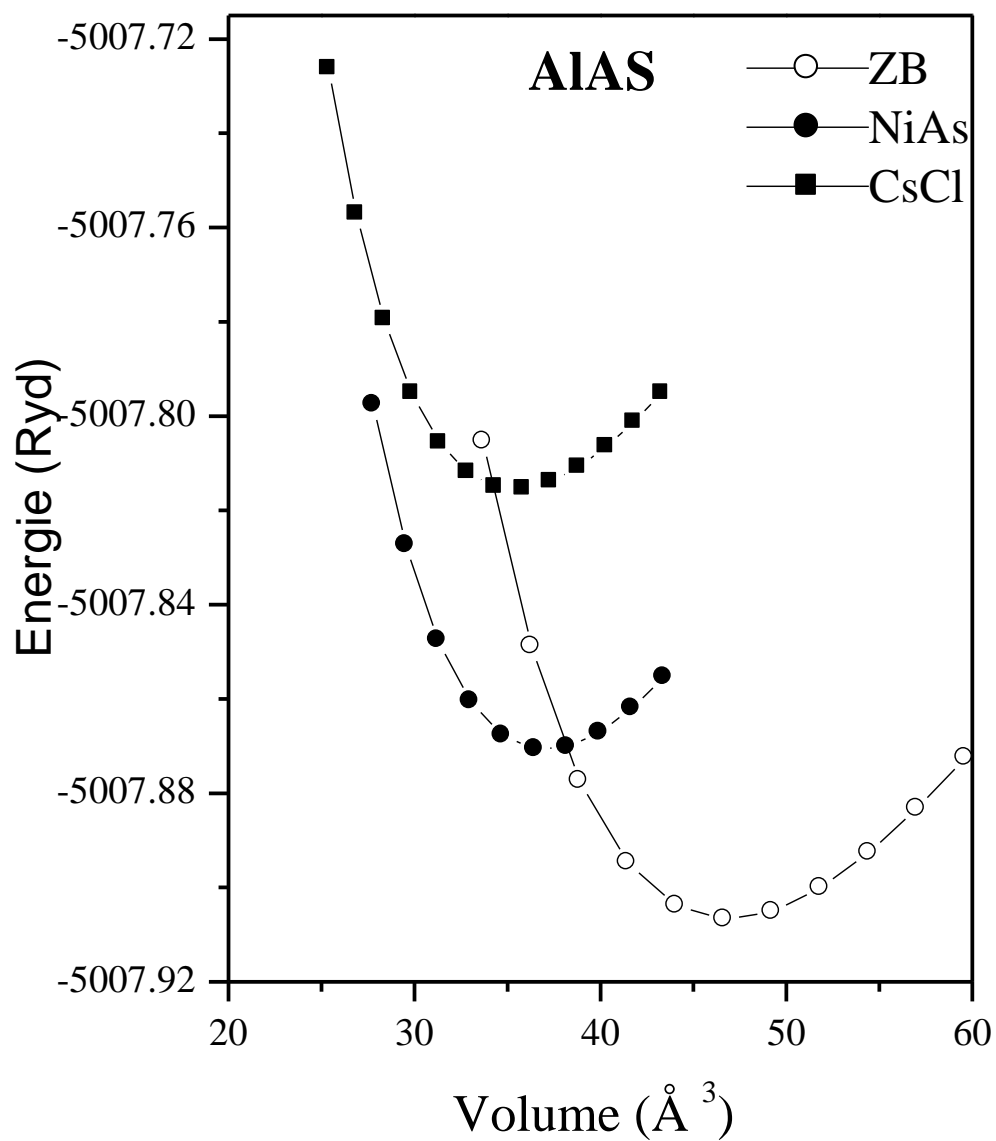
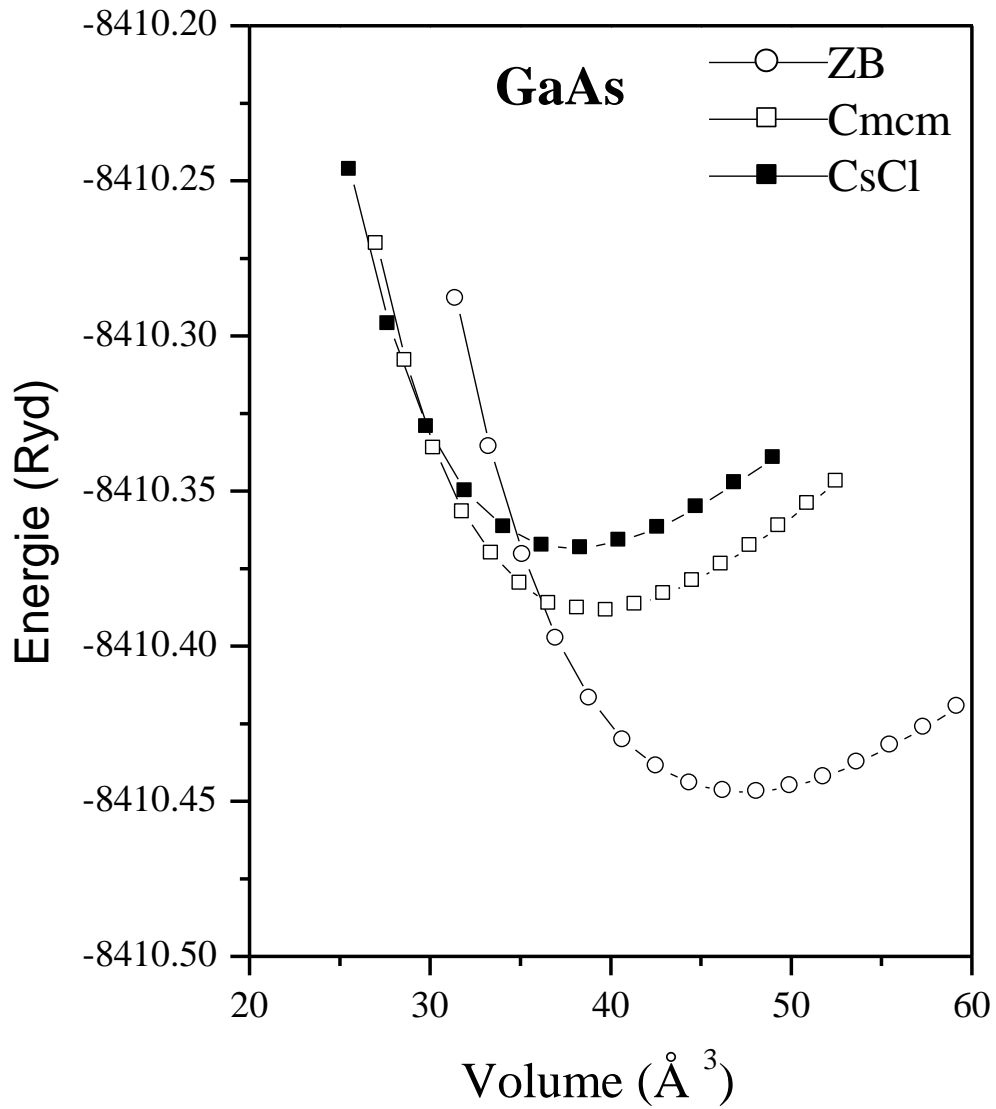


Figure II.2 .a : Energie en fonction du volume des différentes phases du composé AlAs.



.b : Energie en fonction du volume des différentes phases du composé GaAs.

CHAPITRE III

*Les phases à haute pression des composés
AlAs et GaAs*

III.1 Introduction

Les composés semi-conducteurs III-V apparaissent sous différentes formes à hautes pressions de transitions. Sous une pression appliquée, le composé GaAs passe de la phase zinc blende (ZB) à une phase orthorhombique dont la structure est une distorsion de la structure NaCl (rocksalt) [4,28]. Les pressions de transitions ont été trouvées expérimentalement égales à 17 GPa et $12 \pm 1,5$ GPa par Wier et al [4] et Besson et al [28] respectivement. Par contre la seconde structure à haute pression reste un sujet à débattre. Expérimentalement l'AlAs se transforme à la pression de transition de 7 ± 5 GPa de la phase zinc blende à la phase hexagonale NiAs, on note qu'expérimentalement aucune phase n'a été observée pour ce matériau en allant jusqu'à une pression de 46 GPa [11].

III.2 Transitions de phase

La phase thermodynamique stable à une pression et à une température données est celle de la plus basse enthalpie :

$$H = E + PV$$

L'enthalpie en fonction de la pression $H(P)$ calculée pour les structures zinc blende, NiAs, Cmcm et CsCl pour les composés AlAs et GaAs sont montrés sur la figure III.1. Les structures NiAs pour le composé AlAs et Cmcm pour le GaAs sont pris comme référence.

La première phase à haute pression de l'AlAs est la phase NiAs, la pression calculée est de 8.65 GPa. La seconde phase est la structure CsCl à une pression de 73.22 GPa (figure III.1). L'AlAs passe, pour la première transition, d'un volume de 42.25 \AA^3 en phase ZB à un volume de 33.9 \AA^3 en phase NiAs, le volume de la deuxième transition passe de 25.5 \AA^3 pour la phase NiAs à 24.01 \AA^3 pour la phase CsCl.

Le GaAs transite vers la structure Cmcm à 18.13 GPa, puis vers la phase CsCl à 32.3 GPa (figure III.1). Le volume du GaAs varie de 38.97 \AA^3 à 32.77 \AA^3 de la phase ZB à la phase Cmcm et de 30.23 \AA^3 à 28.85 \AA^3 de la phase Cmcm à la phase CsCl.

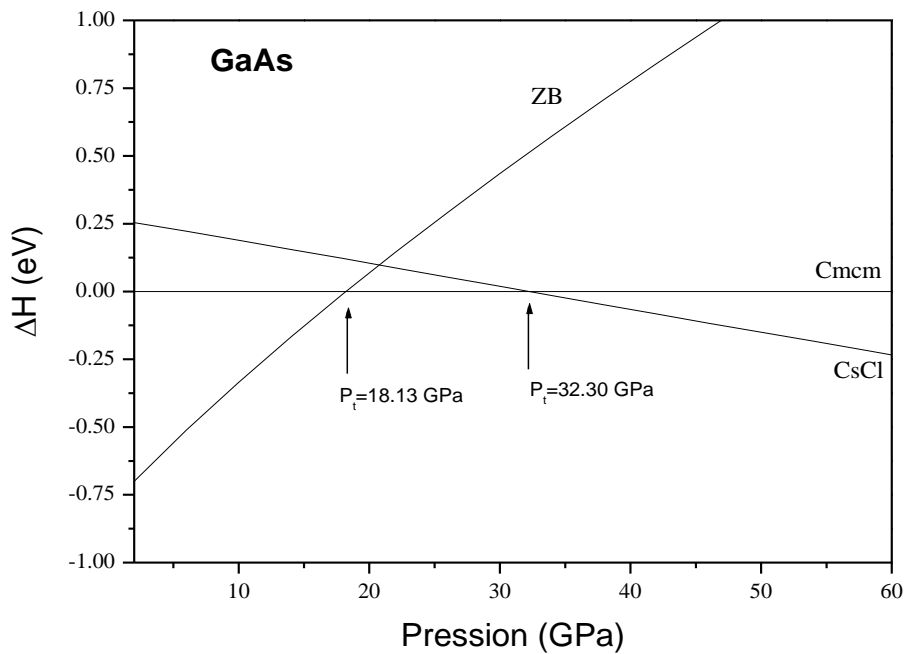
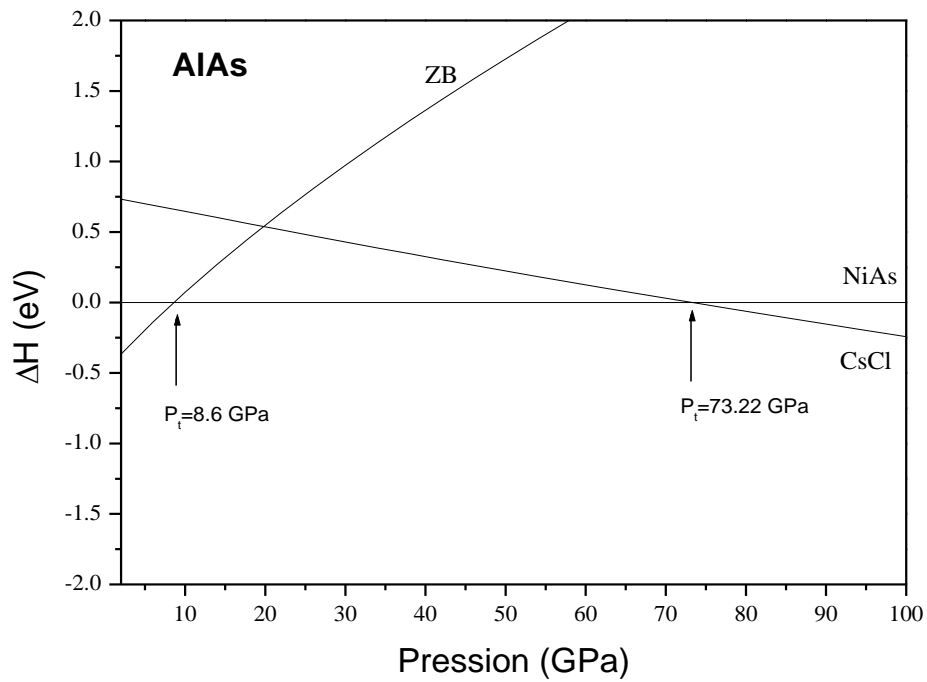


Figure III.1: Variation de l'enthalpie des composés AlAs et GaAs en fonction de la pression.

Le tableau III.1 regroupe les différentes pressions de transition et les volumes correspondants de la phase stable ZB vers la première et la seconde phase à haute pression comparés aux résultats expérimentaux et théoriques. On remarque que nos résultats sont en bon accord avec les résultats trouvés.

Matériau	Transition		Pression de transition (GPa)	Volume de transition (Å ³)	
				I	II
AlAs	ZB → NiAs	Présent calc	8.65	42.25	33.9
		Exp	7±5 ^[22]		
		Autres calc	7.0 ^[11]	41.48 ^[3]	33.09 ^[3]
			6.68 ^[3]		
AlAs	NiAs → CsCl	Présent calc	73.22	25.5	24.01
		Autres calc	77.9 ^[11]		
GaAs	ZB → Cmcm	Présent calc	18.13	38.97	32.77
		Exp	17.3 ^[29]		
		Autres calc	12 ^[11]		
			14.4 ^[5]		
	Cmcm → CsCl	Présent calc	32.30	30.23	28.85

Tableau III.1 : Pressions de transition des composés AlAs et GaAs.

A partir des courbes de variation du volume en fonction de la pression (figure III.2) des composés AlAs et GaAs on remarque que lorsque la pression augmente le volume décroît de 21.2% de la phase ZB à la phase NiAs et de 4% de la phase NiAs à la phase CsCl dans le cas de l'AlAs. Pour le GaAs il décroît de 17.27% et 3.09% de la phase ZB à la phase Cmcm et de la phase Cmcm à la phase CsCl respectivement. On note que la plage du volume de la phase ZB du composé AlAs est plus petite que celle du matériau GaAs, le volume est plus étendu pour la première phase à haute pression dans le cas du composé AlAs comparé à celui du GaAs.

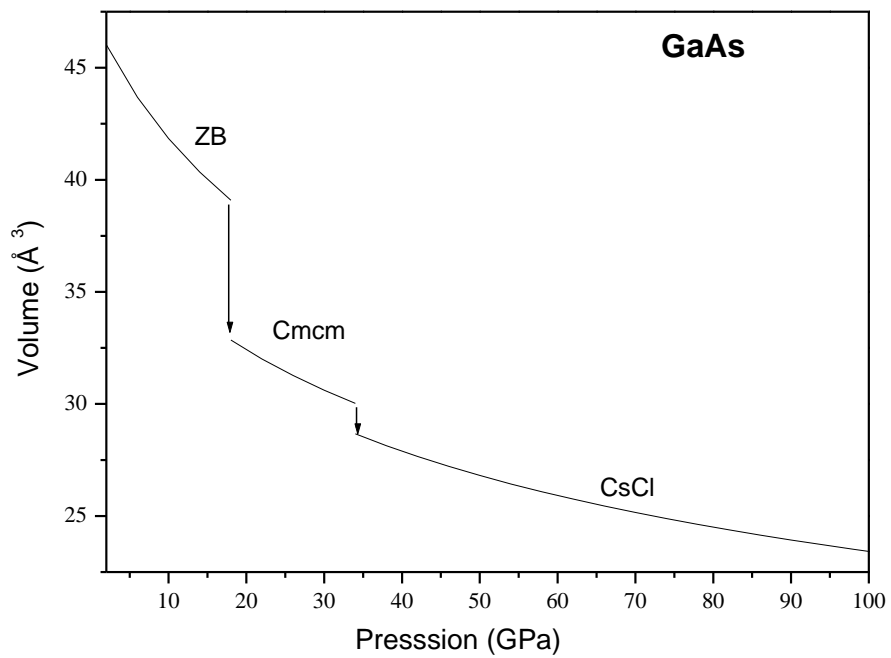
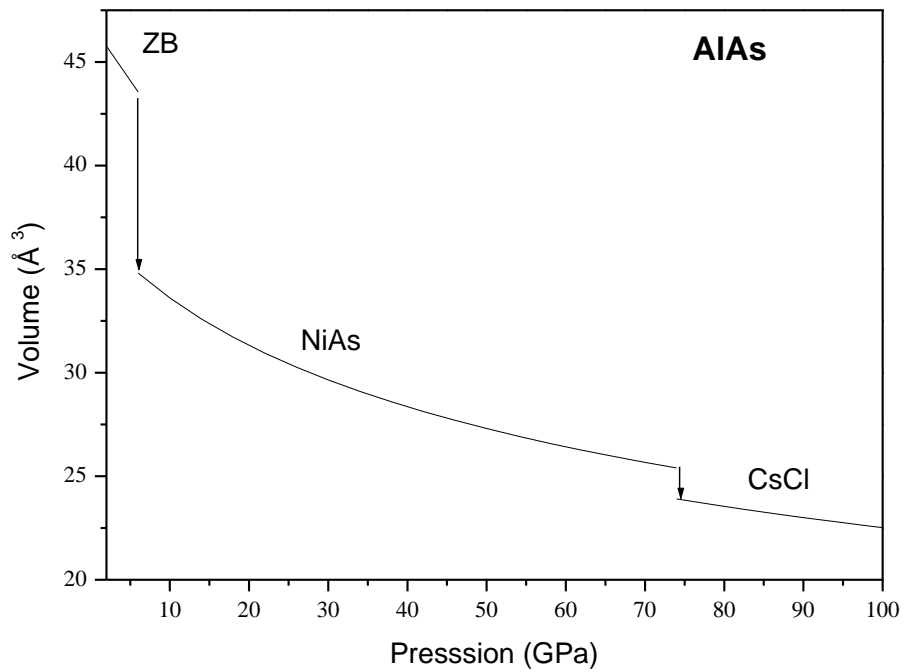


Figure III.2 : Variation du volume des composés AlAs et GaAs en fonction de la pression.

III. 3 Vibrations du réseau cristallin : Phonons

Les atomes s'organisent dans les cristaux pour former des structures cristallines bien définies. Si on se place à $T=0$ K, les atomes sont fixes dans leurs positions d'équilibre par contre si on augmente la température, les atomes vont vibrer autour de ces positions. L'énergie d'une vibration est quantifiée et le quantum d'énergie est appelé phonon. On notera \vec{q} le vecteur d'onde du phonon.

La description de ces mouvements ioniques fait généralement appel au concept de phonons qui traduisent l'occupation des oscillateurs harmoniques quantiques associés aux modes propres de vibration du cristal. Les phonons permettent de caractériser une phase et éventuellement de voir si elle présente des instabilités.

L'étude des phonons prend une part importante dans la physique de la matière condensée, ils jouent un rôle important dans un grand nombre de propriétés physiques des solides dont :

- La capacité calorifique, ou capacité à échanger la chaleur
- La conductivité thermique, ou capacité à conduire la chaleur
- La conductivité électrique, ou capacité à conduire le courant électrique
- La capacité à propager le son

Les phonons acoustiques correspondent typiquement aux ondes sonores dans le réseau. Les phonons optiques sont très facilement excités par des ondes lumineuses (dans le domaine de l'infrarouge), ceci est dû au fait qu'ils correspondent à des modes de vibration pour lesquels les ions positifs et négatifs situés sur des sites adjacents du réseau se rapprochent et s'éloignent les uns des autres en créant un moment dipolaire électrique oscillant avec le temps. Les phonons optiques qui sont actifs en spectrométrie Raman peuvent aussi interagir avec la lumière au travers de la diffusion Raman. Elle fait intervenir l'interaction entre les photons, les électrons et les vibrations du réseau cristallin (phonons). C'est cette spécificité qui fait l'originalité de la spectrométrie Raman. S'il y a interaction entre électrons et vibrations, il doit être possible, à partir des spectres expérimentaux, d'extraire des informations à la fois sur les états électroniques et sur les modes de vibration du système.

Un phénomène bien connu dans les cristaux polaires est la levée de dégénérescence entre fréquences des modes longitudinaux optiques (LO) et transverses optiques (TO) au voisinage du centre de la zone de Brillouin appelé le splitting LO-TO

III. 3.1 Mise en équation du problème [30]

Prenons le cas où le réseau possède deux atomes par maille. On considère un cristal à une dimension géométrique et ayant 2 atomes par maille élémentaire, tel que décrit sur la figure III.3.

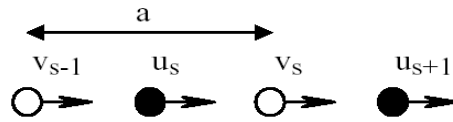


Figure III.3 : Schéma du cristal 1D étudié.

On suppose que les atomes "noirs" ont une masse M_1 et on note $u_s, u_{s+1} \dots$ leurs déplacements par rapport à leurs positions d'équilibre. Les atomes "blancs" ont une masse M_2 et on note $v_s, v_{s-1} \dots$ leurs déplacements. De plus, on suppose que les atomes "blancs" et les atomes "noirs" sont couplés par une constante de rappel C . Si on suppose que chaque atome n'interagit qu'avec ses plus proches voisins, on a :

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = c(v_s + v_{s-1} - 2u_s) \quad (1)$$

et

$$M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = c(u_s + u_{s+1} - 2v_s) \quad (2)$$

Nous allons chercher des solutions sous la forme d'une onde de propagation :

$$u_s = u \cdot e^{i\vec{s} \cdot \vec{q} \vec{a}} \cdot e^{-i\omega t} \quad \text{et} \quad v_s = v \cdot e^{i\vec{s} \cdot \vec{q} \vec{a}} \cdot e^{-i\omega t} \quad (3)$$

Ce qui, par substitution dans (1) et (2), conduit à :

$$\begin{bmatrix} 2C - M_1 \omega^2 & -C(1 + e^{-i\vec{q} \vec{a}}) \\ -C(1 + e^{i\vec{q} \vec{a}}) & 2C - M_2 \omega^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix} = \mathbf{0} \quad (4)$$

Le système de deux équations linéaires à deux inconnues n'a une solution que si le déterminant est nul, soit :

$$M_1 M_2 \omega^2 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos(qa)) = 0 \quad (5)$$

$$\omega^2 = \left[\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \pm \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{2}{M_1 M_2} (1 - \cos(qa))} \right] \quad (6)$$

III. 3.2 Dispersion des phonons [30]

On peut démontrer facilement que l'argument de la racine carrée dans (6) est bien positif. Cette relation est paire et de période $2\pi/a$, on peut se contenter de la tracer sur une demi-zone de Brillouin :

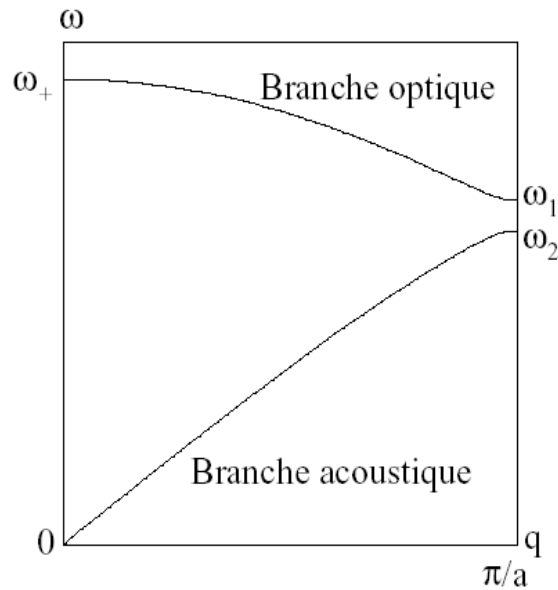


Figure III.4: Courbes de dispersion des vibrations dans un réseau linéaire de 2 atomes par maille primitive.

On remarque deux branches distinctes avec une bande interdite en fréquence. La branche supérieure correspond au signe (+) et la branche inférieure au signe (-). Près de l'origine, $q_a \approx 0$ et les deux solutions de (5) sont :

$$\omega_{\pm}^2 = 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad (7)$$

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{C}{2(M_1 + M_2)} q^2 a^2 \quad (8)$$

La première solution correspond à la branche supérieure. Dans ce cas, on obtient en la reportant dans (4) que

$\frac{u}{v} = -\frac{M_2}{M_1}$: les atomes vibrent en opposition de phase (figure III.5). Une vibration de ce type

pourrait être engendrée par le champ électrique d'une onde lumineuse, c'est pourquoi cette branche est appelée "optique".

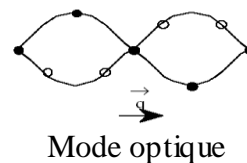
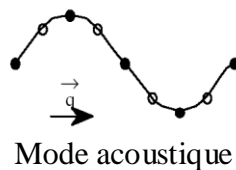


Figure III.5 : Vibrations 1D transverses selon les branches acoustiques et optiques.

La seconde racine correspond à la branche inférieure. Dans ce cas, $\frac{u}{v} = 1$ et les atomes vibrent en phase comme pour une excitation acoustique (figure 3) : c'est la branche "acoustique", dont le nom peut se justifier également par le fait que c'est la branche à basse fréquence.

Pour les grandes longueurs d'onde ($q_a \approx \pi$), les deux racines pour les deux branches sont données par (avec $M_1 > M_2$) :

- branche optique: $w_2^2 = \frac{2C}{M_1}$
- branche acoustique: $w_1^2 = \frac{2C}{M_2}$

III. 3.3 Nombre de modes [30]

Nous avons supposé jusque là que toutes les valeurs de q (et donc de ω) étaient acceptables. En réalité, la longueur finie L de la chaîne de $2N$ atomes entraîne une condition aux limites : on impose que les solutions u_s et v_s soient identiques aux deux extrémités de la chaîne, ce qui revient à boucler par l'esprit la chaîne sur elle-même. On peut aussi considérer que la chaîne est infinie mais en imposant des solutions u_s et v_s périodiques sur une grande distance L . Cette condition ($u_n = u_1$) est appelée conditions aux limites périodiques de Born-von Karman :

$$u_n = u_1 \Rightarrow e^{iqL} \Rightarrow q = \frac{2n\pi}{L} \quad \text{ou } n \text{ entier.}$$

Remarque :

On peut aussi dénombrer le nombre de modes en imposant que les deux extrémités de la chaîne soient fixes. Pour des systèmes de grande taille, la physique du problème n'est guère modifiée et l'on aboutit bien sûr au même nombre de modes.

Il n'y a donc qu'un nombre fini de modes de vibration par zone de Brillouin. La distance entre deux modes successifs dans l'espace réciproque est $2\pi/L$. Le nombre de modes est donc par zone et par branche

$$N_m = \frac{2\pi/a}{2\pi/L} = \frac{L}{a} = N - 1 \quad \text{En observant que } q = 0 \text{ ne correspond pas à un mode de vibration et que } q = \frac{\pi}{a},$$

$q = -\frac{\pi}{a}$ correspondent au même mode, il y a finalement $N_m = N - 2$ modes par zone et par branche. Si N est très grand, ce qui est le cas dans un cristal massif, on peut dire qu'il y a autant de modes que d'atomes dans le cristal.

III. 3.4 Généralisation à un cristal 3D [30]

Dans un cristal 3D l'espace réciproque devient également 3D et aux modes longitudinaux (acoustiques et optiques) que l'on a en 1D s'ajoutent dans chaque cas 2 modes transverses polarisés à 90° l'un de l'autre, comme illustré sur la figure III.6 ci dessous.

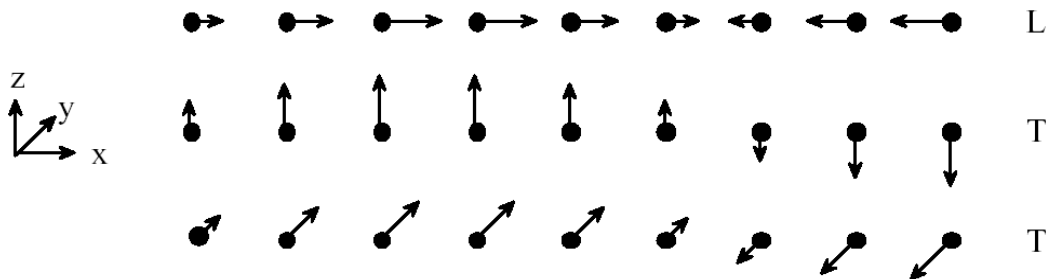


Figure III. 6 : Le mode de vibration longitudinal (L) et les 2 modes transverses (T) d'un réseau 3D

On montre d'une manière générale que si la maille élémentaire contient p atomes, les courbes de dispersion sont constituées de $3p$ branches, dont 3 branches acoustiques et $3p-3$ branches optiques. Cela donne bien, pour $p = 2$, 3 branches acoustiques et 3 branches optiques.

Les modes transversaux sont dégénérés (figure III.7); aussi l'on ne voit que 4 branches: longitudinale optique (LO), transverse optique (TO), longitudinale acoustique (LA) et transverse acoustique (TA)

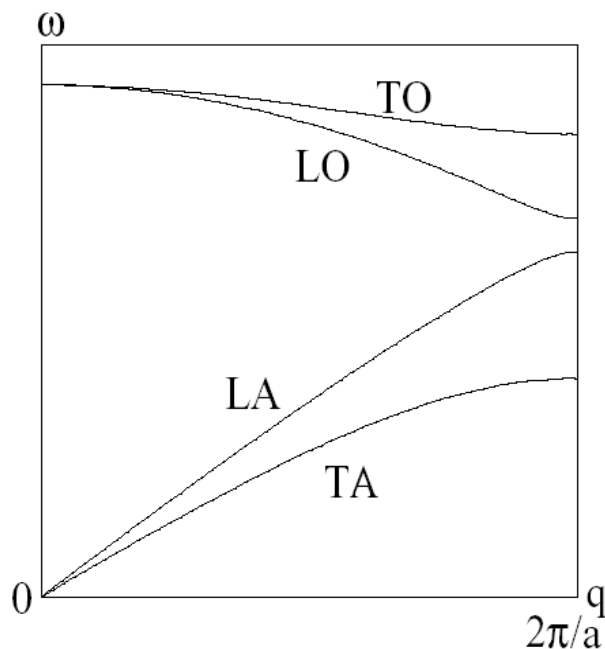


Figure III.7: Allure des courbes de dispersion dans un cristal pour des vibrations se propageant dans la direction [100].

III. 4 Spectres de dispersion des phonons de la phase Zinc blende du composé GaAs

Nous présentons sur la figure III.9 la courbe de dispersion des phonons de la phase stable zinc blende du composé GaAs comparée à la courbe expérimentale issue de la spectrométrie Raman, nos résultats sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux [31]. Les caractéristiques essentielles des spectres de dispersion des phonons du composé GaAs sont les suivantes :

- Séparation des branches LO et TO au point Γ (existence du splitting LO-TO au centre de zone).
- Existence de gap entre les modes acoustique et optique au point L.
- Levée de dégénérescence dans la direction $L \rightarrow X$

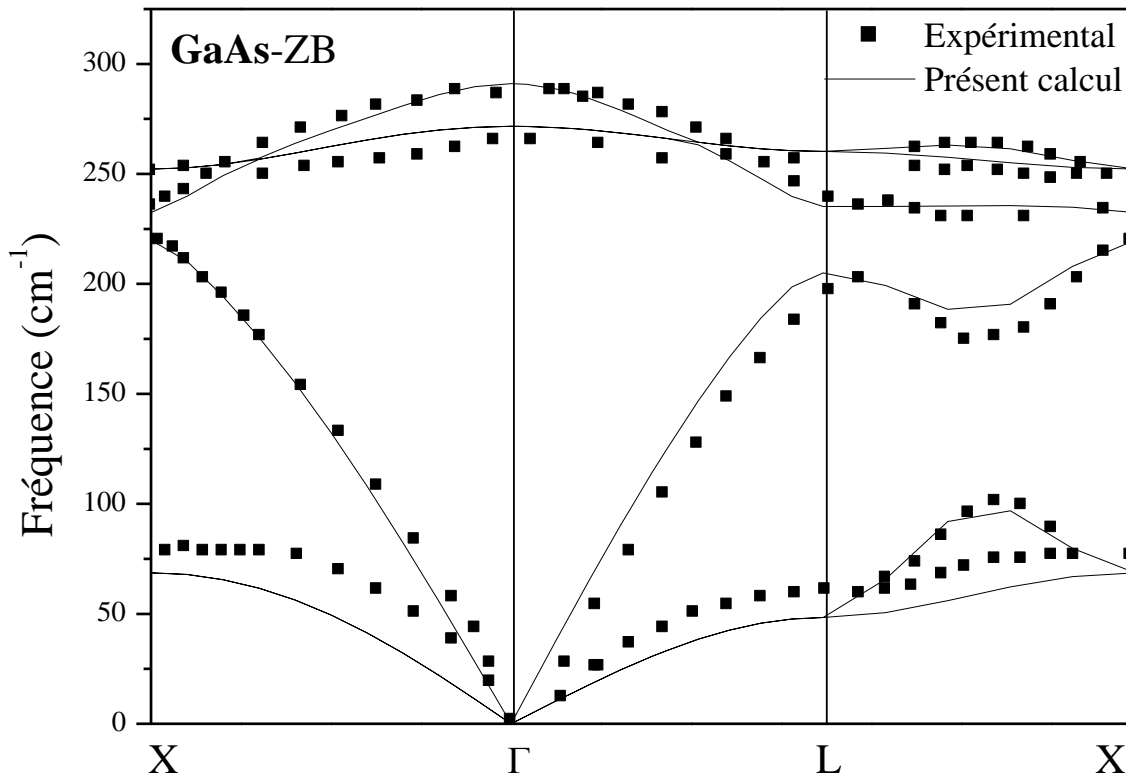


Figure III.8 : Courbe dispersion des phonons de la phase Zinc blende du composé GaAs.

Les données expérimentales [31] sont représentées par des points.

III. 5 Spectres de dispersion des phonons de la phase CsCl des composés AlAs et GaAs

Les courbes de dispersion des phonons sont représentées sur les figures III.9 et 10 pour l'AlAs et le GaAs respectivement suivant 3 directions cristallographiques (Λ , Δ , et Z). La courbe de dispersion des phonons pour les deux matériaux est composée de six branches, trois acoustiques et trois optiques et deux modes de vibration, le mode longitudinal et transversal. Cependant il y a deux modes acoustiques et deux optiques le long des directions de haute symétrie

Les caractéristiques essentielles des spectres de dispersion des phonons de ces composés sont les suivantes :

- L'allure des spectres de dispersion des phonons est similaire pour les deux composés.
- On distingue une dégénérescence des modes acoustiques et optiques au point Γ . Cette dégénérescence est levée dans la direction Z.
- Absence de séparation des branches LO et TO pour les deux composés au point Γ (absence de splitting LO-TO au centre de zone).
- Existence de gap entre les modes acoustique et optique pour le composés AlAs, et disparition dans le cas du composé GaAs.
- Toutes les fréquences sont positives (aucune fréquence imaginaire), ceci nous confirme la stabilité à haute pression de la phase CsCl des composés AlAs et GaAs.

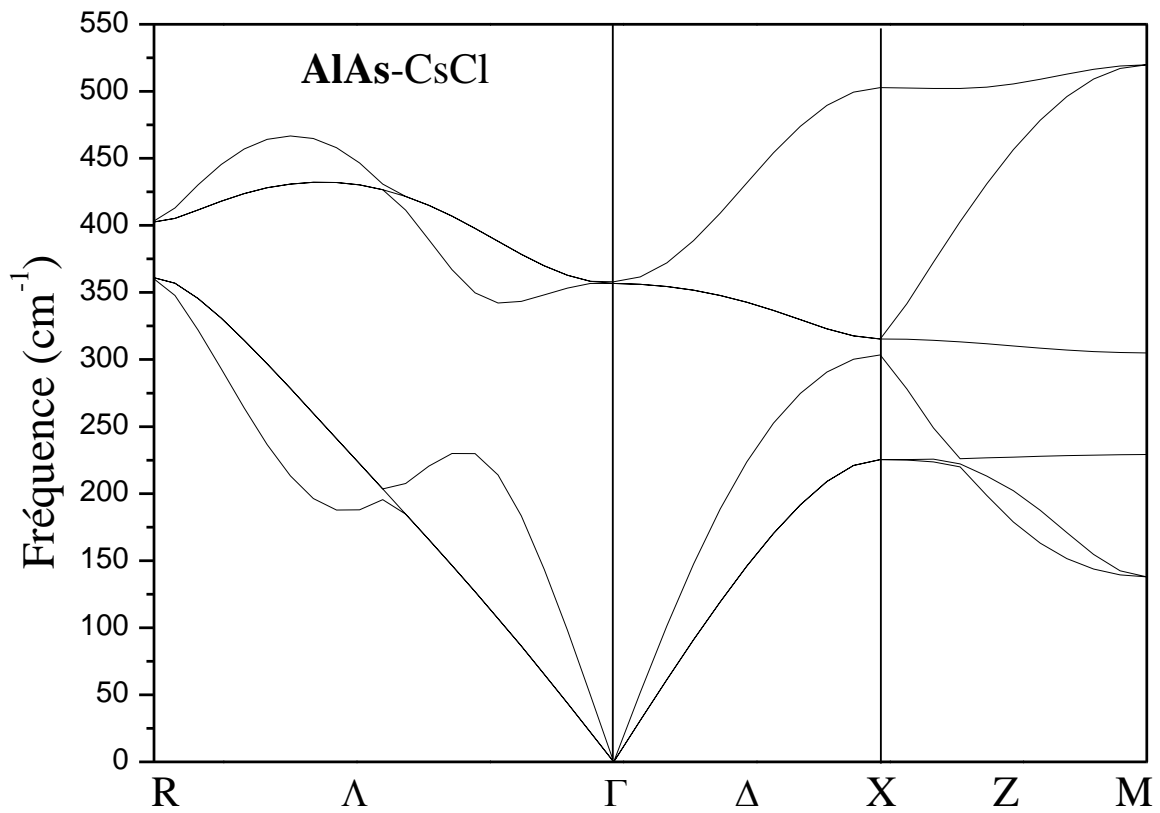


Figure III.9 : Courbe dispersion des phonons de la phase CsCl du composé AlAs.

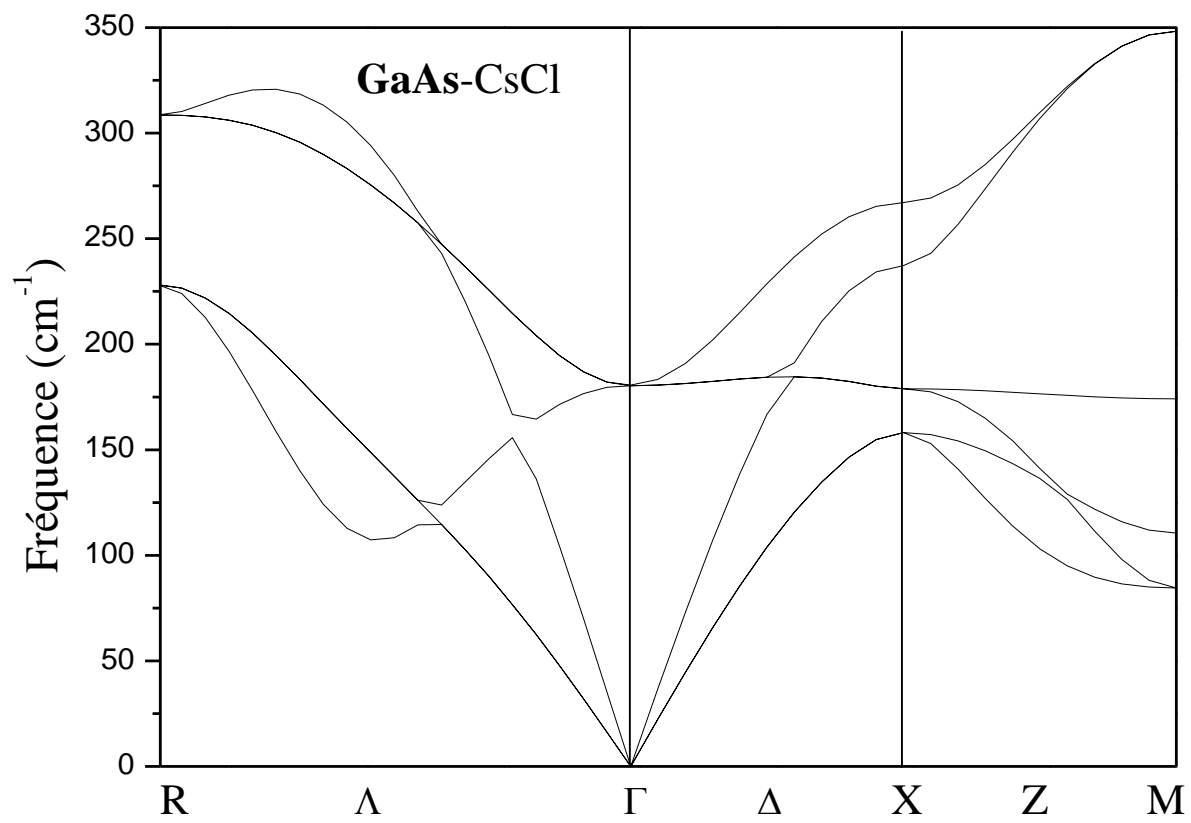


Figure III.10 : Courbe dispersion des phonons de la phase CsCl du composé GaAs.

IV Conclusion

En conclusion, nous avons entamé une étude des propriétés structurales et électroniques des matériaux AlAs et GaAs en prévoyant la stabilité des phases à haute pression. Nos principaux résultats et conclusions peuvent être récapitulés comme suit :

- (i) Les propriétés structurales calculées (le paramètre d'équilibre le module de compressibilité et sa dérivée dans les phases zinc blende, NiAs et CsCl dans le cas de l'AlAs et zinc blende, Cmcm et CsCl pour le GaAs sont en bon accord avec des valeurs rapportées dans la littérature.
- (ii) La phase ZB est la phase la plus stable pour les deux composés AlAs et GaAs
- (iii) La valeur de la pression de transition (ZB \rightarrow NiAs) pour l'AlAs et celle de GaAs (ZB \rightarrow Cmcm) sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales.
- (iv) La phase CsCl est la phase la plus stable à haute pression.
- (v) On distingue une dégénérescence des modes acoustiques et optiques au point Γ . Cette dégénérescence est levée dans la direction Z.
 - Absence de séparation des branches LO et TO (splitting LO-TO) pour les deux composés dans la structure CsCl au point Γ .

Références bibliographiques

- [1] R. Khenata, H. Baltache, M. Sahnoun, M. Driz, M. Rerat, B. Abbar, *Physica B* 336, 321 (2003)
- [2] N.E. Christensen, I. Gorczyca, *Phys. Rev. B* 50, 4397 (1994).
- [3] A. A. Kelsey, G.J. Ackland, S.J. Clark, *Phys. Rev. B* 57 R2029 (1998).
- [4] S. T. Weir, Y.K. Vohra, C.A. Vanderborgh, A.L. Ruoff, *Phys. Rev. B* 39, 1280 (1989).
- [5] M. I. McMahon, R.J. Nelves, *Phys. Stat. Sol. (b)* 198, 389 (1996).
- [6] M. I. McMahon, R.J. Nelves, *Phys. Rev. Lett.* 78, 3697 (1997).
- [7] G.C. Liu, Z.W. Lu, B.M. Klein, *Phys. Rev. B* 51, 5678 (1994).
- [8] S. Froyen, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 28, 3258 (1983).
- [9] S.B. Zhang, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 35, 7604 (1987).
- [10] S.Q. Wang, H.Q. Ye, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 9579 (2002).
- [11] A. Mujica, R.J. Needs, A. Munoz, *Phys. Rev. B* 52, 8881 (1995).
- [12] A. Mujica, P. Rodriguez-Hernandez, S. Radescu, R.J. Needs, A. Munoz, *Phys. Status Solidi b* 211, 39 (1999).
- [13] A. Mujica and R. J. Needs, *J. Phys. Condens. Matter* 8, 237–243(1996).
- [14] S. Sanvito and N. A. Hill, *Phys. Rev. B* 62, 23, 15553 (2000).
- [15] R.K. Willardson, A.C. Beer, *Semiconductors and semimetals*, Academic Press.
- [16] P. Giannozzi et al., <<http://www.quantum-espresso.org>>.
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [18] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965).
- [19] S. Baroni, A. dal Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi, <<http://www.pwscf.org>>.
- [20] J. P Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [21] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30, 5390 (1944).
- [22] R. G. Greene, H. Luo, T. Li, A. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* 72, 2045 (1994).
- [23] B. Amrani, *Superlattices and Microstructures* 40, 65-76 (2006).
- [24] O. Madelung (Ed.), *Semiconductors, Group IV Elements and III–V Compounds*, Landolt–Bornstein, New Series, Group III, vol. 17, Pt.a, Springer, Berlin, (1991).
- [25] H. Arabi et al. , *Physica B* 373, 16–22 (2006) .
- [26] A. DalCorso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, R. Car, *Phys. Rev. B* 53, 1180 (1996).
- [27] M. I. McMahon, R.J. Nelves, D.R. Allan, S.A. Belmonte, T. Bovornratanaraks, *Phys. Rev. Lett.* 80, 5564(1998).
- [28] J.M. Besson, J.P. Itié, G. Weill, J. L. Mansot, and J. Gonzalez, *Phys. Rev. B* 44, 4214 (1991).
- [29] M.I. McMahon, R.J. Nelves, *Phys. Rev. Lett.* 78, 3697 (1997).

[30] P. Dollfus, S. Galdin-Retailleau et A. Bournel, site <<http://www.ief.u-psud.fr>>

[31] D. Strauch and B. Dorner, J. Phys. Condens. Matter 2, 1457, (1990)