

Faculté des Sciences Exactes et Informatique

Département de Physique

Filière : Physique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique

Option : **Physique des matériaux**

Présenté par

OUSLIM Mehdi

THEME :

Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des phases polytypes cubique (3C) et hexagonale (2H, 4H et 6H) de l'Oxyde de Béryllium

Soutenu le : 27/04/2023.

Devant le jury composé de :

ABBES Charef	MCA	Université de Mostaganem	Président
MEGHOUFEL Zahira Faïza	MCA	Université de Mostaganem	Examinatrice
BOUKRA AbdelAziz	Professeur	Université de Mostaganem	Encadreur
MENAD Abdelkader	Docteur	USTO	Co-encadreur

Année Universitaire 2022-2023

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier profondément Monsieur BOUKRA AbdelAziz, Professeur à la Faculté des Sciences Exactes et Informatique de l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, de m'avoir proposé ce sujet de ce mémoire et a accepté que je travaille sous sa supervision. J'ai apprécié ses grandes compétences scientifiques, sa disponibilité, son attention à chaque instant à mon travail ainsi que ses conseils avisés. Je le remercie aussi d'avoir corrigé ce manuscrit et m'aidé à finaliser ce travail.

Je remercie Monsieur ABBAS Charef, Président de jury, et Mademoiselle MEGHOUFEL Zahira, membre de jury, d'avoir accepté de participer au jury de ma soutenance et pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à mon travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Je tiens à remercier également et à témoigner toute ma gratitude au Professeur MADOURI Djamel, Professeur à la Faculté des Sciences Exactes et Appliquées de l'université Oran 1, Ahmed Ben Bella, pour ses conseils et ses encouragements ainsi que son soutien psychologique permanent. Il a été d'une grande aide et un soutien de poids tout au long de mon cursus universitaire. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance.

Ma profonde gratitude et mes sincères remerciements vont particulièrement au Professeur YAHLA Houari, Vice-recteur chargé de la pédagogie à l'université Abdelhamid Ibn Badis, sans lequel mon parcours de Master n'aurait pas été possible. Je ne le remercierai jamais assez pour son aide.

Si par hasard, j'en suis venu à oublier certaines personnes, qu'elles sachent que ma reconnaissance va au-delà de ces remerciements

OUSLIM Mehdi

Oran, le 20/04/2023

Tables des matières

Résumé	5
Abstract	6
Liste des Figures	8
Liste des Tableaux.....	9
Introduction générale	10
Chapitre 1 : Théorie du polytypisme	12
1.1 Introduction	12
1.2 Notation des polytypes	13
1.2.1 Notation ABC	13
1.2.2 Notation de Ramsdell	15
1.2.3 Notation de Haag et de Zhdanov	15
1.2.4 Notation de Jagodzinski	16
1.3 Théories et origines du polytypisme	18
1.3.1 La théorie cinétique	18
1.3.2 Les théories thermodynamiques	18
1.3.2.1 Théorie de Jagodzinski	18
1.3.2.2 Modèle d'Ising (ANNNI)	19
2 Chapitre 2 : Résultats et discussion	24
2.1 Présentation du composé BeO	24
2.1.1 Préparation et réactions	24
2.1.2 Structure	25
2.1.3 Applications	25
2.2 Méthode de calcul et structures utilisées.....	26
2.2.1 La structure Zinc blende.....	27
2.2.2 Les polytypes hexagonaux	28
2.3 Propriétés structurales	29
2.4 Relaxation structurale	31
2.5 Stabilité énergétique	33

2.6 Propriétés dynamiques	34
2.6.1 Stabilité dynamique	34
2.7 Propriétés électroniques.....	37
2.7.1 Structure de bandes	37
2.7.2 Comportement du gap en fonction de l'hexagonalité.....	41
2.8 Propriétés thermodynamiques	42
2.8.1 Energies d'interactions des bicouches	42
2.8.2 Energies des défauts d'empilement	43
2.9 Polarisation spontanée (PS)	44
2.9.1 Concept de la polarisation	44
2.9.2 Les applications de polarisation spontanée (PS)	45
2.9.3 Théorie moderne de la polarisation (phase de Berry)	46
2.9.4 Polarisation spontanée des polytypes hexagonaux du composé BeO	46
Conclusion générale	49
Références	51

Résumé

Nous présentons dans ce travail une étude théorique des propriétés structurale, électronique et dynamique des polytypes cubique (3C) et hexagonal (2H, 6H et 4H) du composé BeO en utilisant la méthode de premier principe de type-pseudopotentiel basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT.

Toutes les phases présentent une très forte stabilité thermodynamique vu la très faible différence d'énergie structurale avec la phase de l'état fondamentale 2H. Ce résultat ouvre la voie à la possibilité de croissance de la structure cubique et des phases wurtzites 4H et 6H par des méthodes modernes de croissance par jets moléculaires. Le calcul des fréquences de dispersion des phonons montre clairement que tous les polytypes du composé BeO sont dynamiquement stables.

Le calcul des propriétés structurales montre que le paramètre de maille augmente linéairement avec l'hexagonalité h des polytypes, contrairement au rapport c/a qui décroît avec h .

La structure de bandes des différents polytypes présente un gap qui varie quasi-linéairement avec l'hexagonalité. Cette tendance permet de moduler la bande interdite du composé BeO juste en changeant les séquences d'empilements sans avoir recours à d'autres stratégies comme la pression, l'utilisation des alliages ou le dopage.

La polarisation spontanée croît avec l'augmentation de l'hexagonalité, ce qui nous laisse conclure que le polytypisme peut être utilisé comme un moyen pour contrôler la polarisation du matériau.

Mots clés : Oxyde de Béryllium (BeO), DFT, Polytypisme, hexagonalité, gap de bandes, phonons, polarisation spontanée.

Abstract

We present in this work a theoretical study of the structural, electronic and dynamical properties of the cubic (3C) and hexagonal (2H, 6H and 4H) polytypes of BeO compound using the first-principle method of the pseudopotential type based on Density Functional Theory, DFT.

All studied phases show a very strong thermodynamic stability given the very small difference in structural energy with the ground state phase-2H. This result opens the way to the possibility of growing the cubic structure and the 4H and 6H wurtzite phases by modern molecular beam growth methods.

The calculation of the phonon dispersion frequencies shows clearly that all BeO polytypes are dynamically stable.

The calculation of the structural properties shows that the lattice parameter increases linearly with the hexagonality h of the polytypes and the c/a ratio decreases with h .

The band gap varies almost linearly with the hexagonality of the polytypes. This trend opens up the possibility of being able to modulate the band gap of the BeO compound just by changing the stacking sequences, and therefore avoid other strategies such as pressure, the use of alloys or doping.

Spontaneous polarization increases with increasing hexagonality leading to conclude that polytypism can be used as a means to control material polarization.

Keywords: Beryllium oxide (BeO), DFT, Polytypism, hexagonality, band gap, phonons, spontaneous polarization

نقدم في هذا العمل دراسة نظرية للخصائص الهيكلية، الإلكترونية والديناميكية للأنواع المتعددة ل BeO، البنية المكعبة (3C) والسداسية (2H ، 6H ، 4H) ، باستخدام طريقة اولية المبدأ من نوع الكمون الجزئي القائم على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT).

تظهر جميع الاطوار البلورية التي تم دراستها استقرارا نظرا للاختلاف الطفيف في الطاقة الهيكلية بين الحالات الفيزيائية والحالة الاساسية H2. تفتح هذه النتيجة الباب امام امكانية بناء هيكل مكعب و الهياكل السداسية من خلال طرق البناء بالحزم الجزئية.

يوضح حساب ترددات إنتشار الفونونات (phonons) ان جميع الحالات الفيزيائية ل BeO مستقرة ديناميكيا.

يظهر حساب الخصائص الهيكلية أن ثابت الشبكة يزداد خطياً مع السداسية h للأشكال المتعددة وتقل النسبة c/a مع h. من جهة اخرى يتناسب تباين الفجوة طرديا مع سداسية الانواع المتعددة (H2, H4, H6, C3) مما يفتح المجال امام هندسة فجوة الطاقة، اي القدرة على تعديل النطاق المحظور بالاكتفاء بتعديل تسلسلات التكديس و بالتالي تجنب استراتيجيات اخرى كالاتماد على الضغط او استخدام السبائك. يزداد الاستقطاب التلقائي مع زيادة السداسية مما يؤدي إلى استنتاج أنه يمكن استخدام تعدد الأشكال كوسيلة للتحكم في استقطاب المواد.

الكلمات الرئيسية: اكسيد البيريليوم (BeO)، نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ، متعدد الاشكال، فجوة الطاقة، ترددات إنتشار الفونونات، الاستقطاب التلقائي .

Liste des figures

1.1	Notation ABC utilisant les bicouches (à gauche) et les tétraèdres (à droite)	14
1.2	Représentation schématique des polytypes cubique 3C et hexagonal pH (p=2, 4, 6)	15
1.3	Environnement cubique ou hexagonal de la couche B selon la position des premiers voisins.....	16
1.4	Différentes notations des principaux polytypes: (a) 3C, (b) 2H, (c) 4H et (d) 6H.....	17
1.5	Représentation schématique de l'interaction intercouches.....	20
1.6	Diagramme de phase des polytypes III-V et III-V en comparaison avec la structure 4H du composé SiC obtenu en utilisant le modèle d'Ising (ANNI)	21
1.7	Empilement dans un cristal parfait, cristal contenant une faute d'empilement intrinsèque et cristal contenant une faute d'empilement extrinsèque.....	23
2.1	Echantillon d'oxyde de Béryllium pure à 99 %.....	24
2.2	Cellule unitaire wurtzite de l'oxyde de Béryllium BeO.....	25
2.3	Structure Zinc Blende du composé BeO.....	28
2.4	Structure wurtzite (2H) du composé BeO.....	28
2.5	Structure wurtzite (4H) du composé BeO.....	29
2.6	Structure wurtzite (6H) du composé BeO.....	29
2.7	Lignes iso-énergétiques des énergies totales E(c,a) des polytypes 2H, 4H et 6H du composé BeO en approximation LDA. Le centre permet de déterminer les valeurs d'équilibre a et c.....	30
2.8	Variation du paramètre de maille a et du rapport c/a en fonction de l'hexagonalité du composé BeO.	31
2.9	Représentation schématique de la projection d'une cellule unitaire des polytypes hexagonaux illustrant les déviations $\varepsilon(i)$ et $\delta(i)$ suivant l'axe c.....	32
2.10	Energie de cohésion en fonction du volume de la phase 3C et des polytypes 2H, 4H et 6H du composé BeO.	34
2.11	Courbe de dispersion des phonons du BeO dans la structure 3C.....	35
2.12	Courbe de dispersion des phonons du composé BeO dans la structure 2H.....	35
2.13	Courbe de dispersion des phonons du composé BeO dans la structure 4H.	36
2.14	Courbe de dispersion des phonons du composé BeO dans la structure 6H.	36
2.15	Structure de bandes électroniques du composé BeO pour la phase 3C.	38
2.16	Structure de bandes électroniques du composé BeO dans la phase 2H.	39
2.17	Structure de bandes électroniques du composé BeO pour la phase 4H.	39
2.18	Structure de bandes électroniques du composé BeO dans la phase 6H.	40
2.19	Variation du gap direct et indirect en fonction de l'hexagonalité du composé BeO avec l'approximation LDA-1/2.	41
2.20	Diagramme de phases des polytypes 2H, 4H, 6H et 3C du composé BeO comparé avec les matériaux III-N, III-V et II-VI.	43
2.21	Polarité Be (face-Be) et O (face-O) du composé BeO.....	45
2.22	Exemple d'une structure centro-symétrique (3C) et une structure noncentrosymétrique...	46
2.23	Variation de la polarisation spontanée (Ps) en fonction de l'hexagonalité.....	48

Liste des tableaux

2.1	Paramètres d'équilibre structuraux (a , c/a) et module de compressibilité (B_0) du composé BeO.....	30
2.2	Paramètres internes u_i des polytypes 2H, 4H et 6H du composé BeO.....	33
2.3	Gap direct et indirect des polytypes 3C, 6H, 4H et 2H du composé BeO.....	40
2.4	Paramètre d'interaction J_i (en meV) obtenu en utilisant le modèle d'Ising (ANNNI).....	42
2.5	Energie de formation des défauts d'empilement E_f (meV/atom) et γ (mJ/m ²) du polytype 3C du composé BeO.....	43
2.6	Polarisation spontanée (PS) des polytypes 3C, 6H, 4H et 2H du composé binaire BeO...	47

Introduction générale

Le polymorphisme est la capacité d'une substance à exister sous différentes formes cristallines avec des structures moléculaires différentes, mais avec des propriétés chimiques et physiques similaires. C'est une propriété importante pour les matériaux considérés comme candidats pour la réalisation de nanostructures. Elle leur permet de se stabiliser dans plusieurs structures avec des morphologies différentes sans avoir subi de restrictions spatiales. Dans certains cas, le polymorphisme peut avoir lieu en imposant une restriction le long d'une seule direction dans l'espace, modifiant ainsi l'arrangement atomique selon la direction choisie. Ce type de polymorphisme est appelé polytypisme.

Le passage d'une structure à une autre est souvent accompagné d'un changement au niveau des propriétés du matériau, notamment celles liées à la structure électronique. Certains composants nécessitent l'utilisation d'un matériau possédant une structure électronique avec des caractéristiques bien choisies, telles que la largeur de bande interdite et les transitions optiques directes et indirectes.

Bien que le polymorphisme ait permis d'améliorer certaines propriétés, il n'a pas pu offrir la flexibilité nécessaire pour répondre à toutes les applications souhaitées. Les chercheurs ont donc utilisé d'autres stratégies pour modifier et adapter la structure électronique aux applications désirées.

Le polymorphisme unidimensionnel, ou polytypisme, s'est imposé comme une alternative intéressante par rapport aux méthodes conventionnelles telles que l'alliage, le dopage et la pression hydrostatique. Il permet d'améliorer les propriétés en modifiant uniquement l'arrangement atomique local d'un seul matériau.

Le phénomène de polymorphisme a été observé et étudié dans de nombreux matériaux, en particulier ceux appartenant aux familles III-V et II-VI. En fait, de nombreuses études théoriques et expérimentales ont révélé que la structure zinc-blende (3C) et la structure hexagonale wurtzite (2H) sont les phases polytypes les plus communes des composés III-V et II-VI. Des études théoriques sur les composés III-V, tels que le GaAs, l'InP, l'InAs et l'InSb, ont montré que ces matériaux présentent une forte tendance au polytypisme, pouvant adopter à la fois la phase zinc-blende (ZB) et la phase hexagonale wurtzite (WZ) avec une très faible différence d'énergie totale entre les deux phases.

L'étude des propriétés structurales et électroniques des phases polytypes cubique et hexagonale de l'Oxyde de Béryllium (BeO) est un sujet de recherche très intéressant dans le domaine de la physique des solides. Cette étude nécessite une approche ab-initio qui consiste à résoudre l'équation de Schrödinger afin de déterminer ses propriétés structurales et électroniques.

Dans le présent travail, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code de calcul Quantum ESPRESSO, nous montrons comment le polytypisme affecte les propriétés fondamentales de l'oxyde de béryllium en examinant ses propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et dynamiques de quatre polytypes différents (3C, 6H, 4H, 2H).

Le manuscrit est divisé en deux parties. Le premier chapitre explique les théories du polytypisme, les notations ainsi que les différentes notations utilisées.

Les résultats de notre étude théorique sur le polytypisme de l'Oxyde de Béryllium sont présentés dans le deuxième chapitre, en examinant et interprétant les courbes issues des calculs des propriétés structurales, thermodynamiques, électroniques et dynamiques. Enfin, le manuscrit se termine par une conclusion générale.

Chapitre 1 : Théorie du Polytypisme

1.1 Introduction

Le polytypisme est un variant du polymorphisme dans lequel seule la périodicité le long de l'axe de croissance varie d'un polytype à l'autre conduisant à différentes structures cristallines dues à différentes extensions de mailles élémentaires dans la direction perpendiculaire au plan de croissance dans lequel la périodicité est la même pour tous les polytypes. La définition du polytypisme a évolué avec le temps et les moyens techniques.

Le polytypisme a été découvert par Baumhauer en 1912, pendant ses études sur le carbure de silicium (SiC). Il observa, en utilisant la diffraction des rayons X, que le SiC cristallisant dans la phase 6H peut adopter deux autres phases [1, 2]. Plus tard, il s'est avéré que le SiC a l'aptitude de se stabiliser dans d'autres polytypes, parmi lesquels les polytypes de type : 3C, 15R et 4H.

D'un point de vue géométrique, le polytypisme peut être introduit comme un polymorphisme unidimensionnel [3]. Sur le plan structural, le polytypisme peut être défini comme la faculté d'admettre un nombre quasi illimité de modifications structurales matérialisées chacune par des variations dans l'empilement de feuillets ou de modules élémentaires selon une direction qui est la normale au module d'empilement selon l'axe c .

Cette séquence sera à partir d'une ou de plusieurs structures de base simples. Elle peut contenir des fautes d'empilement dont la quantité et la distribution permet de définir un état de désordre. L'observation de la séquence d'empilement nécessite l'utilisation de techniques plus fines comme la microscopie électronique, car les rayons X ne donnent que des informations statistiques [4].

Le polymorphisme est la faculté pour une substance d'adopter plus d'une structure cristalline, à composition chimique fixée, en fonction des conditions thermodynamiques du milieu de cristallisation. Le polytypisme ne peut être considéré comme du polymorphisme car les structures de bases sont cristallographiquement invariantes. Entre polytypes, les relations entre atomes proches voisins restent identiques ainsi que les énergies internes et les volumes spécifiques. Les variations d'énergie libre de Gibbs pour des empilements différents ne sont donc dues qu'à des variations d'entropie [4]. Cette variation d'entropie entre certains

polytypes peut être liée à la résolution ou au déplacement de faute d'empilements, ainsi qu'à l'évolution de l'état général du désordre.

Le polytypisme est caractérisé par une séquence d'empilement à période élevée.

L'exemple le plus classique est le sulfure de zinc ZnS, pour lequel 150 polytypes ont pu être identifiés avec des périodicités pouvant aller jusqu'à 360 couches. Un autre exemple est le carbure de silicium qui se rencontre sous plus de 45 séquences connues d'empilement des couches hexagonales. Par exemple le polytype de SiC connu sous le nom de 393R à une maille primitive de dimensions $a = 3,079 \text{ \AA}$ et $c = 989,6 \text{ \AA}$. La maille primitive la plus longue observée pour le SiC à une période de 594 couches. Le mécanisme qui produit un ordre cristallographique à si longue distance n'est pas l'existence de forces à longue distance mais la présence de marche en spirales dues aux dislocations dans le germe de croissance [4].

L'existence d'une grande variété de phases polytypiques a poussé les physiciens à trouver un moyen leur permettant de différencier entre les polytypes observés, pour cela des notations spécifiques ont été introduites.

1.2 Notation des polytypes

1.2.1 Notation ABC

La description des polytypes avec la notation ABC consiste à donner la succession des couches A, B et C dans l'ordre dans lequel elles apparaissent lors de l'empilement au sein de la structure. Pour le placement de la première couche, les trois positions A, B et C sont possibles. Une fois que la première couche placée est occupée par exemple les sites A, il n'y a plus que deux possibilités pour les couches situées immédiatement au-dessus (B ou C). En effet, deux couches successives ne peuvent pas occuper les mêmes sites (A, B ou C) afin de préserver la compacité de la structure.

Les deux séquences d'empilement périodiques les plus simples sont la structure zinc-blende de séquence $\dots ABCABC \dots$ et la structure wurtzite, $\dots ABAB \dots$. Ces deux polytypes de base sont représentés sur la figure 1.1

Une variante de la notation ABC a été proposée par Smith et al. [5]. Ils proposèrent comme unité de base des tétraèdres au lieu des bicouches. La figure 1.2 montre l'empilement de tétraèdres élémentaires. A noter que lorsqu'on considère une succession de tétraèdres, contrairement à celle des bicouches, la précision du site (A, B ou C) sur lequel est situé le tétraèdre n'est plus suffisante. En effet, étant donné la nature asymétrique du tétraèdre, le

passage d'un site au suivant peut se faire par simple translation, comme mentionné sur la figure 1.1, ou par translation et rotation du tétraèdre de 180° par rapport à la direction de l'empilement ($[001]_h$).

Afin de distinguer ces deux cas, Jepps et Page ont choisi d'assigner les lettres $\dots ABC \dots$ dans le cas où le passage d'un site au suivant s'effectue par une simple translation, et de rajouter un prime à ces lettres quand le passage d'une couche à la suivante implique aussi une rotation du tétraèdre.

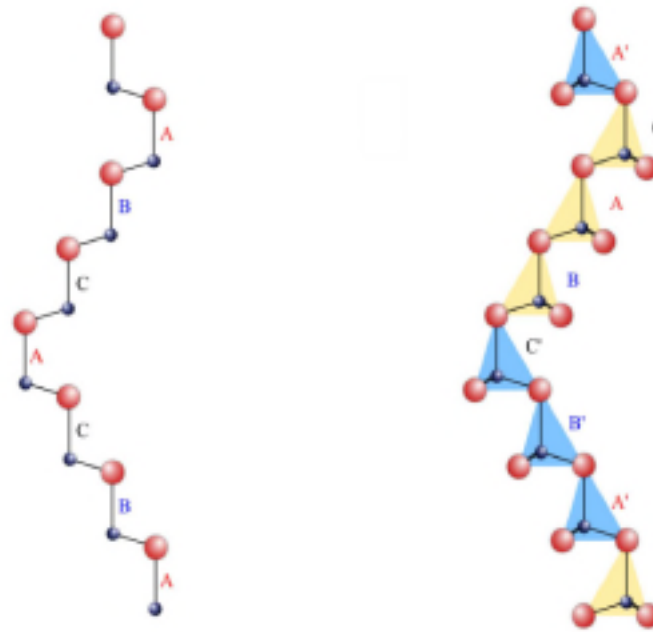


Figure 1.1 : Notation ABC utilisant les bicouches (à gauche) et les tétraèdres (à droite) [6].

Etant donné que chaque position atomique du cristal peut être indexée d'une lettre A, B ou C, la séquence ABC permet de donner une représentation assez complète de la structure du polytype. Cette notation présente cependant un manque d'information au niveau de la symétrie cristalline (cubique, hexagonale, rhomboédrique) du polytype. De plus, elle devient rapidement très conséquente pour les polytypes de grande période, et il devient nécessaire de trouver une écriture plus compacte pour décrire les structures des différents polytypes. Elle reste tout de même très importante car les autres notations qui vont être développées ci-dessous découlent de la notation ABC.

1.2.2 Notation de Ramsdell

En 1947 Ramsdell [7] a introduit une notation spéciale afin de distinguer entre les différentes phases polytypiques d'un matériau. Cette notation fait apparaître la symétrie cristalline dans la classification des polytypes en combinant entre une lettre représentant le réseau de Bravais (C pour le réseau cubique, H pour le réseau hexagonal...) et un nombre correspondant à la période des couches répétées le long de la direction d'empilement.

La figure 1.2 représente les polytypes cubique 3C et hexagonal pH ($p=2, 4, 6$), où p est la période des couches. Les sphères rouges représentent les cations (groupe III du tableau périodique) et bleues les anions (groupe V). La séquence d'empilement des bicouches cation-anion est indiquée par les symboles A, B ou C [8].

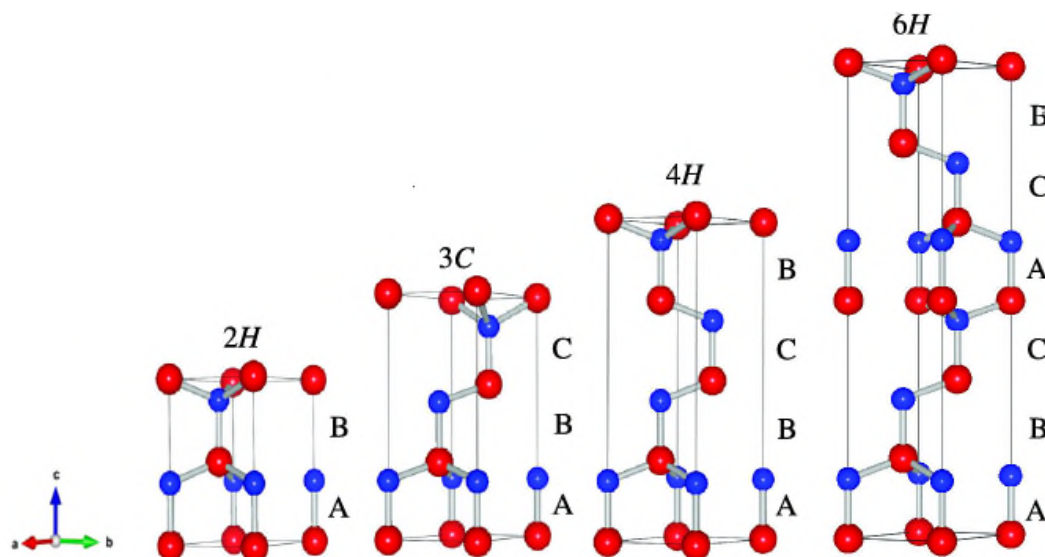


Figure 1.2: Représentation schématique des polytypes cubique 3C et hexagonal pH ($p=2, 4, 6$) [8].

1.2.3 Notation de Haag et de Zhdanov

Haag [9, 10] propose une notation permettant d'avoir les positions relatives des couches entre elles. Il décrit les séquences par une succession de signes « + » et « - ». Lorsque le passage d'une couche à une autre correspond à l'un des mouvements suivants : A-B, B-C, C-A, il attribue un signe positif à la couche car le vecteur de translation correspondant à pour coordonnées $[\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0]$. Dans le cas d'une permutation des sites de type A-C, C-B, B-A lors du passage d'une couche à une autre, le vecteur de translation correspondant est $[\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0]$ ou encore $[-\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0]$, la couche aura donc un signe « - » [9].

La notation de Zhdanov [9, 10] consiste à accoler les différents signes « + » et « - » pour toute la séquence du polytype et à les regrouper à l'aide de chiffres qui précisent le nombre de couches pendant lesquelles le signe est constant. Ainsi, par exemple, le polytype 6H de séquence $\cdots ABCACB \cdots$ aura pour notation de Haag : $+++---$ et sera réduite en (33) par Zhdanov.

1.2.4 Notation de Jagodzinski

A la fin des années 40 Pauling, Jagodzinski et Wyckoff [9, 10] ont introduit une dénomination des polytypes en tenant compte de l'environnement local des couches. L'environnement local d'une couche est déterminé en tenant compte des couches voisines immédiates. Ainsi, une couche B dans une séquence $\cdots ABC \cdots$ à un environnement cubique (noté k), alors que la même couche B dans une séquence $\cdots ABAB \cdots$ à un environnement hexagonal (noté h). Ces symboles dérivent des polytypes de base hexagonale de séquence ABABAB et cubique de séquence ABCABC. Dans un environnement cubique, la configuration de l'enchaînement est de type chaise, alors qu'elle est de type bateau dans l'environnement hexagonal. Ceci est illustré sur la figure 1.3.

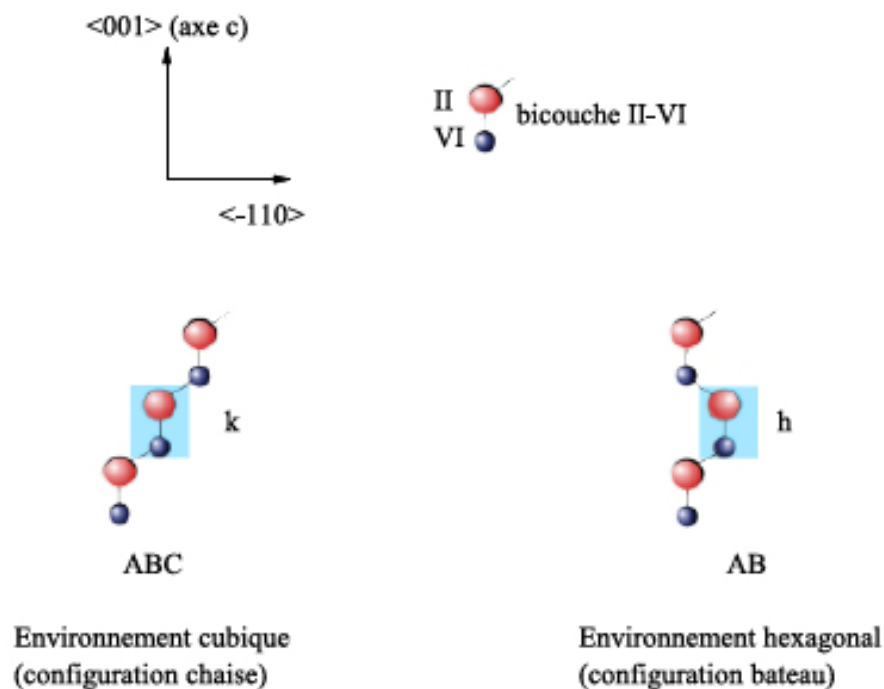


Figure 1.3 : Environnement cubique ou hexagonal de la couche B selon la position des premiers voisins [10].

Cette notation permet d'obtenir le taux d'hexagonalité des polytypes en calculant le rapport $\frac{N_h}{N_h+N_k}$, où N_h et N_k sont respectivement le nombre de "h" et de "k" dans la séquence du polytype. En effet, le polytype 3C aura pour notation une succession de "k" car toutes les couches ont un environnement cubique. Ce polytype est alors cubique à 100% et a donc une hexagonalité nulle. A l'inverse, le polytype 2H dont toutes les couches ont un environnement hexagonal "h" a une hexagonalité de 100%.

La figure 1.4 ci-dessous regroupe les différentes notations (bicouches, tétraèdres, Jagodzinski et Haag -Zhdanov) des principaux polytypes 3C, 2H, 4H et 6H.

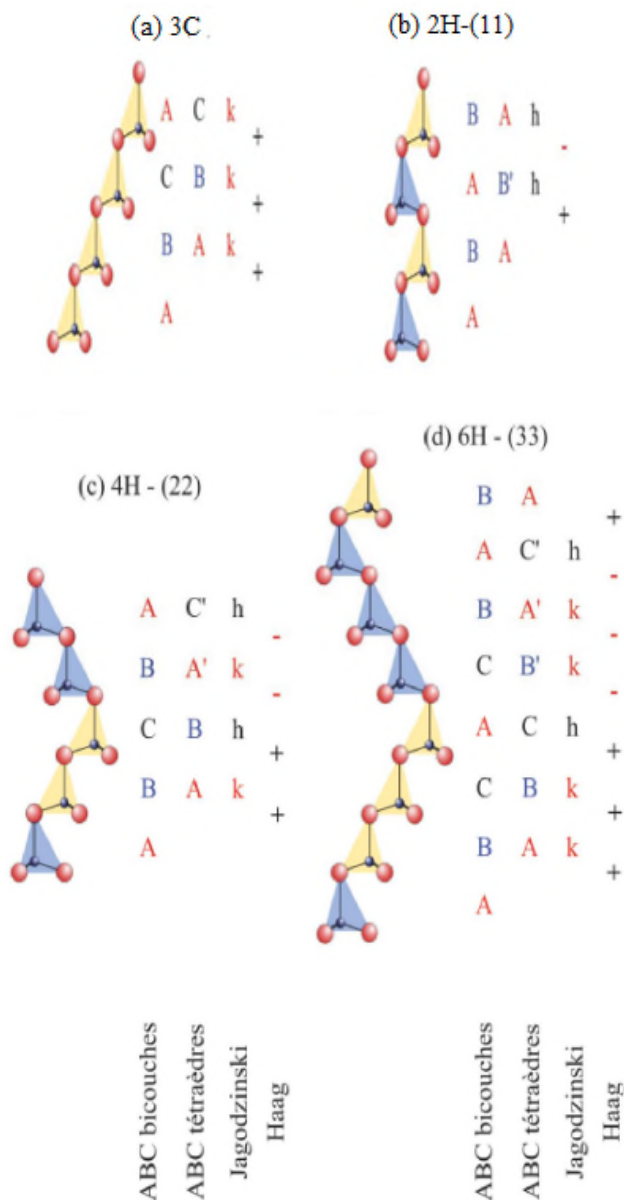


Figure 1.4 : Différentes notations des principaux polytypes : (a) 3C, (b) 2H, (c) 4H et (d) 6H [6].

1.3 Théories et origines du polytypisme

Le Polytypisme a incité les chercheurs à multiplier leurs travaux dans le but de comprendre d'où émane cette propriété et de comprendre le mécanisme de formation des phases polytypiques. Elles peuvent être séparées en deux catégories : les théories cinétiques (de croissance) et les théories thermodynamiques.

1.3.1 La théorie cinétique

Les théories cinétiques du polytypisme sont toutes des variantes de la théorie initialement proposée par Frank en 1951. Il proposa une idée basée sur la croissance en spirale autour d'un défaut bidimensionnel comme la dislocation vis. La présence de cette dernière dans le matériau engendre une marche atomique en surface facilitant la croissance en évitant la nucléation bidimensionnelle [10]. Une spirale se génère quand la marche atomique générée se développe autour de la dislocation vis [9, 10].

Au cours de ce processus, le vecteur de Burgers de la dislocation vis détermine la périodicité de la structure désirée, s'il est multiple du paramètre de maille, la structure forgée continue sa croissance, si ce n'est pas le cas, une phase avec un paramètre de maille correspondant à la hauteur de la marche atomique croît. Ainsi, la création de polytypes avec tous les paramètres de maille peut être envisagée selon la norme du vecteur de Burgers de la dislocation vis source de la croissance.

La théorie cinétique a été soutenue par plusieurs observations de spirales de croissance [11,12]. Cependant, la théorie cinétique présente des limites, elle ne permet pas de prédire quel polytype va croître. De plus, la quasi-totalité des structures obtenues en se basant sur cette théorie sont ordonnées, ce qui ne justifie pas la présence de certains défauts d'empilement.

1.3.2 Les théories thermodynamiques

Les théories basées sur des considérations thermodynamiques supposent que les polytypes sont des phases stables thermodynamiquement et que la structure la plus stable dépend des conditions externes (température, pression.....).

1.3.2.1 Théorie de Jagodzinski

En tentant de contourner la limite imposée par la théorie cinétique, plusieurs modifications ont été proposées. Pandey et Krishna [13] ont considéré l'influence de défauts

d'empilement de basse énergie présents près de la surface de la matrice de base (sur la croissance en spirale des structures polytypiques). Cette considération leur a permis de prédire des séries de structures très similaires à celles observées dans le SiC et dans le CdI₂. Cependant, le choix de la série de structures la plus probable reste à trouver en utilisant la méthode appropriée.

Jagodzinski a adopté la notion de désordre unidimensionnel pour introduire sa théorie thermodynamique. Le désordre est dû à la présence de fautes d'empilement dans la structure. Pour les composés forgés par un empilement compact d'unités structurales élémentaires identiques, chaque unité élémentaire a deux possibilités de s'empiler au-dessus d'une autre, les deux configurations sont équivalentes d'un point de vue énergétique, de ce fait, les liaisons entre les premiers et seconds voisins sont quasi-identiques, ceci implique une très faible variation au niveau de l'énergie libre. Il s'ensuit que l'insertion de fautes d'empilement dans les structures nécessite très peu d'énergie et de ce fait s'en trouve facilitée.

Selon Jagodzinski, le désordre peut être quantifié en utilisant une entropie, cette entropie se décompose en deux composantes, une de configuration et l'autre de vibration.

Cette théorie permet d'expliquer aussi bien l'existence de polytypes de courtes et de longues périodes. Lorsque la période d'un polytype est courte, l'entropie de vibration reste suffisamment élevée pour permettre une répartition non aléatoire des défauts, la corrélation des fautes d'empilement est donc favorisée. Une augmentation de la période d'un polytype s'accompagne d'une diminution du terme d'entropie de vibration. Comme l'état plus ou moins ordonné d'une structure n'est lié qu'à l'entropie de vibration, cette théorie suppose que plus la période des polytypes est grande et plus la probabilité de fautes augmente et leur répartition devient de plus en plus aléatoire (moins de corrélation).

1.3.2.2 Modèle d'Ising (ANNNI)

Jagodzinski a introduit une théorie thermodynamique qui a réussi à expliquer la présence des phases polytypes de courtes et de longues périodes mais elle n'a pas été en mesure de donner un mécanisme convaincant pour expliquer leur stabilité.

Afin d'améliorer la théorie thermodynamique en introduisant la stabilité, Hazen et Finger [14] et Price [15] ont considéré la stabilité des structures polytypiques en termes d'énergie d'interaction entre les unités structurales des composants. Cela donne une explication satisfaisante pour les polytypes de courtes périodes mais ne suffit pas à expliquer

l'existence de structures à longue période. Il est donc nécessaire de prendre en considération des interactions qui ont une gamme de l'ordre de leur période.

Le modèle d'interaction ANNNI (Axial Next Nearest Neighbour Ising model) est également une approche thermodynamique du polytypisme qui prend en compte l'énergie d'interaction entre les unités élémentaires de la structure. Géométriquement, les structures des différents polytypes se distinguent par l'agencement de leurs couches le long de la direction [001]. Tous les polytypes peuvent être décrits selon l'arrangement de bicouches qui peuvent avoir un environnement cubique ou hexagonal [16].

Les interactions entre les bicouches constituant un polytype nous permettent de déterminer son énergie totale, cette dernière peut être représentée sous la forme [8]:

$$E = E_0 - \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{\infty} J_j \sigma_j \sigma_{i+j} \quad (1.1)$$

E_0 est l'énergie du polytype sans aucune interaction mutuelle entre les couches et J_j les énergies d'interactions de deux bicouches.

Les étudiés diffèrent par l'empilement de la bicouche cation-anion le long de la direction cubique [111] ou hexagonale équivalente [0001]. Le caractère unidimensionnel des différences d'empilement suggère la description des polytypes en termes de modèle d'Ising unidimensionnel [8], où la $i^{\text{ème}}$ bicouche cubique (hexagonale) est représentée par un pseudospin up $\sigma_i = +1$ (down $\sigma_i = -1$) [8].

Notre étude est limitée à l'analyse uniquement de l'interaction entre les trois bicouches voisines représentée par les trois énergies d'interaction J_1 , J_2 et J_3 [6, 17] (toutes les valeurs de J_i avec $i > 3$ seront négligées puisque les énergies d'interactions correspondantes sont très faibles).

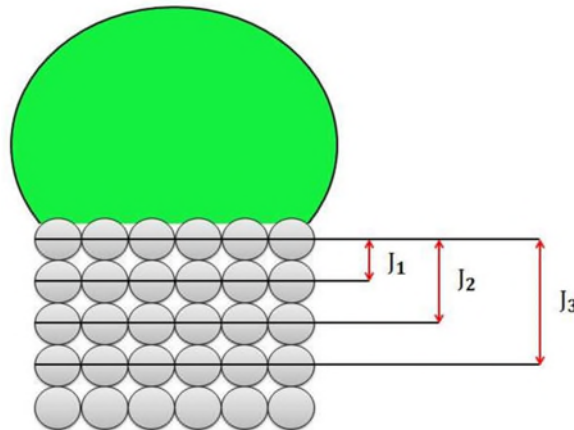


Figure 1.5: Représentation schématique de l'interaction intercouches [6].

Le paramètre J peut être obtenu en termes d'énergies totales E_{3C} , E_{2H} , E_{4H} et E_{6H} par paire Be-O dans le cristal parfait [8, 17] :

$$J_1 = (2 E_{2H} - E_{3C} + 3E_{4H} - 3E_{6H})/4 \quad (1.2)$$

$$J_2 = -(E_{2H} + E_{3C} - 2E_{4H})/4 \quad (1.3)$$

$$J_3 = -(E_{3C} + 2E_{4H} - 3E_{6H})/4 \quad (1.4)$$

a) La préférence de stabilité

La préférence de stabilité des structures WZ-ZB des matériaux III-V et II-VI présente une grande corrélation au signe de J_1 , les matériaux avec J_1 négatif adoptent la phase WZ, tandis que les matériaux avec J_1 positif se stabilisent dans la phase ZB [6].

L'environnement atomique local et les propriétés physiques et chimiques (rayon atomique, électronégativité et ionicité) des atomes constituant le polytype jouent un rôle fondamental dans la détermination du signe de J_1 . Le signe de J_1 résulte de la compétition entre la contribution électrostatique à travers le transfert de charge et la contribution électronique.

Les rapports d'interactions J_1/J_2 et J_3/J_2 nous permettent de concevoir un diagramme de phase définissant les régions de stabilité 3C, 6H, 4H et 2H. Un exemple de diagramme de phase est présenté sur la figure 1.6 pour les matériaux III-V, III-N en comparaison avec le SiC-4H [8].

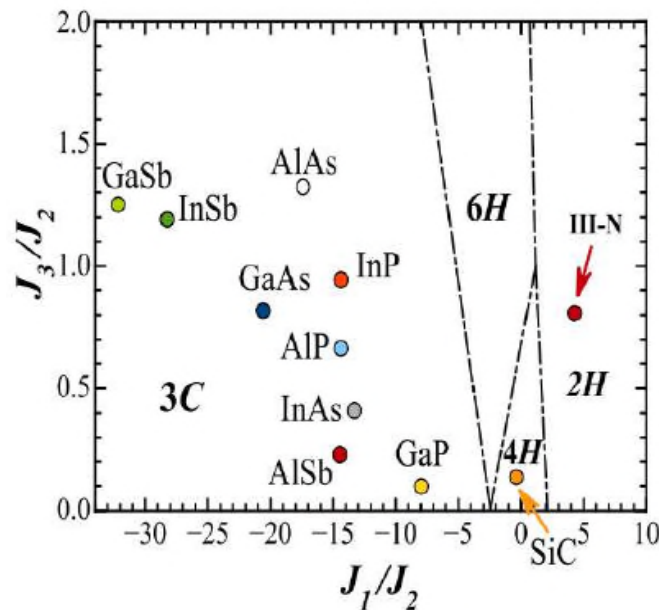


Figure 1.6 : Diagramme de phase des polytypes III-V et III-N en comparaison avec la structure 4H du composé SiC obtenu en utilisant le modèle d'Ising (ANNNI) [8].

b) Les défauts d'empilement

Le modèle ANNNI nous permet d'extraire d'autres informations importantes telle que la configuration énergétique des défauts bidimensionnels, comme l'énergie de formation des défauts d'empilement en utilisant les énergies d'interactions [8].

Puisque l'empilement normal dans le polytype zinc-blende est ABCABCABC. . . . le défaut d'empilement intrinsèque (ISF) représente une bicouche retirée de la séquence d'empilement infinie. Il peut en résulter un ABCA/CABC. . . empilement si une couche B est supprimée [8]. On peut parler de défaut d'empilement extrinsèque (ESF) après ajout d'une couche à la séquence d'empilement. En ajoutant une bicouche C, la séquence d'empilement résultante est ABCA/C/BCABC. . . [8]. Le défaut d'empilement double (TSF) est défini par l'ajout d'une double couche [6].

Dans le modèle ANNNI, les énergies de formation, E_f , d'un tel défaut d'empilement par rapport à l'empilement infini du polytype 3C peuvent être facilement déduites. Les énergies de formation d'un défaut d'empilement par maille élémentaire bidimensionnelle perpendiculaire à la direction d'empilement sont données par [6, 10, 18] :

$$E_f(ESF) = 4J_1 + 8J_2 + 8J_3 \quad (1.5)$$

$$E_f(ISF) = 4(J_1 + J_2 + J_3) \quad (1.6)$$

$$E_f(TSF) = 2J_1 + 4J_2 + 6J_3 \quad (1.7)$$

En utilisant le modèle ANNNI, les énergies de formation des défauts d'empilement γ_{ESF} , γ_{ISF} et γ_{TSF} par unité de surface découlent de $E_f(ESF, ISF, TSF)$ par division par l'aire $\frac{\sqrt{3}}{4} a^2$ d'un atome dans le plan (111).

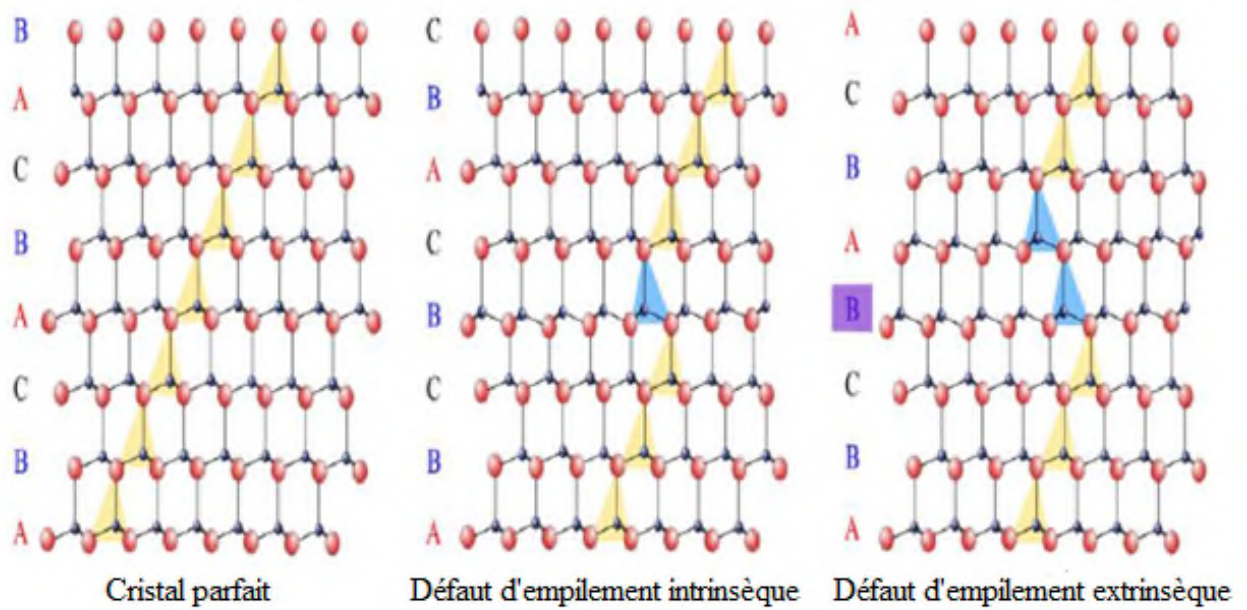


Figure 1.7 : Empilement dans un cristal parfait, cristal contenant une faute d'empilement intrinsèque et cristal contenant une faute d'empilement extrinsèque [6].

Chapitre 2 :

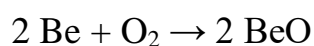
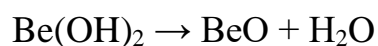
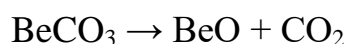
Résultats et discussions

2.1 Présentation du composé BeO

L'oxyde de Beryllium, connu aussi sous le nom de glucine, est un composé inorganique de formule chimique BeO. Ce solide cristallin de couleur blanche est un isolant électrique. Il est aussi doté d'une conductivité thermique supérieure à celle des autres composés non-métaux hormis le diamant, et supérieure également à celle de certains métaux.

2.1.1. Préparation et réactions

L'oxyde de béryllium peut être obtenu par calcination du carbonate de Béryllium BeCO₃, par déshydratation de l'hydroxyde de Béryllium Be(OH)₂, ou encore par combustion du béryllium métallique :



A l'air libre, la combustion du béryllium métallique donne un mélange d'oxyde BeO et de nitrure Be₃N₂.

A noter que, contrairement aux oxydes des autres éléments de la même colonne, BeO est amphotère et non basique.

L'oxyde de béryllium est inerte à haute température (plus de 800 °C) mais peut être dissous dans le bifluorure d'ammonium [NH₄⁺](HF₂⁻) aqueux ou dans une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ concentré et de sulfate d'ammonium [NH₄⁺]₂(SO₄²⁻).



Figure 2.1 : Echantillon d'oxyde de Béryllium pure à 99 %

L'oxyde de béryllium est un composé particulièrement cancérigène qui doit être manipulé avec de grandes précautions. Inhalé, il est susceptible de provoquer la béryllose. Néanmoins, sous forme céramique, il ne présente pas de toxicité, même si les mesures de protections sont très strictes quant à son utilisation.

2.1.2. Structure

A température ambiante, l'oxyde de béryllium a une structure cristalline hexagonale de type wurtzite (voir figure 2.2) contrairement aux oxydes des autres éléments de la même colonne (MgO, CaO, SrO et BaO) qui ont une structure cubique (zinc-blende).

On note qu'à haute température le composé BeO adopte une structure tétragonale.

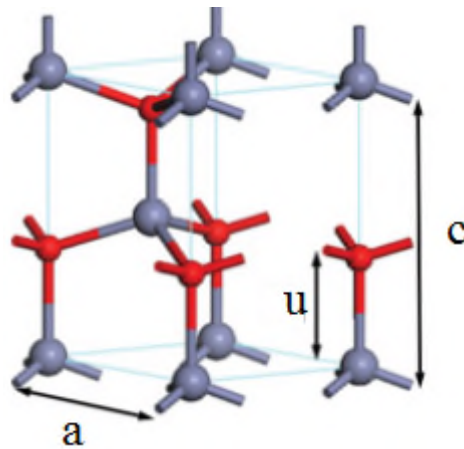


Figure 2.2 : Cellule unitaire wurtzite de l'oxyde de Béryllium BeO

2.1.3. Applications

L'Oxyde de Béryllium possède un indice de réfraction faible (1,72 à 600 nm), une très large bande interdite lui conférant une fenêtre de transmission exceptionnelle, une résistivité élevée ($\rho > 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$), de bonnes propriétés mécaniques et une excellente conductivité thermique ($250\text{--}330 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$) [19].

L'oxyde de béryllium est largement utilisé dans la métallurgie, la technologie de l'électronique sous vide, la technologie nucléaire et la microélectronique pour sa conductivité thermique élevée, son caractère isolant et sa constante diélectrique basse.

a) L'électronique de puissance et circuits intégrés :

Le BeO est un matériau céramique possédant une grande conductivité thermique et une faible constante diélectrique, faisant de lui un matériau largement utilisé dans la technologie électronique. Jusqu'à présent, les céramiques d'oxyde de béryllium ont été utilisées dans les systèmes micro-ondes de haute puissance, dans les transistors haute-fréquence et dans les composants de puces à haute densité [20].

b) Réacteurs nucléaires :

Les matériaux céramiques sont parmi les plus utilisés dans les réacteurs nucléaires. Dans les réacteurs, ils reçoivent des radiations de la part de particules de haute énergie et de rayons béta. En plus d'avoir une excellente résistance à la chaleur et à la corrosion, les céramiques d'oxyde de béryllium possèdent aussi une stabilité structurale notable. L'oxyde de béryllium peut aussi servir de combustible nucléaire lorsqu'il est combiné avec les céramiques d' U_2O .

c) Autres applications :

Le caractère à la fois réfractaire et léger de BeO lui assure une utilisation dans l'aéronautique dans les moteurs à fusés [20]. Il est également utilisé comme céramique de structure pour les lampes électroniques, les magnétrons et les lasers à gaz [20].

2.2 Méthode de calcul et structures utilisées

Le formalisme de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) [21, 22] a été adopté afin d'étudier les propriétés structurales, dynamiques et électroniques du composé binaire BeO dans quatre structures différentes cubique-3C et hexagonale 2H, 4H et 6H. Ces propriétés sont prédites en utilisant la méthode du Pseudopotentiel implémentée dans le code Quantum Espresso [23].

Le potentiel d'échange et de corrélation est utilisé en adoptant l'approximation de la densité locale (LDA) [24]. La fonction d'onde de Kohn-Sham est développée en utilisant une onde plane avec une énergie de coupure de 60 Ry. Le calcul auto-cohérent appelé aussi SCF (pour Self-Consistent-Field) est effectué en utilisant un échantillonnage de la première zone de Brillouin (ZB) avec une grille de Monkhorst Pack (MP) [25] de $6 \times 6 \times 6$, $6 \times 6 \times 4$, $6 \times 6 \times 3$ et $6 \times 6 \times 2$ pour les structures 3C, 2H, 4H et 6H, respectivement. La théorie de perturbation de la fonctionnelle de densité (DFPT) [26] est utilisée pour prédire les propriétés dynamiques en

calculant les fréquences des phonons. Des grilles MP de $6 \times 6 \times 6$, $6 \times 6 \times 4$, $6 \times 6 \times 2$ et $6 \times 6 \times 2$ sont utilisées pour les structures 3C, 2H, 4H et 6H, respectivement. Tous ces paramètres assurent une convergence d'énergie totale de 10^{-4} eV/maille. La relaxation de chaque structure est effectuée jusqu'à ce que toutes les forces agissant sur chaque atome soient réduites à des valeurs inférieures à 10^{-5} eV/Å. La structure d'équilibre est obtenue en minimisant l'énergie totale en tenant compte de la relaxation des atomes.

Dans le cas de la structure zinc-blende, les paramètres d'équilibre (paramètre de maille a et module de compressibilité) sont obtenus par minimisation de l'énergie totale en fonction du volume.

Chaque polytype hexagonal pH ($p=2, 4, 6$) est caractérisé par deux constantes de réseau a et c et un paramètre interne ($p-1$), nécessitant une procédure répartie sur trois étapes et incluant la relaxation des atomes [27] :

1. Calculer l'énergie totale $E = E(a, c)$ sur une grille régulière (a, c).
2. Optimiser le paramètre interne u pour la valeur optimale (a, c) de l'étape précédente.
3. Optimiser l'énergie $E(a, c)$ pour la valeur du paramètre interne u optimisé.

On applique l'équation de Murnaghan [28] pour déterminer l'énergie d'équilibre, le volume d'équilibre ($V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \frac{c}{p}$ où p représente le nombre de bicouches dans une maille élémentaire), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' .

2.2.1. La structure Zinc blende

Pour la structure zinc blende (3C), l'empilement compte trois couches répétées périodiquement (ABC ABC). Toutes les liaisons A-B sont identiques, les angles sont exactement tétraédriques (109.5°).

La phase cristalline 3C du composé BeO utilisée dans les calculs est présentée sur la figure 2.3.

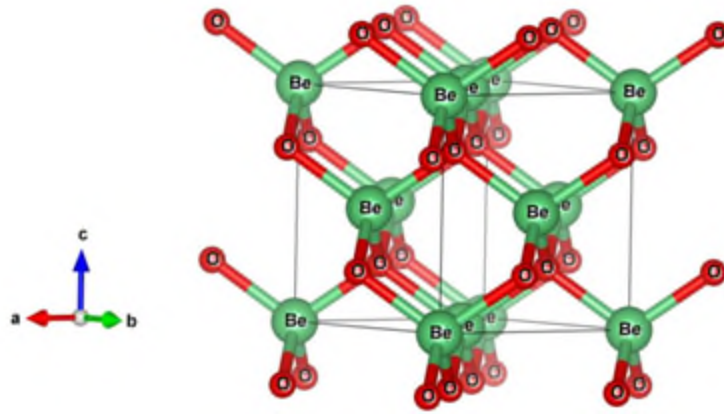


Figure 2.3 : Structure Zinc Blende du composé BeO

2.2.2. Les polytypes hexagonaux

Les polytypes hexagonaux 2H, 4H et 6H sont représentés respectivement par des mailles élémentaires de quatre, huit et douze atomes. La structure wurtzite (2H) se caractérise par la répétition de deux couches (AB AB.....). Les séquences d'empilement comportent quatre couches pour le polytype 4H et six couches pour le polytype 6H, qui correspondent respectivement à (ABCB ABCB.....) et (ABCACB ABCACB.....).

L'hexagonalité est définie comme étant le rapport des couches hexagonales et le nombre total de bicouches par cellule unitaire : 0% pour la phase 3C, 33% pour la phase 6H, 50% pour la phase 4H et 100% pour la phase 2H.

Les phases polytypiques hexagonales 2H, 4H et 6H du composé BeO utilisées dans cette étude sont représentées sur les figures 2.4, 2.5 et 2.6, respectivement.

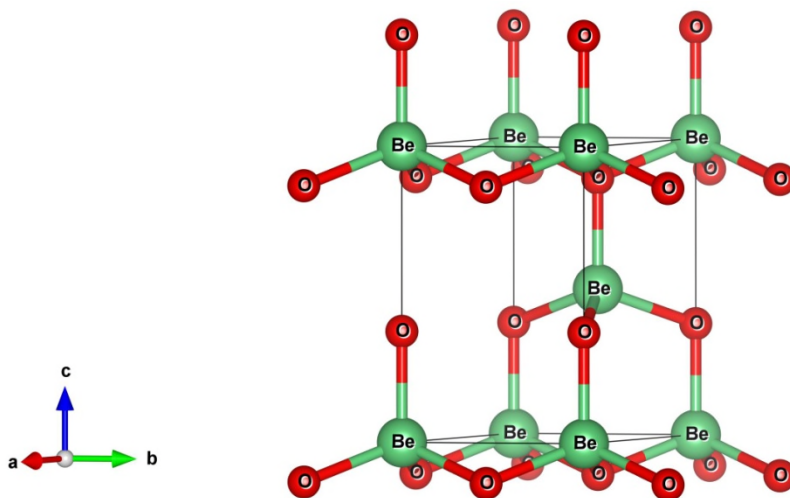


Figure 2.4 : Structure wurtzite (2H) du composé BeO

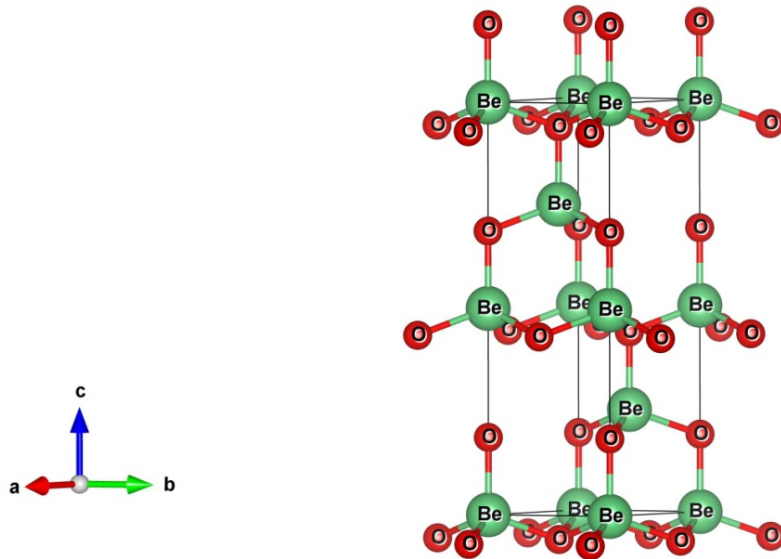


Figure 2.5 : Structure wurtzite (4H) du composé BeO

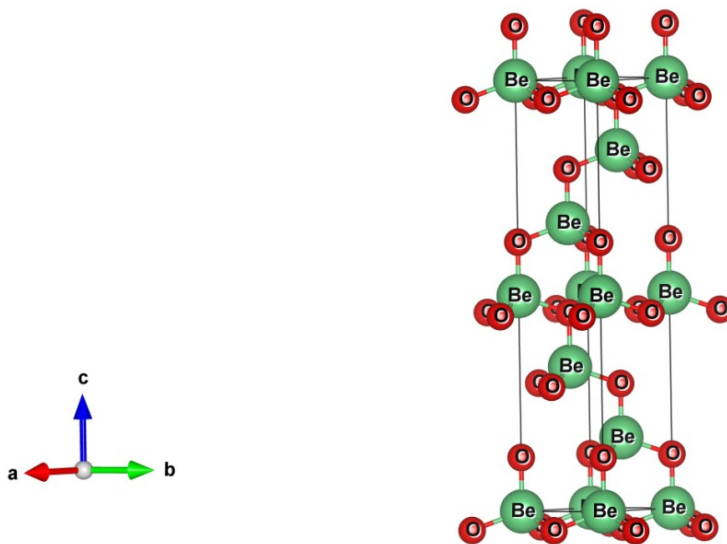


Figure 2.6 : Structure wurtzite (6H) du composé BeO

2.3 Propriétés structurales

L'énergie totale $E(a,c)$ calculée sur une grille régulière (a,c) en utilisant l'approximation LDA est représentée sur la figure 2.7 pour les polytypes 2H, 4H et 6H. L'optimisation structurale des quatre polytypes du composé BeO nous permet d'obtenir les paramètres d'équilibre structuraux donnés dans le tableau 2.1, à savoir le paramètre de maille a , le paramètre de déformation globale c/a , ainsi que le module de compressibilité B_0 estimé en GPa

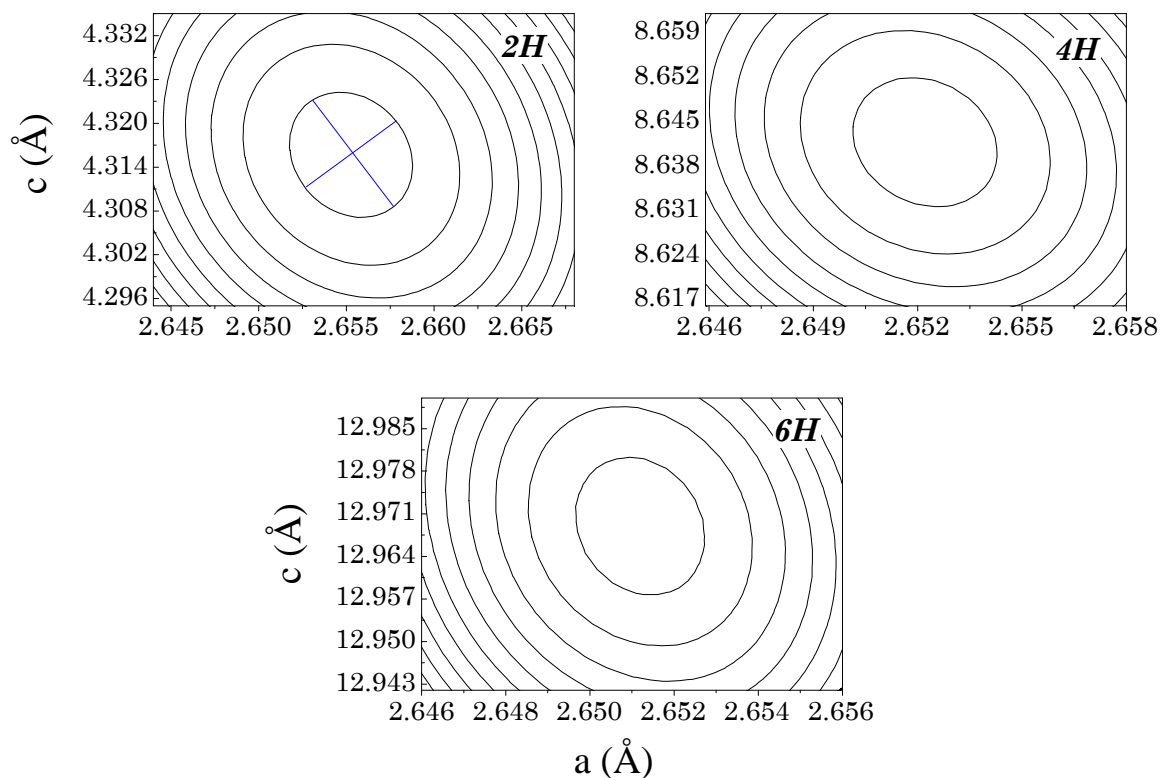


Figure 2.7 - Lignes iso-énergétiques des énergies totales $E(c,a)$ des polytypes 2H, 4H et 6H du composé BeO en approximation LDA. Le centre permet de déterminer les valeurs d'équilibre a et c .

Polytype	a (Å)	c/a	B_0 (GPa)
3C	2.649	1.633	231.156
6H	2.651	1.630	232.048
4H	2.652	1.629	232.053
	2.655	1.625	232.016
2H	2.710 ^a	1.626 ^a	
	2.688 ^b	1.619 ^b	
	2.698 ^c	1.622 ^c	

^a Autre calcul DFT (GGA) [29],

^b Autre calcul DFT (GGA) [30].

^c Expérimental [31].

Tableau 2.1 – Paramètres d'équilibre structuraux (a , c/a) et module de compressibilité (B_0) du composé BeO.

L'évolution des paramètres a et c/a en fonction de l'hexagonalité, notée h , est présentée sur la figure 2.8. On remarque que le paramètre de maille a croît linéairement avec h . L'origine de cette augmentation est due essentiellement à l'allongement de la longueur de la liaison Be-O lorsque l'hexagonalité est augmentée.

Le paramètre de déformation globale c/a est inversement proportionnel à l'hexagonalité. Il présente lui aussi une dépendance linéaire à cette dernière.

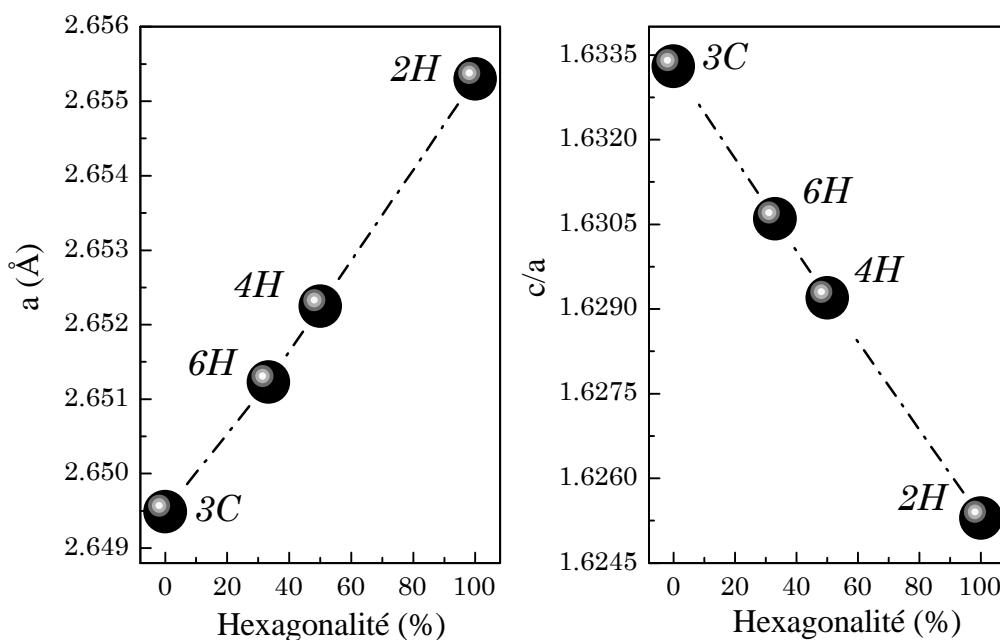


Figure 2.8 : Variation du paramètre de maille a et du rapport c/a en fonction de l'hexagonalité du composé BeO.

2.4 Relaxation structurale

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

Les positions atomiques des polytypes hexagonaux (2H, 4H et 6H) considérés dans cette étude peuvent être décrites en utilisant les vecteurs primitifs. Les formules générales des sites anioniques et cationiques sont données par : $(0, 0, u)$, $(1/3, 2/3, v)$, $(2/3, 1/3, w)$

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

$$u(\text{Be})=0, \quad u(\text{O})=3/8+\varepsilon(1)$$

Où $\varepsilon(1)$ est un paramètre sans dimension qui mesure la déviation par rapport à la position idéale $u_0=3/8$.

Dans le cas du polytype 4H, nous obtenons 4 positions :

$$u(\text{Be})=0, \quad u(\text{O})=3/16+\varepsilon(1)$$

$$v(\text{Be})=1/4+\delta(2), \quad v(\text{O})=7/16+\varepsilon(2)$$

Les positions obtenues dans le cas d'un polytype de type 6H sont :

$$u(\text{Be})=0, \quad u(\text{O})=1/8+\varepsilon(1)$$

$$v(\text{Be})=1/6+\delta(2), \quad v(\text{O})=7/24+\varepsilon(2)$$

$$w(\text{Be})=1/3+\delta(3), \quad w(\text{O})=11/24+\varepsilon(3)$$

Dans les équations précédentes, nous choisissons le paramètre $\delta(1)=0$. Ainsi, les positions atomiques à l'intérieur d'une maille unitaire hexagonale caractérisée par les constantes de réseau a et c sont définies par les $(p-1)$ paramètres de maille interne $\varepsilon(1), \dots, \varepsilon(p/2), \delta(2), \dots, \delta(p/2)$, comme indiqués sur la figure 2.9.

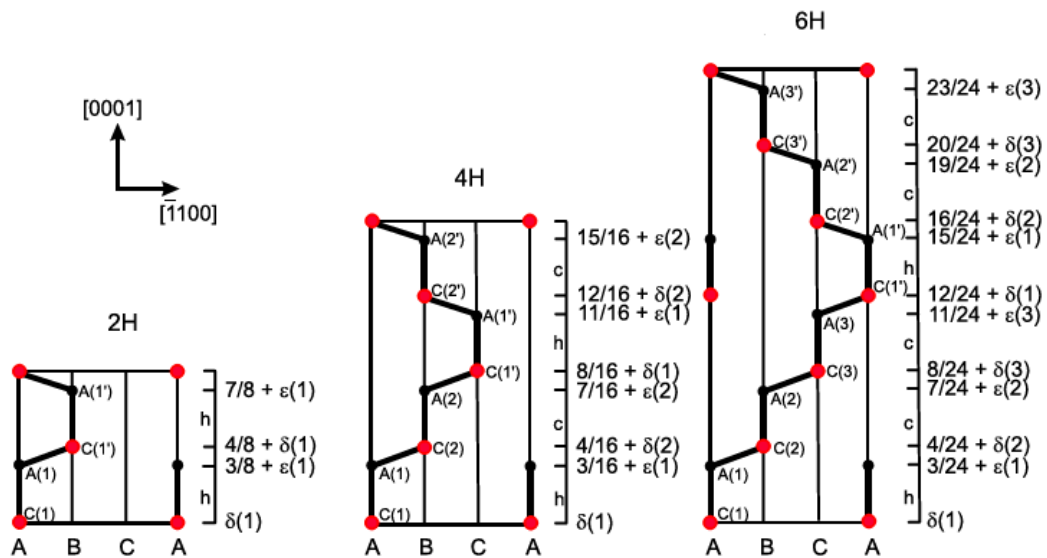


Figure 2.9 : Représentation schématique de la projection d'une cellule unitaire des polytypes hexagonaux illustrant les déviations $\varepsilon(i)$ et $\delta(i)$ suivant l'axe c [8].

Les paramètres internes u_i des polytypes wurtzites (6H, 4H et 2H) du composé BeO sont regroupés dans le tableau 2.2 et comparés avec les valeurs idéales.

Polytype	Paramètre interne u	
	LDA	Valeur idéale
2H		
u_1	0.376 0.377 ^a 0.379 ^b 0.378 ^c	0.375
4H		
u_1	0.187	0.187
u_2	0.249	0.250
u_3	0.437	0.437
6H		
u_1	0.125	0.125
u_2	0.166	0.166
u_3	0.291	0.291
u_4	0.333	0.333
u_5	0.458	0.458

^aautre calcul DFT(GGA) [29]. ^bautre calcul DFT (GGA) [30]. ^c experimental [31].

Tableau 2.2 : Paramètres internes u_i des polytypes 2H, 4H et 6H du composé BeO.

2.5 Stabilité énergétique

Afin de déterminer la phase la plus stable parmi les quatre polytypes étudiés, nous avons calculé l'énergie de cohésion (E_{coh}). La variation de E_{coh} en fonction du volume est présentée sur la figure 2.10. L'énergie de cohésion obtenue pour les différents polytypes (3C, 6H, 4H, 2H) suit l'ordre suivant $E(3C) > E(6H) > E(4H) > E(2H)$.

On déduit ainsi que la phase wurtzite 2H est la plus stable. On peut aussi remarquer à partir de la figure la présence d'une forte compétition énergétique entre les phases 3C, 6H, 4H d'un côté et la phase la plus stable 2H de l'autre. La différence d'énergie ΔE entre les phases 3C et 2H est $E(2H)-E(3C) \sim 12$ meV, entre 6H et 2H est $E(2H)-E(6H) \sim 8$ meV et entre 4H et 2H est $E(2H)-E(4H) \sim 6$ meV.

Il est judicieux de noter qu'en vertu de cette très faible différence d'énergie entre les phases 6H, 4H d'un côté et la phase 2H de l'autre, les phases 6H et 4H possèdent une forte possibilité de synthèse. Il suffit pour cela d'ajuster les conditions de croissance telles que la température de croissance et la structure du substrat.

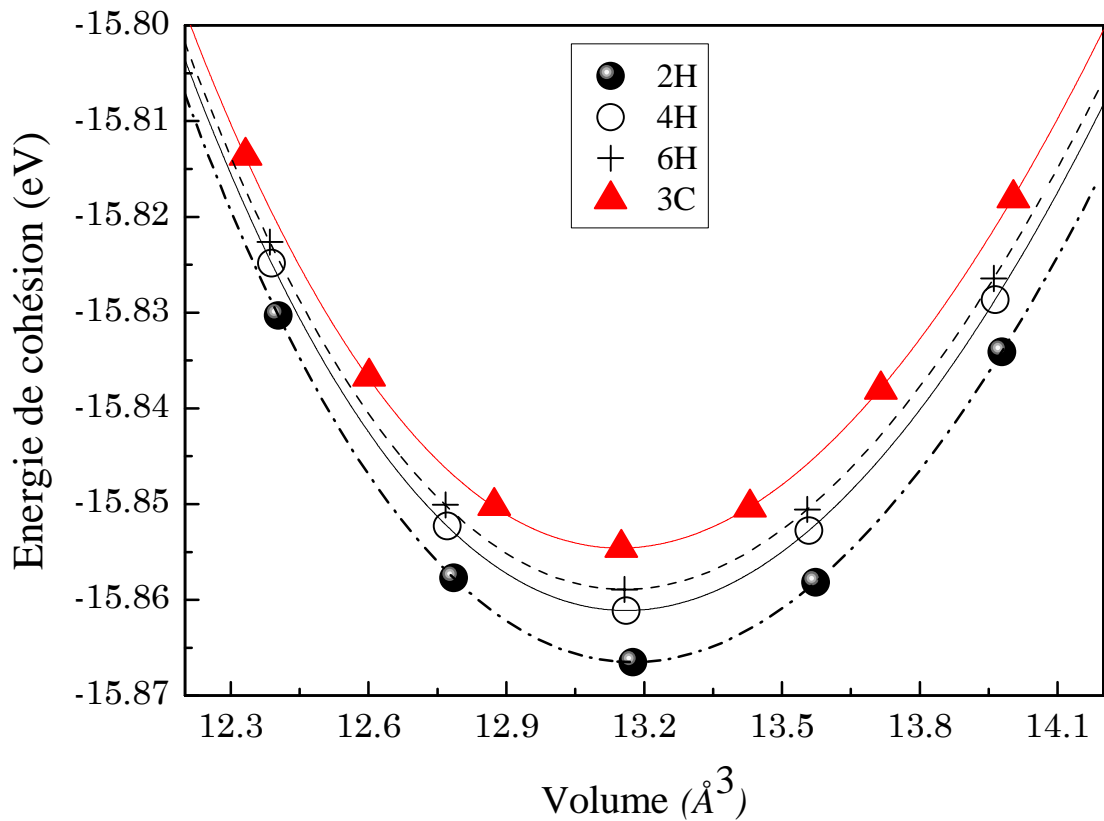


Figure 2.10 : Energie de cohésion en fonction du volume de la phase 3C et des polytypes 2H, 4H et 6H du composé BeO.

2.6 Propriétés dynamiques

2.6.1. Stabilité dynamique

Les spectres des phonons des polytypes 3C, 6H, 4H et 2H obtenus en utilisant l'approximation LDA sont représentées sur les figures 2.11, 2.12, 2.13 et 2.14, respectivement. Toutes les fréquences obtenues sont positives (absence de modes imaginaires) dans l'ensemble de la zone de Brillouin.

La phase 2H la plus stable à température ambiante est aussi stable du point de vue dynamique. Il en va de même pour les autres phases étudiées 4H, 6H et 3C qui sont aussi dynamiquement stables.

Le composé BeO sous sa forme 3C présente une cellule unitaire contenant deux atomes, ce qui donne lieu à six modes de vibrations dans la première zone de Brillouin, au point Γ . Ces six modes incluent trois modes acoustiques (deux modes transversaux et un mode longitudinal), tandis que les autres sont des modes optiques. En revanche, pour le polytype 2H de BeO, la cellule unitaire contient quatre atomes, ce qui donne naissance à douze modes de vibrations au point Γ .

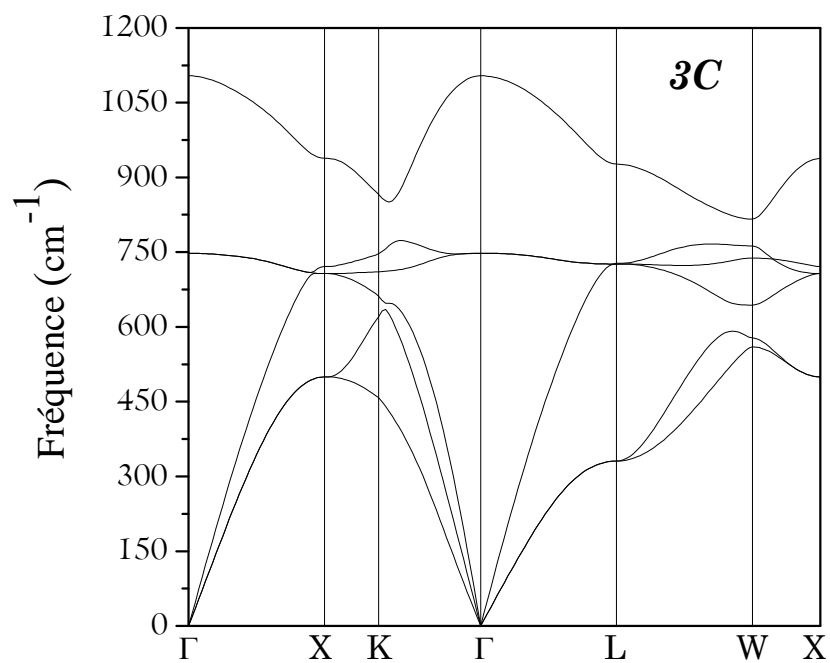


Figure 2.11 : Courbe de dispersion des phonons du BeO dans la structure 3C.

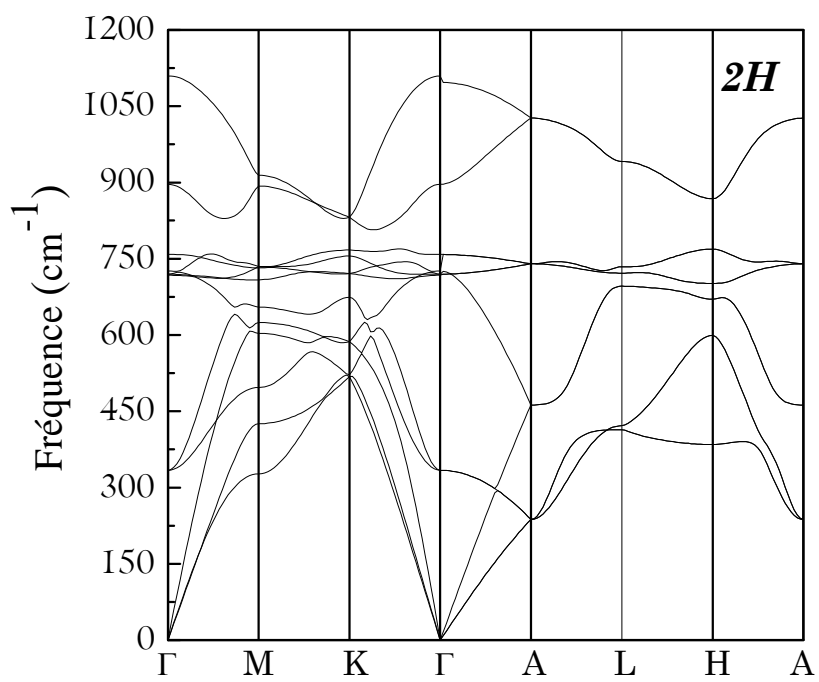


Figure 2.12 : Courbe de dispersion des phonons du composé BeO dans la structure 2H.

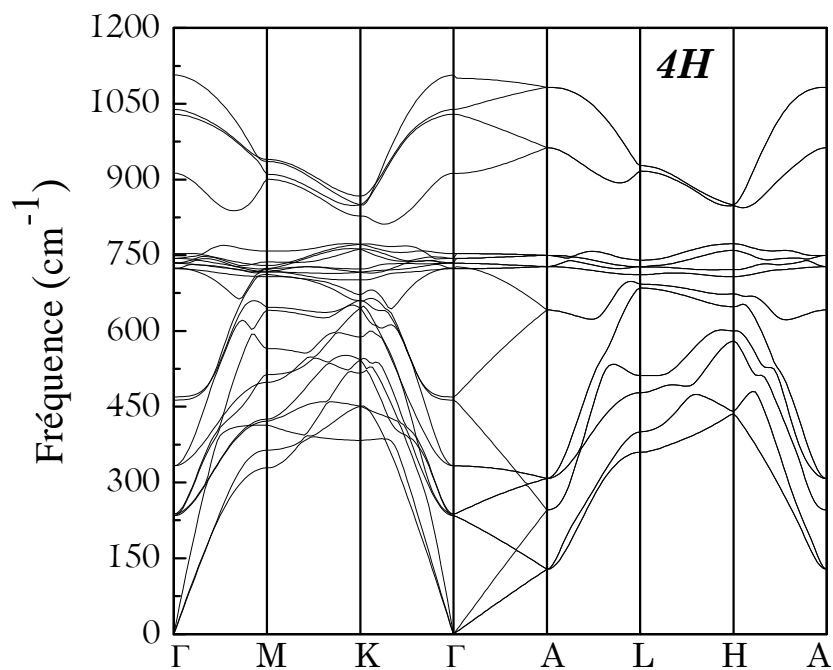


Figure 2.13 : Courbe de dispersion des phonons du composé BeO dans la structure 4H.

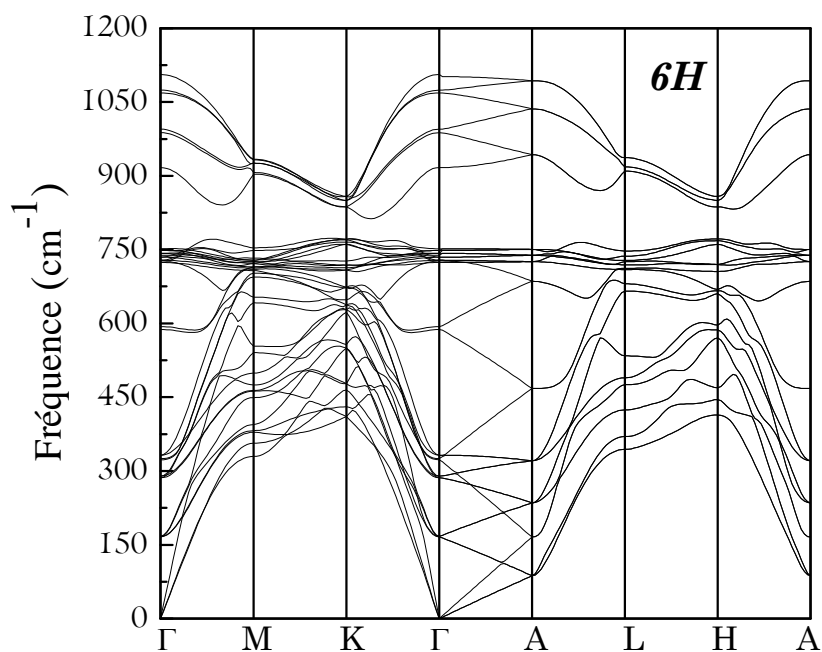


Figure 2.14 : Courbe de dispersion des phonons du composé BeO dans la structure 6H.

2.7 Propriétés électroniques

2.7.1. Structure de bandes

Les applications d'un matériau donné nécessitent pour être déterminées une connaissance approfondie et précise de sa structure de bande dans le but de développer et améliorer les composants dans lesquels le matériau en question est incorporé.

Dans le but de prédire correctement la structure de bandes électroniques des polytypes du composé BeO, nous avons eu recours à la méthode LDA-1/2 (le terme LDA indique l'approximation d'échange corrélation et le -1/2 signifie qu'un demi-électron est enlevé).

L'idée principale de cette méthode est basée sur le concept d'états de transition de Slater et la formulation de Janak [32, 33]. Le but est de surmonter le problème de sous-estimation des gaps par les méthodes d'approximations habituelles (LDA ou GGA). Pour étendre cette idée aux cristaux, la LDA-1/2 ajoute au potentiel atomique cristallin une énergie potentielle définie comme la différence entre le potentiel atomique Kohn-Sham et le potentiel d'un système dépourvu de la moitié d'une charge électronique (-1/2) [6].

La demi-occupation est équivalente à introduire l'énergie des trous dans l'équation de Schrödinger. Contrairement à d'autres approches telles que la GW (La méthode des fonctions de Green GW est largement utilisée en physique du solide pour calculer les propriétés électroniques des matériaux. Les fonctions de Green sont des solutions d'équations différentielles ou d'équations aux dérivées partielles linéaires à coefficients constants. Elles permettent de transformer une équation différentielle en une équation intégrale, ce qui facilite la résolution des problèmes. Les fonctions de Green en temps imaginaire sont également utilisées en physique du solide pour calculer les propriétés de transport des électrons dans les matériaux, les spectres d'énergie des électrons, les fonctions d'onde, les densités d'états électroniques et les fonctions de réponse des matériaux) [34] et la HSE (la méthode de calcul Heyd-Scuseria-Ernzerhof en physique du solide est une approche pour améliorer la description de l'énergie des électrons dans les matériaux en utilisant une approche hybride avec des fonctionnelles de densité locales et non-locales [35]. Développée pour la première fois en 2003, elle est largement utilisée pour des études de matériaux à gap direct. Des applications récentes incluent des études sur les matériaux pour l'énergie solaire, l'électronique de puissance, et la catalyse.) [35, 36], la méthode LDA-1/2 n'est pas coûteuse en termes de temps de calcul et donne des gaps proches des mesures expérimentales.

Les structures de bandes électroniques obtenues en utilisant la LDA-1/2 pour les polytypes 3C, 2H, 4H et 6H du BeO sont présentées sur les figures 2.15, 2.16, 2.17 et 2.18, respectivement.

Pour les quatre polytypes considérés, le maximum de la bande de valence (BV) est situé au centre de la première zone de Brillouin, au point Γ . Le minimum de la bande de conduction (BC) est situé au point X pour le polytype 3C, au point M pour les polytypes 4H et 6H et au point Γ pour le polytype 2H, indiquant un gap indirect dans la direction Γ -X et Γ -M pour les polytypes 3C, 4H et 6H de valeurs respectives 9.33, 9.85, 10.16 eV. Dans le cas du polytype 2H le gap est direct en Γ de valeur 10.40 eV qui coïncide bien avec la valeur expérimentale de 10.60 eV [37].

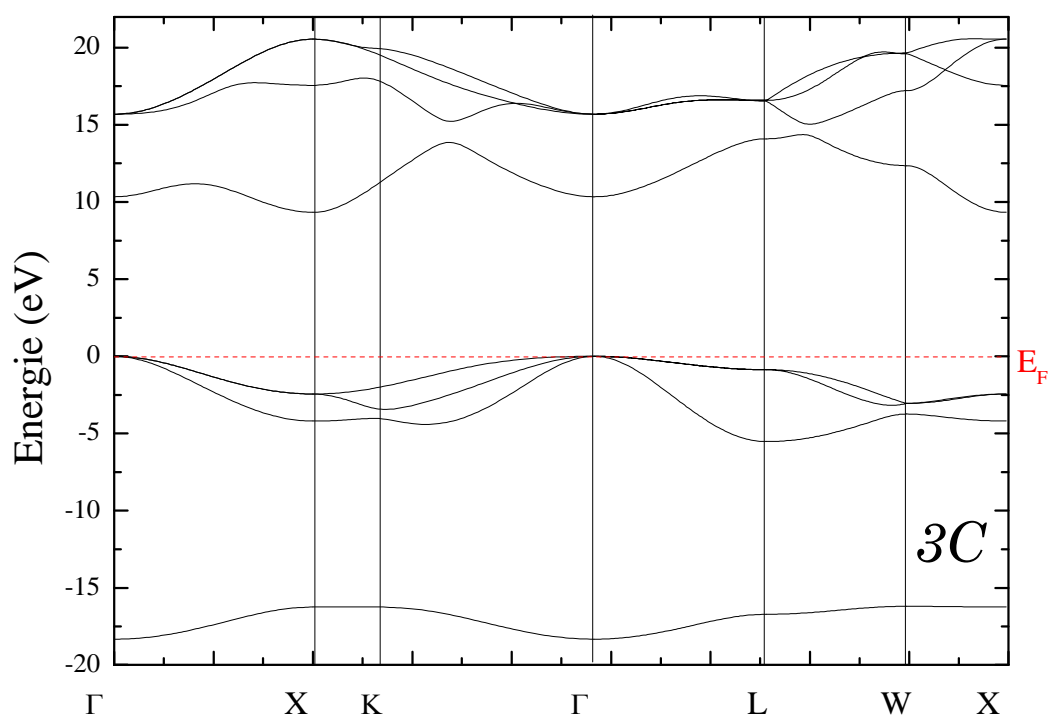


Figure 2.15 : Structure de bandes électroniques du composé BeO pour la phase 3C.

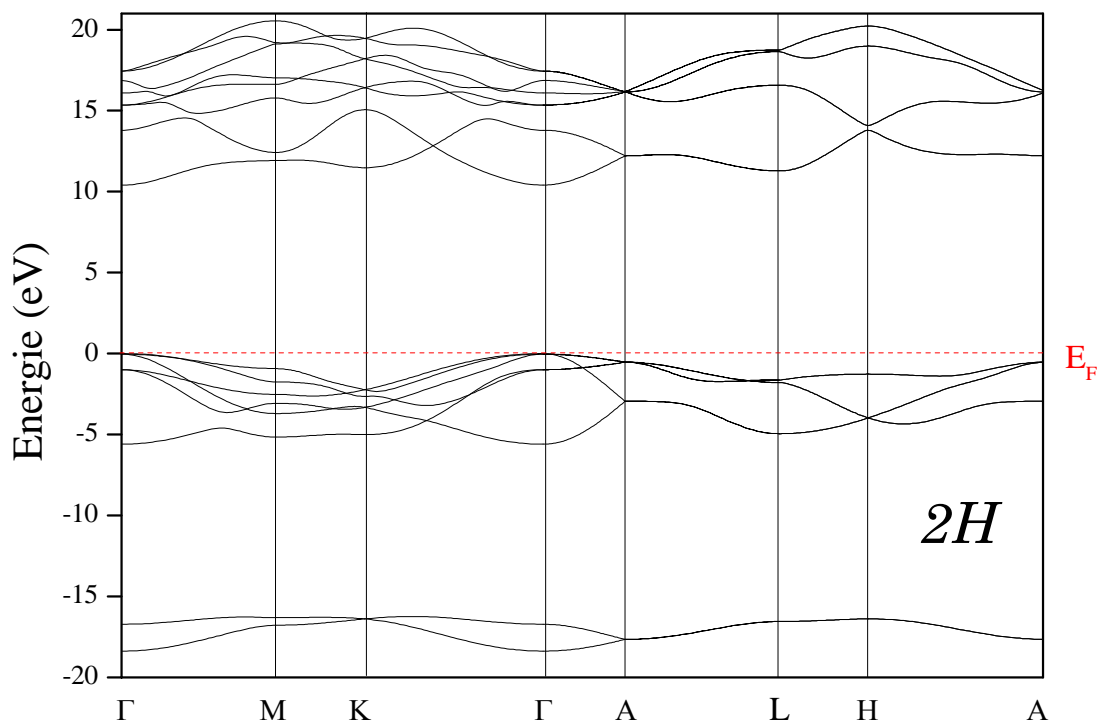


Figure 2.16 : Structure de bandes électroniques du composé BeO dans la phase 2H.

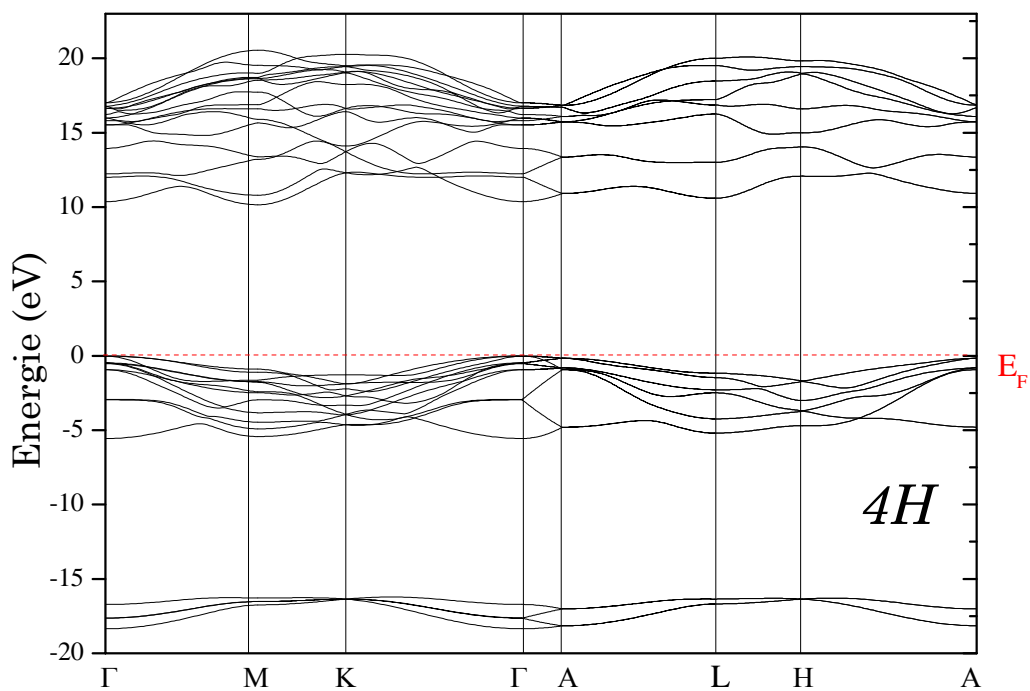


Figure 2.17 : Structure de bandes électroniques du composé BeO pour la phase 4H.

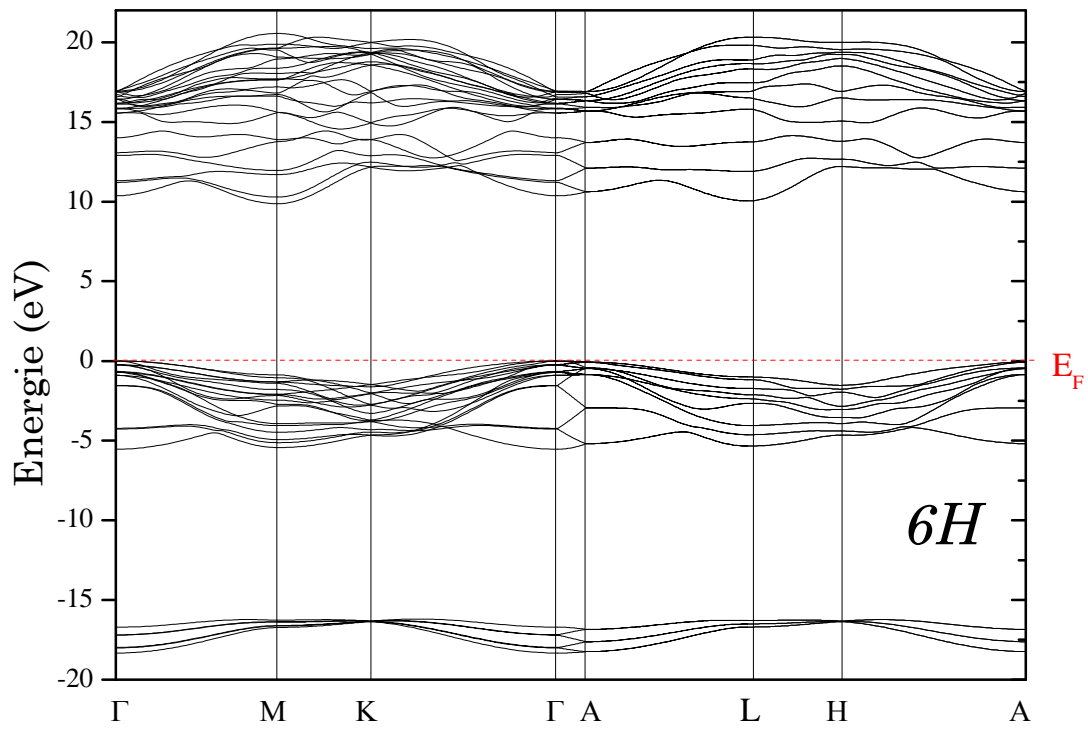


Figure 2.18 : Structure de bandes électroniques du composé BeO dans la phase 6H.

Les énergies de gaps direct et indirect des quatre polytypes obtenues sont regroupées dans le tableau 2.3.

$E_g(eV)$	3C	2H	4H	6H
Direct	10.33	10.40 7.509 ^a 7.36 ^b 10.60 ^c	10.37	10.36
Indirect	9.33 ($\Gamma \rightarrow X$)	11.27 ($\Gamma \rightarrow L$)	10.16 ($\Gamma \rightarrow M$)	9.85 ($\Gamma \rightarrow M$)

^a Autre calcul DFT (GGA) [29],

^b Autre calcul DFT (GGA) [30].

^c expérimental [37].

Tableau 2.3 : Gap direct et indirect des polytypes 3C, 6H, 4H et 2H du composé BeO.

2.7.2. Comportement du gap en fonction de l'hexagonalité

La variation de l'énergie du gap E_g , direct et indirect, en fonction de l'hexagonalité est présentée sur la figure 2.19. On remarque que E_g augmente linéairement avec h dans les deux cas, direct et indirect. Sa valeur varie dans le cas du gap direct entre 10.33 et 10.40 eV et entre 9.33 et 11.27 eV dans le cas du gap indirect.

La différence d'énergie du gap direct entre la phase 2H et la phase 3C est $\Delta E_g = E_g(2H) - E_g(3C) \sim 60$ meV. Cette faible différence d'énergie de gap ΔE_g direct trouvée entre le polytype 2H et le polytype 3C ouvre la voie à l'utilisation du matériau BeO pour l'ingénierie de bande (band offset) en utilisant un seul matériau tout en modifiant uniquement l'ordre d'empilement. Une telle propriété offre plusieurs avantages pour les architectures quantiques basées sur des matériaux iso-structuraux utilisés pour la réalisation des émetteurs de la lumière tels que les lasers et les LED.

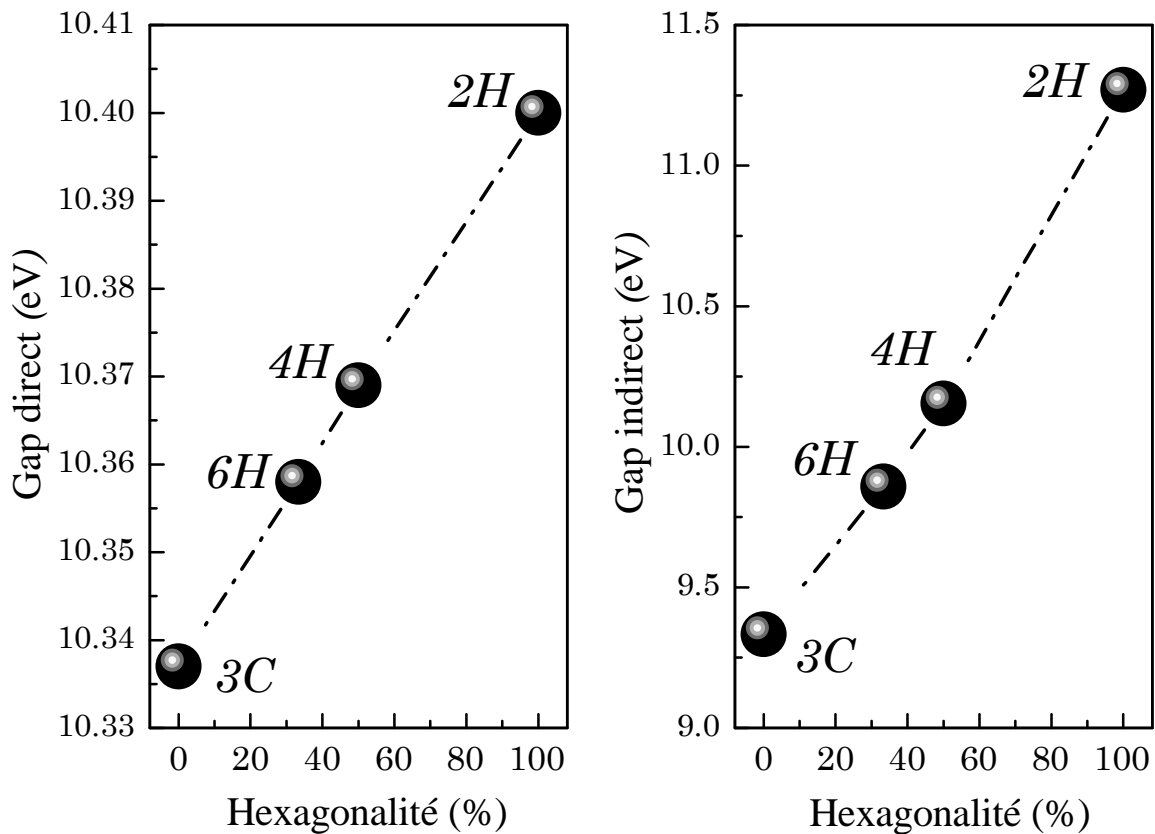


Figure 2.19 : Variation du gap direct et indirect en fonction de l'hexagonalité du composé BeO avec l'approximation LDA-1/2.

2.8 Propriétés thermodynamiques

2.8.1. Energies d'interactions des bicouches

En s'appuyant sur le modèle d'Ising à une dimension (ANNNI), nous avons calculé les énergies d'interactions J_i du composé BeO. Les énergies d'interactions J_1 , J_2 et J_3 sont calculées en résolvant le système d'équations 1.2, 1.3 et 1.4 du chapitre 1. Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau 2.4.

On remarque que tous les J_i sont négatifs et que J_2 et J_3 sont très faibles devant J_1 .

La valeur de J_1 calculée est proche de celle trouvée pour les composés nitrures III-V ($J_1 \sim -7$ et -9 meV pour GaN et InN, respectivement) [8]. Pour les composés adoptant la phase 3C, la valeur de J_1 est positive. Par exemple pour les composés III-V ($J_1 \sim 12$, 12.8 et 8.35 meV pour GaAs, GaSb et GaP, respectivement) [8] et pour les composés II-VI ($J_1 \sim 3.41$, 5.06 et 6.59 meV pour ZnS, ZnSe et ZnTe, respectivement) [38].

	J_1	J_2	J_3	J_1/J_2	J_3/J_2
LDA	-6.028	-0.329	-0.029	18.322	0.088

Tableau 2.4 : Paramètre d'interaction J_i (en meV) obtenu en utilisant le modèle d'Ising (ANNNI).

Les rapports J_1/J_2 et J_3/J_2 ont été choisis comme coordonnées pour définir le diagramme de stabilité des différentes phases polytypiques. Le diagramme de phases obtenu en utilisant les rapports d'interactions J_1/J_2 et J_3/J_2 déterminés par le modèle d'Ising (ANNNI) pour le composé BeO est présenté sur la figure 2.20 et est comparé avec les matériaux III-V, III-N [8], les matériaux Zn-VI [38], et le composé MgTe [39].

Les rapports d'interactions J_1/J_2 et J_3/J_2 calculés pour le composé BeO ont reproduit les résultats expérimentaux en les positionnant dans la région 2H, confirmant ainsi les résultats trouvés par le calcul de l'énergie de cohésion (E_{coh}).

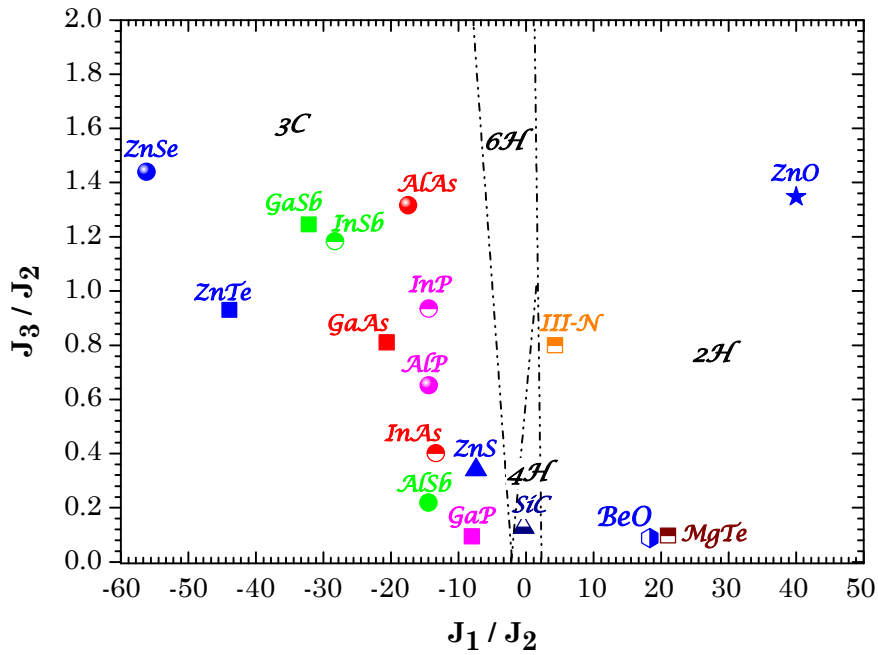


Figure 2.20 : Diagramme de phases des polytypes 2H, 4H, 6H et 3C du composé BeO comparé avec les matériaux III-N, III-V et II-VI.

2.8.2. Energies des défauts d'empilement

Afin d'obtenir les valeurs des énergies des défauts d'empilement du polytype 3C du composé BeO, nous utilisons les équations (1.5, 1.6 et 1.7 du chapitre 1) dérivées du modèle ANNNI. Les résultats sont regroupés dans le tableau 2.5.

On remarque que les valeurs de E_f et de γ sont toutes négatives, ce qui confirme que le composé BeO adopte les structures hexagonales à la température ambiante. Ceci justifie aussi pourquoi le composé BeO ne peut pas être obtenu expérimentalement dans la phase 3C aux conditions ambiantes.

ESF		ISF		TSF	
E_f	γ	E_f	γ	E_f	γ
-26.97807	-71.09942	-25.54575	-67.32462	-13.43078	-35.39619

Tableau 2.5 : Énergie de formation des défauts d'empilement E_f (meV/atom) et γ (mJ/m²) du polytype 3C du composé BeO.

2.9 Polarisation spontanée (PS)

Le rendement quantique des composants opto-électroniques et électroniques à base de nanostructures peut être amélioré en contrôlant certains phénomènes physiques à savoir la polarisation spontanée et piézoélectrique. Les propriétés piézoélectriques jouent un rôle fondamental dans une large gamme d'applications technologiques particulièrement celles qui nécessitent un grand couplage électromécanique [40].

Dans ce qui suit, nous allons étudier la polarisation spontanée dans les polytypes wurtzite du composé BeO dans le but de comprendre ce phénomène intrinsèque et d'explorer son comportement avec l'hexagonalité (%).

2.9.1. Concept de la polarisation

La polarisation d'un solide dans un champ électrique fini est donnée par [6]:

$$P = P_0 + P_{el} + P_{lat} \quad (2.1)$$

Où :

- P_0 est la polarisation spontanée.
- P_{el} est la contribution des électrons.
- P_{lat} est la contribution du réseau.

Les réseaux caractérisés par une faible symétrie cristalline permettent la présence d'une polarisation non nulle même avec l'absence d'un champ électrique. A titre d'exemple la structure wurtzite a une polarisation orientée suivant la direction [0001] et son signe est indépendant du champ électrique.

Dans le régime linéaire, les deux contributions P_{el} et P_{lat} peuvent être exprimées par :

$$P_{el} = \left(\frac{1}{4\pi}\right) (\epsilon_{\infty} - 1)E \quad (2.2)$$

$$P_{lat} = \left(\frac{q}{\Omega}\right) Z^* u + \kappa e \quad (2.3)$$

Avec : u est le déplacement relatif des sous-réseaux (cation et anion), Z^* est la charge effective de Born, Ω le volume de la maille élémentaire, κ une composante du tenseur piézoélectrique décrivant l'ion clampé et e est le tenseur de la contrainte [6].

La polarisation spontanée est une propriété intrinsèque des structures non centro-symétriques. La structure wurtzite est la structure la plus adaptée à la polarisation spontanée, car l'absence de la symétrie d'inversion rend les deux directions [0001] et [000 $\bar{1}$] non équivalentes

engendrent une polarité de cette structure. Dans la structure wurtzite le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives (on parle de séparation spatiale des charges) [6].

Le type de la polarité est contrôlé par le sens de la croissance. Dans le cas du composé binaire BeO, si le premier élément déposé le long de la direction [0001] est l'oxygène, la dernière couche sera formée par les atomes de Béryllium et dans ce cas, la polarité sera de type Be (face-Be). Dans le cas où le premier élément déposé est le Béryllium, la polarité obtenue sera de type O (face-O), les deux types de polarité sont présentés sur la figure 2.21.

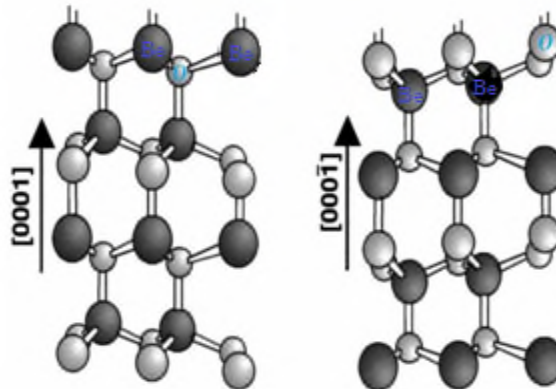


Figure 2.21 : Polarité Be (face-Be) et O (face-O) du composé BeO [6].

2.9.2. Les applications de polarisation spontanée (PS)

La polarisation spontanée a une influence directe sur plusieurs propriétés physiques déterminant ainsi la structure électronique du matériau en question. L'effet de la polarisation sur les porteurs de charges (électrons et trous) se traduit par un impact direct sur la performance et sur l'efficacité des composants optoélectroniques.

- Cas d'un capteur de la lumière : Les électrons et les trous peuvent être séparés spatialement par le champ électrique associé à la polarisation spontanée (il réduit le recouvrement de leurs fonctions d'ondes), son effet se traduit par une diminution du taux de recombinaisons radiatives et par conséquent, une amélioration du rendement.
- Cas d'un émetteur de la lumière : La polarisation spontanée peut être utilisée comme un moyen efficace pour contrôler la puissance optique (Laser et LED).

2.9.3. Théorie moderne de la polarisation (phase de Berry)

La théorie moderne de la polarisation (théorie quantique) a été introduite par R. Resta dans les années 1990 [41]. R. Resta a adopté les travaux de King-Smith et Vanderbilt [42] afin de développer cette théorie.

Selon cette théorie, la polarisation peut être obtenue par la différence de polarisation entre deux structures $\lambda=0$ (structure centro-symétrique) et $\lambda=1$ (structure non centro-symétrique) [6]:

$$\Delta P = P(\lambda=1) - P(\lambda=0) \quad (2.4)$$

Le choix des structures appropriées est indispensable dans le but d'assurer une bonne précision dans le calcul de la polarisation. Dans le cas où les deux structures choisies sont connectées par une déformation adiabatique, la polarisation prend la forme suivante :

$$\Delta P = \int_0^1 d\lambda \frac{\partial P}{\partial \lambda} \quad (2.5)$$

L'une des applications de la formule est le calcul des constantes piézoélectriques qui implique une différence de polarisation entre les structures possédant un léger écart au niveau des pas de réseau et des paramètres internes.

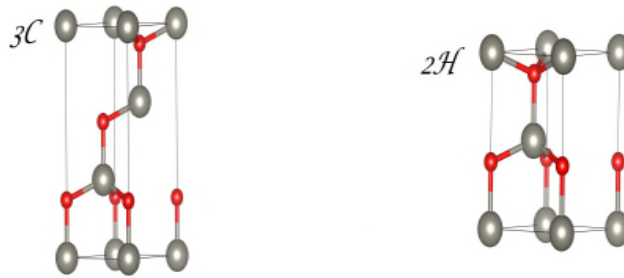


Figure 2.22 : Exemple d'une structure centro-symétrique (3C) et une structure noncentrosymétrique [6].

2.9.4. Polarisation spontanée des polytypes hexagonaux du composé BeO

Nous avons calculé la polarisation spontanée des polytypes wurtzite du composé BeO en utilisant la théorie moderne de la polarisation (phase de Berry) [42-44]. Cette théorie s'applique aux cas de la température nulle et du champ électrique nul. Elle ne concerne que les phénomènes où la polarisation est induite par une autre source qu'un champ électrique.

L'absence totale du champ électrique est essentielle afin d'assurer que l'Hamiltonien décrivant le cristal est bien périodique et ses fonctions d'ondes sont bien décrites par la fonction de Bloch. Les valeurs calculées de la polarisation sont listées dans le tableau 2.6.

	3C	6H	4H	2H
	0	-0.02	-0.025	-0.042
Ps (C/m²)				-0.035 ^a
				-0.036 ^b
				-0.0398 ^c

^a Autre calcul DFT (GGA) [29],

^b Autre calcul DFT (GGA) [30].

^c Calcul théorique [45]

Tableau 2.6 : Polarisation spontanée (PS) des polytypes 3C, 6H, 4H et 2H du composé binaire BeO.

La polarisation spontanée est de signe négatif comme pour les matériaux II-VI adoptant la phase 2H (structure fondamentale) et les III-Nitrides, par contre les matériaux III-V ZB (structure la plus stable) présentent une polarisation spontanée de signe opposé (positif), à titre exemple le binaire GaAs a une polarisation spontanée de l'ordre de $\sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ C/m}^2$ [46].

La polarisation spontanée peut être exprimée par la formule suivante [46] :

$$P_s \sim \frac{16e}{a^2 \sqrt{3}} g \Delta u \quad (2.6)$$

Où g est l'ionicité de la liaison Be-O (appelé aussi coefficient d'asymétrie de charge).

L'ordre de grandeur de la polarisation est déterminé par l'effet chimique à travers le transfert de charge (quantifié par l'ionicité g) et l'effet structural via le paramètre de maille a .

La formule (2.6) montre que le signe de la polarisation spontanée est lié directement à Δu , un paramètre structural important caractérisant le champ cristallin de la structure wurtzite. Ce paramètre nous permet de comprendre pourquoi des matériaux qui possèdent un $\Delta u < 0$ présentent une polarisation spontanée positive ($PS > 0$), tels que les matériaux III-V 2H (ayant la structure ZB comme phase fondamentale) et le matériau binaire GaP (10^{-3} C/m^2) [46]. Tandis que les matériaux III-V et II-VI qui adoptent la structure wurtzite 2H possèdent un $\Delta u > 0$ et par conséquent une polarisation spontanée négative, tel que le GaN ($-40 \cdot 10^{-3} \text{ C/m}^2$) [46].

La figure 2.23 représente la variation de la polarisation spontanée en fonction de l'hexagonalité. Nous remarquons que la polarisation spontanée augmente avec l'augmentation de l'hexagonalité, ceci nous laisse dire que le polytypisme peut être utilisé pour le contrôle de la polarisation du matériau.

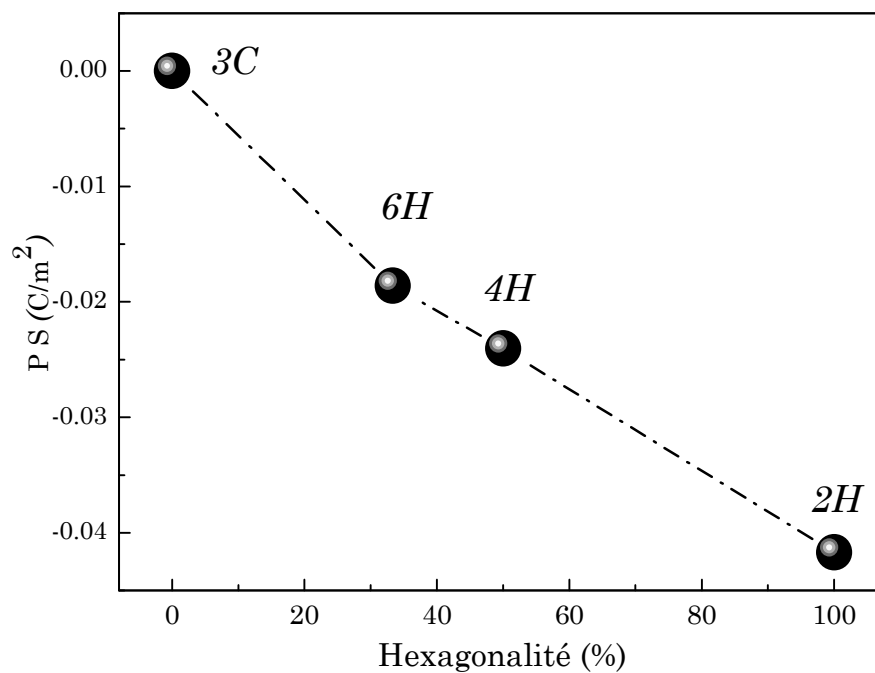


Figure 2.23 : Variation de la polarisation spontanée (P_s) en fonction de l'hexagonalité du composé BeO .

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons mené une étude théorique des propriétés structurale, électronique et dynamique de quatre polytypes ; cubique (3C) et hexagonal (2H, 4H et 6H) du composé BeO.

Le calcul de l'énergie de cohésion du composé BeO montre que les polytypes 4H, 6H et 3C sont en compétition avec la phase de l'état fondamentale 2H. La présence du polytypisme dans ce matériau est confirmée par un très faible écart énergétique entre la phase 2H et les autres phases. Le calcul des propriétés structurales montre une augmentation linéaire du paramètre de maille a avec l'hexagonalité h ($h=0$, 3C; $h=33\%$, 6H; $h=50\%$, 4H et $h=100\%$, 2H), contrairement au rapport c/a qui décroît avec l'augmentation de l'hexagonalité h . Les paramètres a et c/a obtenus sont en parfait accord avec les résultats théoriques et expérimentaux.

La stabilité thermodynamique est déterminée en se basant sur le modèle d'Ising (ANNNI), en calculant les énergies d'interactions des bicouches des plus proches voisins J_1 , J_2 et J_3 . Le signe négatif de la valeur calculé de J_1 pour le composé BeO favorise la phase hexagonale 2H par rapport aux autres phases. Le calcul de l'énergie de formation des défauts d'empilement (intrinsèques, extrinsèques et double) indique la forte possibilité de synthétiser les polytypes 4H et 6H et confirme la croissance expérimentale de la phase fondamentale 2H du composé BeO.

Le calcul des fréquences de dispersions des phonons montre que toutes les phases polytypiques considérées sont stables dynamiquement.

La structure de bandes présente un gap indirect pour les polytypes 3C, 4H et 6H, de valeurs respectives 9.33, 9.85, 10.16 eV. Dans le cas du polytype 2H le gap est direct en Γ de valeur 10.40 eV qui coïncide bien avec la valeur expérimentale de 10.60 eV.

Le gap bandes varie quasi-linéairement avec l'hexagonalité. Cette tendance permet de moduler la bande interdite du composé BeO juste en changeant les séquences d'empilements sans avoir recours à d'autres stratégies comme la pression, l'utilisation des alliages ou le dopage.

La polarisation spontanée augmente avec l'augmentation de l'hexagonalité, ce qui nous laisse conclure que le polytypisme peut être utilisé comme un moyen pour contrôler la polarisation du matériau. On note que la valeur trouvée est en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales.

Références

- [1] H. Baumhauer, Zeitschrift fur Kristallographie 50 :33, (1912).
- [2] H. Baumhauer, Zeitschrift fur Kristallographie 55 :249, (1915).
- [3] C. J. Schneer, Acta Crystallogr, 8, 279, (1955).
- [4] M. Jullien, "Polytypisme, Ordre d'empilement et de interstratification dans la Co-okéite et les Phyllosilicates non micacés du métamorphisme Influence de la pression", Thèse de doctorat, Université de Rennes (1995).
- [5] D. J. Smith, N. W. Jepps and T. F. Page, J. Microsc., 114 :1,(1978).
- [6] A. Menad, Thèse de Doctorat, Impact du polytypisme sur la structure électronique de l'oxyde de zinc (ZnO) : Etude de premier principe, Université d'Oran1, Ahmed Benbella (2021).
- [7] L. S. Ramsdell," Studies on silicon carbide", American Mineralogist, 32 :64,(1947).
- [8] F. Bechstedt and A. Belabbes, J. Phys.: Condens. Matter 25 (2013) 273201
- [9] D. Dompont, "Etude de la transition 3C-6H au sein de monocristaux de 3C-SiC : approche par diffusion diffuse des rayons X", Thèse de Doctorat de l'université de Limoges, (2012).
- [10] F. Boutaiba, Thèse de Doctorat, Polytypisme dans les composés II-VI: Etude de premier principe, USTO-MB (2015).
- [11] A. R. Verma and P. Krishna, Polymorphism and polytypism in crystals. John Wiley & Sons, Inc., (1966).
- [12] G. C. Trigunayat, Solid State Ionics., 48 :3, (1991).
- [13] D. Pandey and P. Krishna, J. Cryst. Growth and Charact, 7 213-257, (1954).
- [14] R. M. Hazen and L. W. Finger, Module structure variation with temperature, pressure and composition: a key to the stability of modular structures? in Structure and bonding in crystals II. eds. M. O'Keeffe and A. Navrotsky, N. Y : Academic (1981).
- [15] G. D. Price, Phys. Chem. Minerals 10 77-83, (1983).
- [16] C. Raffy, J. Furthmüller and F. Bechstedt, Phys. Rev B 66, 075201 (2002).
- [17] U. Lindefelt, H. Iwata, S. Öberg, and P. R. Briddon, Phys. Rev. 67, 155204 (2003).
- [18] J. Von Boehm and P. Bak, Phys. Rev. Lett. 42, 122 (1979).
- [19] M. Pomeroy (Ed), Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses, 1st ed, Elsevier (2021)
- [20] https://www.atamanchemicals.com/beryllium-oxide_u25974/?lang=FR

- [21] P. Hohenberg and W. Khon, *Phys. Rev.* 136, B 864 (1964).
- [22] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [23] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari and R. M. Wentzcovitch, Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys.: Condens. Matter*, 21, 395502 (2009).
- [24] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [25] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- [26] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso and P. Giannozzi, *Rev Mod. Phys.* 73, 515 (2001).
- [27] F. Bechstedt, P. Käckell, A. Zywietz, K. Karch, B. Adolph, K. Tenelsen, and J. Furthmüller, *Physica status solidi (b)* 202, 35 (1997).
- [28] F. D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures. *Proc Natl Acad Sci USA* 30(9), 244–247 (1944).
- [29] L. Dong and S. P. Alpay, *Phys.Rev. B* 84, 035315 (2011)
- [30] Y. Noel, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, P. D’Arco, and R. Dovesi, *Phys. Rev. B* 65, 014111 (2001).
- [31] R. M. Hazen and L.W. Finger, *J. Appl. Phys.* 59, 3728 (1986).
- [32] J. C. Slater and K.H.Johnson, *Phys. Rev. B* 5, 844 (1972).
- [33] J. R. Leite and L.G.Ferreira, *Phys. Rev. A* 3, 1224 (1971).
- [34] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* 37, 2733 (1988).
- [35] J. Heyd and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys* 121, 1187 (2004).
- [36] Kerstin Hummer, Judith Harl and Georg Kresse, *Phys. Rev. B* 80, 115205 (2009).
- [37] Y. R. Ryu, T. S. Lee, J. A. Lubguban, A. B. Corman, H. W. White, J. H. Leem, M. S. Han, Y. S. Park, C. J. Youn, W. J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 30, 88 (5), 052103 (2006)
- [38] F. Boutaiba, A. Belabbes, M. Ferhat and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* 39, 245308 (2014).
- [39] H. Benaissa, A. Zaoui and M. Ferhat, *J. Appl. Phys* 123, 235903 (2018).
- [40] C. Campbell, *Surface Acoustic Wave Devices and Their Signal Processing Applications*. Academic Press, San Diego (1989).
- [41] R. Resta, *Rev. Mod. Phys* 66, 899 (1994)
- [42] R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 47, 1651 (1993).

- [43] H. Kumano, A. A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu and I. Suemune, *J. Cryst. Growth* 280, 214/215 (2000)
- [44] C-Y. Yeh, S-H. Wie and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 50, 2715 (1994).
- [45] W. Troy, M. Dutta and M. Strosio, *Nanomaterials* 11, 1956 (2021).
- [46] A. Belabbes, J. Furthermüller and F. Bechstedt, *Phys. Rev.* 87, 035305 (2013).