

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMCEM  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



Division Etude et Prédiction de Matériaux  
Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables

## THESE

Présentée par

***RERBAL BENALI***

Pour obtenir le diplôme de

**DOCTEUR EN PHYSIQUE**

Spécialité : Physique de la Matière Condensée et des Semi-conducteurs

Sur le thème

**ETUDE AB INITIO DES PROPRIETES DE TRANSPORT  
DU SEMI-CONDUCTEUR MAGNETIQUE DILUE II-VI  
A BASE DE MANGANESE CdMnTe « Rôle des Surfaces »**

Soutenue le 24/06/2014, devant le Jury :

<b>Président</b>	<i>Ahmed HOUARI</i>	Professeur	Université A. Belkaïd, Tlemcen
<b>Examineurs</b>	<i>Houda Imane FARAOUN</i>	Professeur	Université A. Belkaïd, Tlemcen
	<i>Kouider DRISS KHODJA</i>	Professeur	Université d'Oran Es-Sénia
	<i>Abdelhafid KELLOU</i>	Professeur	USTHB, Alger
<b>Invité</b>	<i>Régis ANDRE</i>	Professeur	Institut Néel CNRS, Grenoble, France
<b>Directeur de Thèse</b>	<i>Ghouti MERAD</i>	Professeur	Université A. Belkaïd, Tlemcen
<b>Co-Directeur de Thèse</b>	<i>Henri MARIETTE</i>	Directeur de Recherches	Institut Néel CNRS, Grenoble, France

*A la mémoire de mon père . . .*



## *Remerciements*

*Comme de coutume, chaque manuscrit de thèse aura droit à son lot de remerciements et c'est légitime. Je commencerai par mon encadreur principal : le Professeur Merad Ghouti. Mais comment remercier une personne qui m'a encadré durant tout mon cursus universitaire c'est-à-dire 14 ans. Comment remercier une personne avec laquelle on a beaucoup appris, que ce soit du côté scientifique, moral, relationnel, pédagogique et administratif. Comment remercier une personne pour sa présence, sa disponibilité, son dévouement perpétuel au sein de la Division Etude et Prédiction de Matériaux (EPM) de l'Unité de Recherche Matériaux et des Energies Renouvelables (URMER). Je lui transmets toute ma gratitude.*

*Je ne pourrais jamais remercier assez mon co-encadreur : Mr. Henri Mariette, Directeur de Recherches à l'institut Néel de Grenoble (France), pour son accueil au sein de l'un des meilleurs laboratoires en Europe, pour sa générosité scientifique, de m'avoir initié à la technique de croissance et de caractérisation mais surtout pour sa rigueur dans le travail de recherche. Je ne remercierai jamais assez Mr. Joël Cibert, Directeur de Recherche à l'institut Néel de Grenoble, une personne d'une grande qualité humaine, pour son aide très précieuse.*

*D'autres personnes que je ne saurais comment remercier, je commencerai par : Professeur Houda Imane Faraoun de l'université de Tlemcen, pour son aide précieuse, les longues discussions scientifiques, son soutien indéfectible pendant mes moments d'hésitation et d'incertitude et enfin d'avoir accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury. Jean-Marc Raulot, MCF-HDR du laboratoire des microstructures et de mécanique des matériaux, Université de Lorraine de Metz pour son aide incommensurable.*

*Je tiens à remercier le Professeur Ahmed Houari, de l'université de Tlemcen, d'avoir accepté d'examiner ce travail de me faire l'honneur de présider le jury.*

*Je remercie vivement et chaleureusement, le Professeur Kouider Driss Khodja de l'Université d'Oran Es-Sénia et le Professeur Abdelhafid Kellou de l'USTHB d'Alger d'avoir bien voulu examiner ce travail et de faire partie du jury.*

*Je remercie tous mes ami(e)s et collègues de la Division EPM, de l'unité de Recherche URMER et ceux de la faculté des sciences pour leur continuel soutien.*

*Je terminerai par une profonde pensée pour ma chère maman, ma femme, mes précieuses sœurs sans oublier ma fille adorée.*



## Table des Matières

Introduction générale .....	10
Chapitre I. Généralités sur la spintronique et les semi-conducteurs magnétiques dilués .....	14
I.1. La Spintronique .....	14
I.1.1. La magnétorésistance géante (GMR) .....	15
I.1.2. La magnétorésistance tunnel (TMR) .....	16
I.2. Les semiconducteurs magnétiques dilués .....	18
I.2.1. Injection de porteurs polarisés en spin à l'interface métal FM-SC .....	18
I.2.2 Exemples de dispositifs DMS .....	19
I.2.2.1. SpinLed .....	19
I.2.2.2. Manipulation électrique de l'aimantation .....	20
I.2.2.3. SpinFET (Spin Field Effect Transistor) .....	21
I.2.3. (Cd,Mn)Te : un semiconducteur magnétique dilué .....	23
I.2.3.1. Interactions antiferromagnétiques (super-échange) .....	23
I.2.3.2. Origine du ferromagnétisme .....	24
I.3. Bibliographie .....	27
Chapitre II. Nanostructures II-VI .....	30
II.1. Les structures de basse dimensionnalité.....	30
II.1.1. Les Puits quantiques .....	34
II.1.1.1. Ferromagnétisme induit par les porteurs dans les puits quantiques CdMnTe .....	35
II.1.2. Les boîtes quantiques .....	36
II.1.2.1. croissance des boites quantiques .....	37
II.1.2.2. Modèle d'équilibre .....	38
II.1.2.3. Un électron et un trou dans la boîte quantique .....	40
II.1.2.4. Ajout d'impuretés dans les boîtes quantiques : vers l'étude d'un atome de Mn unique .....	43
II.1.2.4.a) Boîtes contenant beaucoup d'atomes de Mn.....	43
II.1.2.4.b) Union de Mn unique en interaction avec un exciton .....	44
II.1.2.5. Détection optique d'une boîte avec un atome de Mn unique .....	44
II.1.2.6. Orientation optique d'un atome Mn unique dans une boîte quantique .....	47
II.2. Bibliographie .....	47
Chapitre III. Les méthodes atomistiques pour les matériaux : Les fondements de la DFT .....	52
III.1. L'équation à plusieurs corps .....	52
III.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer .....	53

III.1.2. Approximation de Hartree .....	54
III.1.3. Approximation de Hartree-Fock .....	55
III.2. L'approche de Thomas fermi (TF) .....	56
III.3. Théorie de la Fonctionnelle de densité (DFT) .....	57
III.3.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	57
III.3.2. Les équations de Kohn et Sham .....	59
III.4. Approximation pour le terme d'échange et de corrélation (XC) .....	61
III.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA) .....	61
III.4.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) .....	62
III.4.3 Les fonctionnels hybrides .....	62
III.5. Cycles auto-cohérents .....	63
III.6. Implémentation de la DFT dans l'étude des propriétés des matériaux .....	64
III.6.1. <i>Pourquoi les ondes planes ?</i> .....	65
III.6.2. Les pseudopotentiels .....	67
III.6.3. Les pseudopotentiels à normes conservée (NCPP) .....	69
III.6.3.1. Construction .....	69
III.6.3.2. Séparation de Kleinmann-Bylander .....	71
III.6.3.3. Reformulation de l'énergie et du potentiel effectif .....	72
III.6.4. Les pseudopotentiels ultra-doux de Vanderbilt .....	73
III.6.4.1. Non-conservation de la norme .....	73
III.7. Les techniques numériques .....	77
III.7.1 Supercellule .....	77
III.7.2 Le code de calcul VASP .....	78
III.8. Bibliographie .....	79
Chapitre IV .....	83
IV.1. Structure cristalline du CdTe .....	83
IV.2. Reconstruction et relaxation de surface .....	84
IV.2.1. Concept de reconstruction de surfaces des semiconducteurs .....	85
IV.2.2. Principes de base de la reconstruction et relaxation de surface .....	87
IV.2.3. Règle de comptage des électrons de Pashley .....	87
IV.3. Reconstructions de la surface CdTe(001) .....	89
IV.4. Modélisation des surfaces .....	92
IV.5. Les surfaces (001) avec des terminaisons idéales .....	93
IV.5.1 Cas d'un slab stœchiométrique .....	93
IV.5.2 Cas d'un slab non stœchiométrique .....	93

IV.6. Les surfaces (001) reconstruites .....	94
IV.6.1. Relations thermodynamiques des surfaces .....	94
IV.6.2. Calcul de l'énergie de surface .....	97
IV.6.2.1. Limites du potentiel chimique .....	97
IV.7. Bibliographie .....	98
Chapitre V. Résultats et discussions .....	101
V.1. Etude structurale du CdTe massif .....	101
V.2. Structure atomique et détermination du nombre de couches contenant la surface ....	101
V.3. Etude structurale et électronique de la surface CdTe(001) .....	104
V.3.1. Détails des calculs au niveau de la surface .....	104
V.3.2 Etude des relaxations et reconstructions de la surface CdTe(001) .....	105
V.4. Les énergies libres des différentes reconstructions de la surface CdTe(001) .....	121
V.5. Bibliographie .....	125

## Table des Figures

<b>I.1</b>	Dispositif et observation de la magnétorésistance géante	16
<b>I.2</b>	Dispositifs de la magnétorésistance tunnel	17
<b>I.3</b>	Diode électroluminescente SpinLED (Spin Light Emitting Diode)	20
<b>I.4</b>	Images de spectroscopie <i>MOKE</i> ( $\lambda= 546nm$ ) à $80K$	20
<b>I.5</b>	Représentation schématique du SpinFET (Spin Field Effect Transistor)	21
<b>I.6</b>	(a) Polarisation circulaire des transitions optiques dans un puits quantique magnétique CdMnTe. (b) Structure de bandes sous champ magnétique d'un puits quantique contraint de CdMnTe	26
<b>II.1</b>	Relation de dispersion et densité d'états de systèmes de type : (a) massif $3D$ , (b) puits quantiques $2D$ , (c) fils quantiques $1D$ , (d) boîtes quantiques $0D$	32
<b>II.2</b>	Description plus réaliste de la forme géométrique et de la densité d'états d'une boîte quantique auto-organisée	33
<b>II.3</b>	Excitation et détection de seulement quelques boîtes à travers une ouverture micrométrique	34
<b>II.4</b>	(a) Principe d'un puits quantique, (b) décalage de la bande de valence	35
<b>II.5</b>	Schéma d'un puits quantique (Cd,Mn)Te dopé de type- $p$ sur lequel une tension polarisée est appliquée	36
<b>II.6</b>	Images AFM de BQ CdTe/ZnTe pour deux directions de balayage	37
<b>II.7</b>	Images STM d'une boîte quantique de CdTe (a), qui sera par la suite encapsulée par du ZnTe (b)	38
<b>II.8</b>	l'énergie des couches épitaxiales en fonction de leurs épaisseurs. (a), (b) pour CdTe/ZnTe, et (c), (d) pour CdSe/ZnSe	39
<b>II.9</b>	Diagramme simple illustrant les modes de lecture et écriture de la polarisation des électrons individuels confinés dans la boîte quantique	42
<b>II.10</b>	Principe de fonctionnement d'une source de photons uniques	43
<b>II.11</b>	Photoluminescence obtenue à basse température d'une boîte quantique individuelle CdTe/ZnTe, (a) vide et (b) contenant un seul atome magnétique de Mn	45
<b>II.12</b>	Evolution du spectre d'émission d'une boîte quantique magnétique avec l'application d'un champ magnétique	46
<b>III.1</b>	Interdépendance des équations de Kohn-Sham	60
<b>III.2</b>	Cycles auto-cohérents électroniques et de la relaxation de la structure d'un calcul DFT	63
<b>III.3</b>	Représentation schématique du pseudopotentiel $V_{ps}$ et de la pseudo-fonction d'onde $\phi_{ps}$ comparée au véritable potentiel $V$ et fonction d'onde $\phi$ . Les valeurs sont données en fonction du rayon $r$ à partir du noyau [III.51]	68

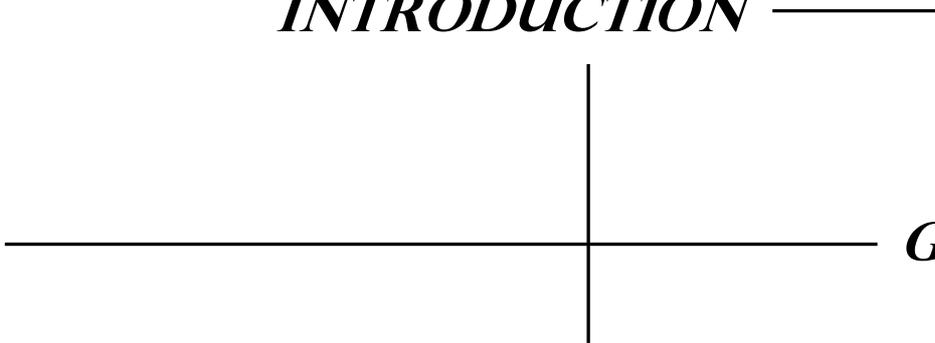
<b>III.4</b>	Illustration de la fonction d'onde de valence très localisée à l'intérieur de la région du cœur et la fonction d'onde modifiée par le schéma du pseudopotentiel ultra-doux de Vanderbilt	74
<b>III.5</b>	Système réel (surface infinie), la supercellule qui le décrit et le système effectif calculé	78
<b>IV.1</b>	Cellule unitaire de la structure zinc-blende du cristal de CdTe	83
<b>IV.2</b>	Illustration schématique des réarrangements atomiques en région de surface : (a) reconstruction en paires (dimères), (b) reconstruction en rangée lacunaires, (c) relaxation de la surface	85
<b>IV.3</b>	Cellules unitaire, d'un cristal zinc-blende, des surfaces de motif 1×1, (a) (001), (b) (110) et (c) (111)	86
<b>IV.4</b>	Diagramme d'énergie du GaAs et CdTe, et schéma de remplissage des liaisons pendantes pour une reconstruction (2×N).	88
<b>IV.5</b>	Les différentes reconstructions de la surface CdTe(001) validées par les résultats expérimentaux.	91
<b>IV.6</b>	Modèle du slab, composé de plusieurs couches atomiques formant le slab et du vide entre deux slab consécutifs	93
<b>V.1</b>	Super-cellule de CdTe-(1×1) constituées de 31 couches atomiques	102
<b>V.2</b>	Les distances inter-plans ( $\delta z_{ij}$ ) d'une géométrie de slab (1×1) terminée par du Cadmium ou par du Tellure	103
<b>V.3</b>	Structure cristalline de la surface CdTe (001) terminée par du Cd ou du Te	105
<b>V.4</b>	Les différentes reconstructions de la surface CdTe(001)	107
<b>V.5</b>	Les directions des déplacements atomiques au niveau des différentes reconstructions de la surface CdTe(001)	108
<b>V.6</b>	(a) Représentation schématique des déplacements dans le plan (001), (b) Projection XZ des déplacements	109
<b>V.7</b>	Contours de la densité de charge projetés sur le plan (010) des surfaces : (a) $c(2\times 2)_{0.5}$ et (b) $(2\times 1)_{0.5}$	113
<b>V.8</b>	Contours de la densité de charge projetés sur le plan (010) des surfaces $c(1\times 2)_{\text{Te}}$ (a) et $c(2\times 2)_{0.5\text{Te}}$ (b)	115
<b>V.9</b>	Contours de la densité de charge projetés sur le plan (010) des surfaces $(2\times 1)_{1.0\text{Te}}$ : (a) dimérisée, (b) non dimérisée	117
<b>V.10</b>	Contours des densités de charges projetées sur le plan (001) qui passe à travers les atomes de Te: (a) surface dimérisée, (b) surface non-dimérisée	117
<b>V.11</b>	Contours de la densité de charge parallèles au plan (010) de la surface $(2\times 1)_{1.5\text{Te}}$ et $c(2\times 2)_{1.5\text{Te}}$	119
<b>V.12</b>	Contours de la densité de charge projetés dans le plan (010) de la surface $(2\times 1)_{2.0\text{Te}}$	121
<b>V.13</b>	Variation de l'énergie libre de surface en fonction du potentiel chimique du Te	122

### Liste des Tableaux

<b>V.1</b>	Les paramètres structuraux d'équilibre du CdTe massif	101
<b>V.2</b>	Déplacements atomiques de la surface $c(2\times 2)_{\text{Cd}}$	110
<b>V.3</b>	Les déplacements atomiques de la surface reconstruite en $(2\times 1)_{\text{Cd}}$	111
<b>V.4</b>	Les déplacements atomiques des surfaces reconstruites $(1\times 2)_{0.5\text{Te}}$ et $c(2\times 2)_{0.5\text{Te}}$	114
<b>V.5</b>	Les déplacements atomiques des surfaces reconstruites $(2\times 1)_{1.0\text{Te}}$ et $c(2\times 2)_{1.0\text{Te}}$	116
<b>V.6</b>	Déplacements atomiques de la surface $(2\times 1)_{1.5\text{Te}}$	118
<b>V.7.</b>	Déplacements atomiques de la surface $c(2\times 2)_{2.0\text{Te}}$	120
<b>V.8</b>	Les excès en espèces chimiques et énergies de surfaces calculées par la méthode basée sur l'énergie libre pour les différents types de surfaces et recouvrements	124
<b>V.9</b>	Les énergies de surfaces calculées pour les différents types de surfaces et recouvrements	124

*INTRODUCTION*

*GÉNÉRALE*



**A**u cours des dernières années, la multiplicité des matériaux semi-conducteurs est devenue une source de richesse. Parmi les différentes familles de semi-conducteurs, celle des II-VI présente des caractéristiques très intéressantes. Les énergies de liaison importantes entre les électrons et les trous dans ces matériaux ont notamment permis la première observation d'un nouveau complexe excitonique : le trion ; et la robustesse de ces complexes a également permis de générer des photons uniques à des températures bien plus élevées que celles atteintes avec les semi-conducteurs III-V.

Un autre intérêt majeur des II-VI est la possibilité de pouvoir y insérer des impuretés magnétiques, en l'occurrence des Mn, de manière iso-électronique. Le CdMnTe s'est ainsi révélé comme le matériau modèle pour l'étude optique des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). L'insertion d'impuretés magnétiques dans les DMS autorise le jumelage, au sein d'un même matériau, des propriétés électroniques et des propriétés magnétiques, ce qui ouvre d'immenses perspectives. En effet, puisque dans l'électronique et l'informatique actuelles, l'information est d'une part traitée et véhiculée par les charges, et d'autre part stockée par l'aimantation, on comprendra que parvenir à marier les deux techniques constituerait une révolution : c'est ce que propose l'électronique de spin (la spintronique). Une telle électronique cherche à jouer non plus seulement sur le degré de liberté de charge des particules, mais aussi sur leur degré de liberté du spin ; et dans ce domaine le matériau CdMnTe a démontré qu'il avait d'importants atouts. L'un des résultats marquants est l'obtention, dans des puits, d'une phase ferromagnétique des spins de Mn, à travers les porteurs. Il a ainsi été démontré que l'on pouvait contrôler cette transition paramagnétique/ferromagnétique par l'intermédiaire d'un champ électrique qui, suivant sa valeur, permet aux porteurs d'interagir ou non avec les Mn. Une autre avancée impressionnante est la capacité à adresser optiquement un unique spin de Mn dans une boîte quantique CdMnTe, et à manipuler son état quantique. En effet, comme les spins localisés interagissent faiblement avec leur environnement, ils peuvent être fortement contrôlés par des méthodes électriques ou optiques. Ceci permet par exemple d'envisager de l'utiliser comme un qubit dans le domaine de l'information quantique.

L'information quantique est un nouveau champ de recherche dont l'objectif est de tirer parti des possibilités offertes par la mécanique quantique pour traiter l'information d'une manière plus efficace. Ses deux composantes principales en sont d'une part la cryptographie quantique, qui apporte une sécurité accrue par rapport aux systèmes de cryptographie classique, et d'autre part le calcul quantique, pour lequel de nouveaux algorithmes basés sur les principes de la mécanique quantique permettent de diminuer radicalement les temps de calculs nécessaires pour résoudre certains problèmes. Ces deux composantes sont en fait étroitement liées. En effet, la confidentialité des systèmes de cryptographie à clé publique utilisés actuellement repose sur la difficulté algorithmique supposée de certains problèmes, comme par exemple la décomposition de grands nombres en facteurs premiers. Un ordinateur quantique pourrait justement arriver à factoriser de grands nombres en un temps exponentiellement plus court. L'information quantique concerne des enjeux économiques réels,

se rattachant aux défis de la société de l'information, comme par exemple les communications sécurisées avec la confidentialité accrue offerte par la cryptographie quantique.

Les boîtes quantiques font l'objet de très nombreuses études depuis une dizaine d'années. Du fait de la réduction des dimensions, les niveaux électroniques présentent un spectre discret similaire à celui des atomes, d'où le nom d'atomes artificiels parfois donné à ces boîtes.

Avec l'avènement, fin des années 60, de l'épitaxie par jets moléculaires il est devenu possible de réaliser des empilements cohérents de couches semi-conductrices. Les puits quantiques furent les premiers systèmes monolithiques de dimensionnalité réduite. Ils consistent en un plan ultra-mince d'un semi-conducteur de petite bande interdite inséré entre des barrières de bande interdite plus grande. Les électrons confinés dans le puits sont alors quantifiés suivant l'axe de croissance mais ont encore deux degrés de liberté dans le plan. L'idée vint alors, fin des années 80 grâce au développement des techniques lithographiques, de graver des piliers de quelques dizaines de nm de diamètre dans ces puits afin d'en faire des boîtes. Il s'est toutefois avéré que les défauts cristallins induits par la gravure nuisaient gravement aux propriétés optiques de ces boîtes.

L'étude expérimentale de la croissance des boîtes quantiques a surtout été étudiée sur le système fortement désaccordé en paramètre de maille InAs sur GaAs, pour lequel le mécanisme de croissance en îlots 3D est "spontané". Ce mode de croissance de Stranski-Krastanow (SK) permet la relaxation des couches 2D fortement contraintes à travers des facettes d'îlots 3D au lieu de la génération de dislocations (MD).

Mais il s'avère que tous les semiconducteurs ne transitent pas aussi facilement et c'est en particulier le cas des systèmes II-VI tels que CdTe sur ZnTe et CdSe sur ZnSe, et ce malgré un désaccord de maille aussi grand que pour InAs sur GaAs.

Pour rendre compte de l'apparition (ou non) de la transition SK, un modèle à l'équilibre [1] tient compte non seulement le désaccord du paramètre de maille, mais aussi de l'énergie de formation des dislocations et l'énergie de surface. Cette approche met en évidence l'importance de ces paramètres, en particulier dans le cas des semiconducteurs II-VI tels que CdTe/ZnTe: en effet pour ces systèmes, puisque les dislocations sont plus faciles à former que dans le cas des semiconducteurs III-V (i.e. InAs/GaAs) ou IV-IV (i.e. Ge/Si), une transition plastique apparaît aux dépens de la transition élastique 3D. Cependant, en diminuant le coût en énergie de surface, des boîtes quantiques à base de tellures peuvent être obtenus.

Le but de ce travail est justement d'utiliser la simulation *Ab initio*, basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) pour examiner en détail les différentes propriétés structurales et électroniques des reconstructions de la surface CdTe (001) et calculer leurs énergies afin de décrire l'apparition (ou non) de la transition Stranski-Krastanow dans l'hétéro-structure CdTe/ZnTe.

Les différents chapitres qui constituent cette thèse sont organisés de la façon suivante :

Dans le chapitre premier on introduira le principal domaine d'application des semi-conducteurs magnétiques dilués, à savoir la spintronique. Après sa définition et la présentation des principaux

enjeux physiques que pose la manipulation des spins dans les matériaux, on donnera un aperçu des applications possibles que sont la SpinLED et le SpinFET. Ces exemples de dispositifs nous permettront de souligner l'importance des DMS dans la réalisation de composants de l'électronique de spin.

Le chapitre deux, sera consacré à la définition des structures à basse dimensionnalité, à savoir les puits et les boîtes quantiques. Pour ces dernières, leur méthode de croissance est décrite analytiquement par le biais du modèle d'équilibre, qui est basé à son tour sur l'énergie de surface.

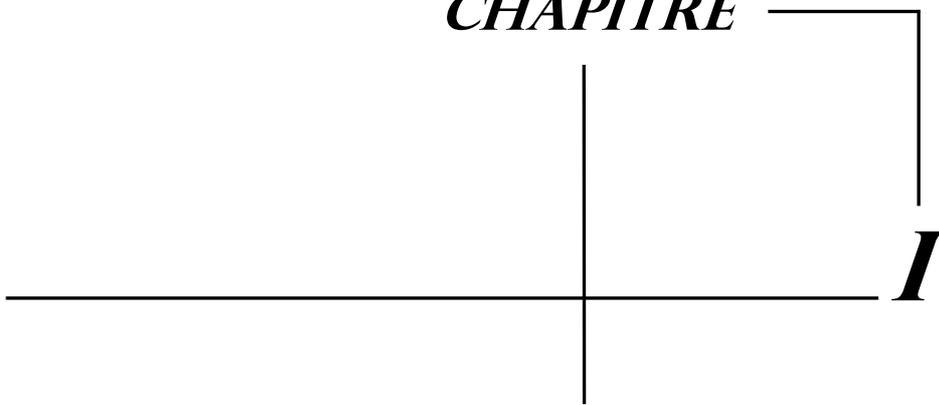
Les outils numériques basés sur la DFT feront l'objet du troisième chapitre, où la méthode de calcul utilisée, qui est basée sur les pseudopotentiels ultra-doux de type Vanderbilt sera présentée.

Les propriétés ainsi que les différents mécanismes des surfaces seront examinées en détail dans le chapitre quatre, alors que le dernier chapitre englobera tous les résultats obtenus.

### **Bibliographie**

[1] F. Tinjod, B. Gilles, S. Moehl, K. Kheng, et H. Mariette, *Applied Physics Letters* **82** (2003) 4340

*CHAPITRE*



**Généralités sur la spintronique et les semi-conducteurs  
magnétiques dilués**

## I.1. La Spintronique

L'électronique classique, est basée sur le contrôle du courant de charges. Les composants, des plus simples (amplificateurs, filtres, ...) aux plus complexes (mémoires, microprocesseurs), sont réalisés avec des matériaux semi-conducteurs, majoritairement le silicium. Les phénomènes physiques à l'origine des fonctionnalités obtenues mettent en jeu des processus complexes d'injection et de recombinaison des porteurs (électrons et trous) dans le matériau semi-conducteur, dont les caractéristiques varient localement par dopage ou par la réalisation d'hétérostructures en multicouches. Or, d'après le théorème d'Ampère, les électrons, charges électriques en mouvement de rotation sur elles-mêmes, possèdent également un moment magnétique propre appelé moment de spin. Dans les métaux usuels (cuivre, aluminium, ...), ce moment de spin ne joue aucun rôle. Dans les matériaux magnétiques, par contre, le spin des électrons peut être utilisé en plus de la charge électrique comme facteur discriminant des porteurs électriques.

Dans un matériau non magnétique, qu'il soit métallique, isolant ou semi-conducteur, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est le même. Dans un matériau magnétique, par contre, ce nombre est différent, ce qui donne lieu à l'apparition d'un moment magnétique macroscopique non nul. L'asymétrie du spin des porteurs du courant est la première brique de base de la spintronique. Tandis que l'électronique classique guide les électrons en exerçant une force sur leur charge électronique, l'électronique de spin les guide en agissant sur leur spin.

Dans un métal, le mouvement des électrons est freiné par la diffusion due aux impuretés du réseau, aux défauts (dislocations, joints de grain, ...) et aux excitations collectives (phonons, magnons) : c'est l'origine de la résistance électrique. En première approximation, lors des collisions et autres diffusions subies par les électrons lors du passage du courant, la probabilité de diffusion avec retournement du spin est négligeable. En d'autres termes, le spin des électrons est, en première approximation, conservé. On peut donc considérer que les deux espèces électroniques (électrons de spin up et de spin down) conduisent le courant en parallèle: C'est l'approximation de Mott [I.1], la deuxième brique de base de la spintronique.

Par ailleurs, dans un matériau magnétique, la densité d'états pour les électrons de spin "up" et "down" est différente. Cela va donc influencer la probabilité de diffusion selon que le spin des électrons conducteurs du courant est parallèle ou antiparallèle à l'aimantation macroscopique locale. Cette propriété, appelée diffusion dépendant du spin, est la troisième brique de base de la spintronique.

Enfin, lorsque le courant est injecté d'un matériau magnétique vers un matériau non magnétique, un désaccord apparaît à l'interface puisque le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent dans le métal magnétique alors qu'il est identique dans le métal non magnétique. Le système doit donc passer d'un état de déséquilibre de spin vers un état d'équilibre de spin, ce qui induit l'apparition d'une zone de transition dans laquelle l'asymétrie de spin décroît progressivement. La faible probabilité des diffusions avec renversement du spin, conduit à une longueur de transition, appelée

longueur de diffusion de spin. Cet effet d'accumulation de spin est la quatrième brique de base de la spintronique.

Ces quatre propriétés originales de la spintronique ont été observées dans des hétérostructures alternant métaux magnétiques, non magnétiques, isolants et semi-conducteurs. Une description de certains effets caractéristiques comme la magnétorésistance géante (GMR) ou la magnétorésistance tunnel (TMR) permet d'appréhender toutes ces notions.

### **I.1.1. La magnétorésistance géante (GMR)**

Le premier effet caractéristique du degré de liberté du spin a été observé en 1988 à Orsay par l'équipe d'*Albert Fert* [I.2] (Prix Nobel en 2007) à travers la GMR. La magnétorésistance (MR) indique la variation de la résistance d'un conducteur induite par un champ magnétique externe. Dans ces multicouches de métaux magnétiques et non magnétiques, un changement de résistance, a été observé, plus important que dans les conducteurs classiques, c'est la magnétorésistance géante (fig. I.1 (a)). Dans cette figure on a représenté un système de multicouches semblable à celui qui a conduit à la découverte de la magnétorésistance géante en 1988 ; au moins deux couches ferromagnétiques sont séparées par un film ultra-mince (environ 1 nanomètre) de métal non ferromagnétique ; deux couches de fer séparées par du chrome. Les flèches indiquent l'orientation de l'aimantation dans des couches de fer avant application d'un champ magnétique. La magnétorésistance géante s'explique par le basculement d'un état antiparallèle vers un état parallèle aligné des couches magnétiques successives. Ainsi, la résistance des multicouches est faible lorsque les moments magnétiques des couches ferromagnétiques sont alignés et importante lorsqu'ils sont antiparallèles. La condition requise pour l'obtention de la GMR est une meilleure conduction à travers les couches ferromagnétiques par les électrons d'une seule direction de spin, dite la direction de spins majoritaires (fig. I.1 (b)). Cette figure représente la première observation de la GMR avec une magnétorésistance qui s'élève à 80%.

Lorsque le moment magnétique de toutes les couches est aligné (fig. I.1 (c)), la moitié des électrons, dans toutes les couches magnétiques, sont de spin majoritaire ce qui induit un effet de court-circuit par un canal de conduction de faible résistance électrique. A l'inverse, dans la configuration dite antiparallèle (fig. I.1 (d)), les électrons des deux directions de spin sont ralentis dans une couche ferromagnétique sur deux, l'effet de court-circuit n'existe plus et la résistance est plus importante.

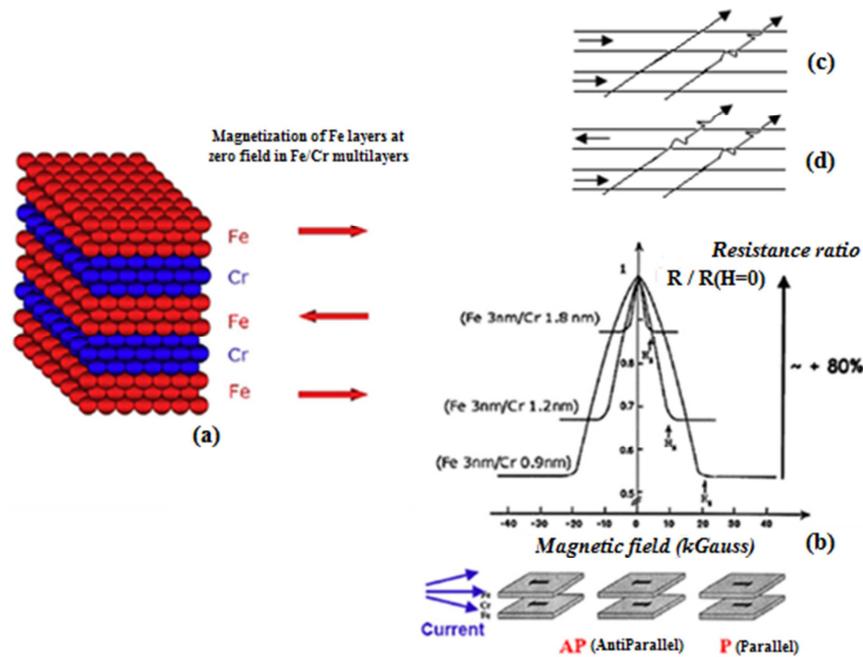


Figure I.1 : Dispositif et observation de la magnétorésistance géante.

### I.1.2. La magnétorésistance tunnel (TMR)

Un autre effet de magnétorésistance est la magnétorésistance tunnel (TMR). Elle a été observée dans les jonctions tunnels [I.3, I.4, I.5] puis développée par IBM-Almaden [I.6, I.7, I.8] pour augmenter la sensibilité de l'élément magnéto-résistif, afin de pouvoir l'utiliser dans les disques durs d'ordinateurs. Sa forme la plus simple est constituée de deux couches ferromagnétiques, séparées par une fine couche isolante (fig. I.2 (a)). Des électrons, injectés perpendiculairement au plan de la jonction tunnel magnétique (MTJ), se polarisent au passage des électrodes magnétiques et peuvent traverser la barrière isolante par effet tunnel. Cette transmission tunnel dépend de l'orientation relative des aimantations des deux électrodes aux interfaces avec la barrière tunnel et de la nature de la barrière. La résistance d'une telle jonction peut ainsi prendre deux valeurs extrêmes, l'une pour une configuration parallèle des aimantations (état de faible résistance) et l'autre pour une configuration antiparallèle (état de forte résistance).

Ces composés présentent alors une magnétorésistance à température ambiante trois fois supérieure à la GMR, de l'ordre de 70% pour les matériaux ferromagnétiques conventionnels d'impédance élevée, proche de l'impédance caractéristique des composants semi-conducteurs usuels. Ainsi ils pourraient être utilisés comme cellules de stockage dans des mémoires non volatiles à accès aléatoire, MRAM (Magnetic Random Access Memories). Les MRAM combinent à la fois la rapidité des SRAM (*Static RAM*), la densité des DRAM (*Dynamic RAM*) et le caractère non volatile et insensible aux rayonnements des mémoires Flash.

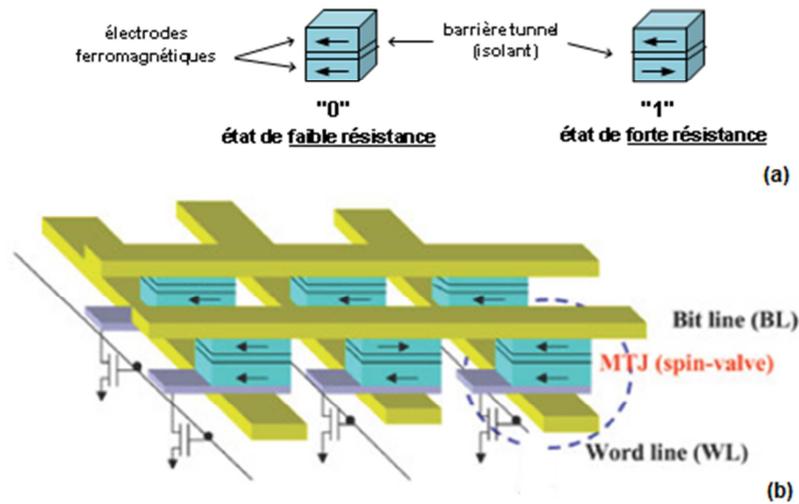


Figure I.2 : Dispositifs de la magnétorésistance tunnel

Dans ces dispositifs, les bits d'information sont codés par des aimantations dans les cellules de stockage (sandwich constitué d'une barrière tunnel entre deux électrodes ferromagnétiques) (fig. I.2 (b)). Chaque jonction est une cellule mémoire dont les états "0" et "1" correspondent respectivement aux configurations parallèles et antiparallèles des moments magnétiques des électrodes de la MTJ (états de résistance faible et forte). L'information serait ainsi stockée sous la forme d'une direction d'aimantation dans la jonction tunnel magnétique. Une autre application serait le capteur de champ magnétique. Les MTJ pourraient aussi être utilisées comme support d'analyse de la structure des domaines magnétiques des couches minces. Ceci est dû à la grande sensibilité du transport tunnel polarisé en spin par rapport au magnétisme local des électrodes.

Paradoxalement, les mécanismes physiques mis en jeu sont encore mal compris. Ainsi, contrairement aux mémoires DRAM, l'information dans les MRAM n'est plus stockée sous forme de charges électriques mais sous forme de moments magnétiques grâce à la technologie des jonctions magnétiques tunnels. Ce type de mémoire non-volatile n'a pas besoin d'un rafraîchissement constant des données et consommera donc beaucoup moins d'énergie par rapport aux mémoires DRAM actuelles : un atout décisif pour accroître l'autonomie de toutes les applications électroniques nomades, les ordinateurs portables par exemple.

Bien que présentant le même comportement « macroscopique » que la magnétorésistance géante, le mécanisme physique à l'origine de la magnétorésistance tunnel est différent. Il apparaît que la magnétorésistance tunnel dépend principalement de l'asymétrie de spin, mais également de la structure électronique de l'isolant et du caractère des liaisons électroniques à l'interface métal/isolant.

Un autre enjeu important du domaine est la recherche de matériaux ferromagnétiques semi-métalliques, dans lesquels un seul type de spin est présent (l'asymétrie du spin est de 100%).

Enfin, un autre challenge concerne la commutation de la cellule de mémoire magnétique, effectuée aujourd'hui en quelques nanosecondes par application d'un champ magnétique créé par des lignes de

courant. La réduction du temps de commutation et de la puissance consommée lors du processus d'écriture est aujourd'hui le principal écueil au développement des MRAM. Parmi les approches envisagées, la commutation directe à partir d'un courant électrique polarisé en spin (e.g. la forte asymétrie du spin) a récemment été démontrée.

Cette électronique de spin reste cependant difficile à intégrer dans l'électronique traditionnelle: pour cela, il faut fabriquer des structures et des composants hybrides, associant métaux magnétiques et semiconducteurs et cela pose des difficultés à la fois techniques et de principe. Élaborer des semiconducteurs, aussi proches que possible des semiconducteurs usuels de la microélectronique, mais présentant en outre des propriétés magnétiques très couplées aux propriétés électroniques, permettrait de conjuguer les avantages de l'électronique de spin et les possibilités de la microélectronique.

Ces deux exemples de dispositifs novateurs montrent une partie du potentiel de la spintronique. D'autres propositions permettant d'intégrer la spintronique aux technologies des semi-conducteurs ont suscité ces dernières années une vive activité de recherche, dont la diode photoluminescente magnétique SpinLED et le SpinFET (qu'on va décrire par la suite). La réalisation de telles structures nécessite de surmonter certains enjeux physiques importants. On doit d'abord réussir à injecter électriquement des porteurs polarisés en spin dans les nanostructures semi-conductrices. C'est actuellement un sujet très étudié avec des solutions basées sur de nouveaux matériaux comme les semi-conducteurs magnétiques dilués. Ensuite, ces porteurs polarisés doivent conserver leur orientation de spin lors du transport dans le semi-conducteur. Enfin, il faut pouvoir manipuler efficacement ces spins pour pouvoir réaliser les fonctions logiques de base.

## **I.2. Les semiconducteurs magnétiques dilués**

Les progrès ont été assez lents dans le domaine des composants hybrides, en raison de la difficulté d'injecter efficacement des spins d'un métal vers un semi-conducteur à cause de la grande différence de densité de porteurs dans les deux types de matériaux. Cette difficulté a conduit de nombreuses équipes à contourner cet obstacle en essayant d'élaborer des semi-conducteurs ferromagnétiques qui pourraient être hétéro-épitaxiés sur des semiconducteurs actifs.

### **I.2.1. Injection de porteurs polarisés en spin à l'interface métal FM-SC**

L'injection de courant spin-polarisé dans un semi-conducteur est une étape nécessaire au développement de la spintronique. Schmidt *et al.* [I.9] ont étudié l'injection de courant polarisé en spin dans une structure métal FM / canal SC / métal FM (le canal formant un gaz d'électrons libres bi-dimensionnel). Ils ont montré que le désaccord de conductivité entre le semi-conducteur et le métal ferromagnétique était un obstacle fondamental à l'injection dans une telle structure avec une injection inférieure à 0.1 %.

Pour résoudre le problème de désaccord de conductivité observé dans les jonctions métal FM-SC, les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) peuvent être utilisés. Ce sont des matériaux semi-conducteurs (de type IV, III-V ou II-VI) dopés par un faible pourcentage d'ions magnétiques à couche  $3d$  (Co, Mn, ...) et  $4f$  (Gd ...) partiellement remplies. L'addition des ions magnétiques est prévue pour augmenter la réponse du matériau au champ magnétique externe sans altérer les caractéristiques principales du matériau hôte. Un Matériau DMS susceptible de donner lieu à des applications optoélectroniques doit être ferromagnétique à température ambiante.

Cependant, comme dans le cas des métaux ferromagnétiques, le problème de leur incorporation dans des circuits intégrés persiste. Leur structure cristalline est très différente des semi-conducteurs traditionnels utilisés dans l'électronique aujourd'hui. D'ailleurs, leur température critique est assez basse, ils sont technologiquement difficiles à réaliser, et coûteux. Par conséquent, les DMS, qui sont basés sur les semi-conducteurs traditionnels utilisés dans les dispositifs électroniques, sont les matériaux les plus prometteurs pour des applications en spintronique. Il y a plus de 20 ans, le ferromagnétisme des DMS a été constaté pour la première fois sur le PbSnMnTe, mais seulement à la température de l'hélium liquide [I.10]. Malgré le succès du PbSnMnTe, les résultats les plus importants et intéressants de ces études furent la découverte de la contribution du porteur libre au ferromagnétisme et de la dépendance de la température de Curie " $T_C$ " de la concentration des porteurs libres.

Il s'est avéré que les deux systèmes présents dans les DMS, à savoir les bandes de porteurs et les moments magnétiques localisés, interagissent et mènent à plusieurs propriétés intéressantes. L'une d'entre elles est la création de la phase ferromagnétique.

Jusqu'à la fin des années 80, les études les plus connues sur les DMS étaient menées sur les composés II-VI comme le CdSe, HgTe, ZnSe ou le ZnS, où les cations étaient substitués par des ions magnétiques comme le Mn, Fe, Co, Cr [I.11]. L'utilisation du manganèse dans l'élaboration de DMS II-VI trouve son intérêt grâce à sa solubilité exceptionnelle pouvant atteindre les 90%, alors que dans les III-V il l'est beaucoup moins.

## **I.2.2 Exemples de dispositifs DMS**

### **I.2.2.1. SpinLed (Spin Light Emitting Diode)**

L'un des exemples d'injection et de détection de spin est la SpinLED, constituée d'un injecteur en matériau ferromagnétique qui injecte des porteurs polarisés en spin dans un puits quantique. La polarisation du spin est obtenue uniquement sous champ magnétique et à basse température. Cela mène à l'émission de la lumière polarisée circulaire, provenant de la recombinaison des électrons polarisés en spin avec les trous non-polarisés. L'injecteur de spin peut être réalisé en semiconducteur magnétique dilué. La figure I.3 montre le schéma d'un tel dispositif [I.12]. Des trous spin-polarisés sont injectés via un semiconducteur magnétique GaMnAs. Un courant spin-polarisé est véhiculé dans la couche non-magnétique GaAs jusqu'au puits quantique InGaAs où les trous polarisés se

recombinent avec les électrons de même spin provoquant l'émission de photons polarisés circulairement. Le fonctionnement de ce type de structure marche en l'absence de champ magnétique pour des températures inférieures à 110 K qui est la température de Curie du GaMnAs. D'autres types de dispositifs ont aussi été réalisés avec un semi-conducteur II-VI tel que ZnMnSe sous champ magnétique intense et basse température pour aligner les spins des ions Mn [I.13].

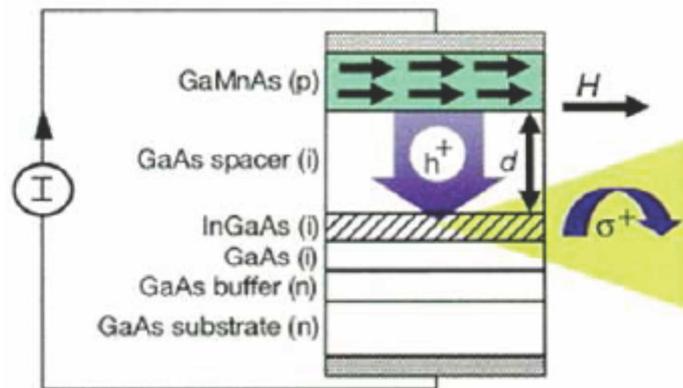


Figure I.3 : Diode électroluminescente SpinLED (Spin Light Emitting Diode)

### I.2.2.2. Manipulation électrique de l'aimantation

Une autre utilisation de la spintronique peut être le stockage d'information magnétique. Un dispositif fut réalisé par M. Yamanouchi [I.14] où des parois de domaines magnétiques ont pu être déplacées à travers un courant électrique polarisé en spin dans un DMS. L'intérêt est la réduction de la densité du courant de deux à trois ordres de grandeur jusqu'à  $10^5 \text{A.cm}^{-2}$  comparé aux métaux pour le renversement de l'aimantation dans une aire définie par photolithographie.

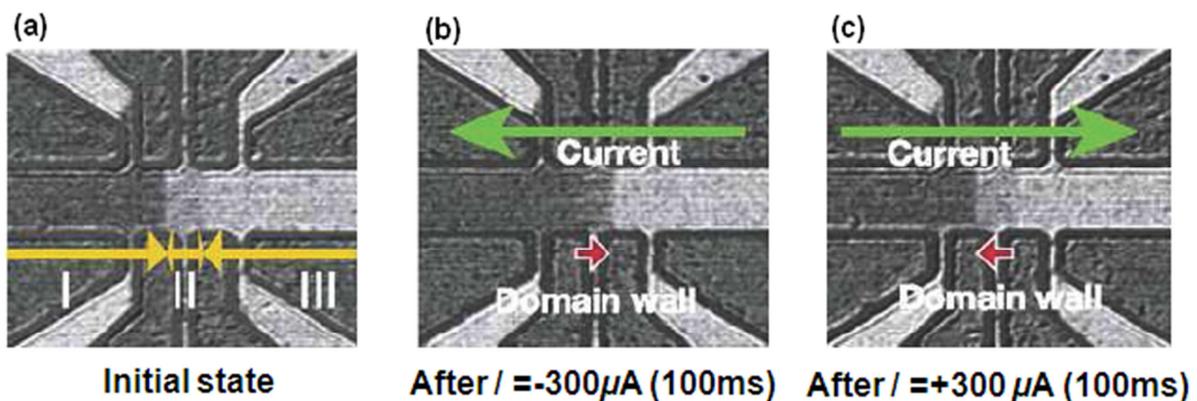


Figure I.4 : Images de spectroscopie MOKE ( $\lambda = 546 \text{nm}$ ) à 80K

Sur la figure 1.4, les régions en noir et blanc dans le pont correspondent respectivement aux valeurs positives et négatives de l'aimantation. L'application du courant pulsé  $I = -300 \mu\text{A}$  (100 ms), sur l'état initial d'aimantation (a) déplace les domaines magnétiques vers la droite (b) tandis qu'un courant positif pulsé  $I = +300 \mu\text{A}$  (100 ms) replace le domaine à sa position initiale. Ceci implique que les

domaines peuvent ainsi être retournés sous l'influence d'un courant et non d'un champ magnétique et l'utilisation de semiconducteur contribue à une bonne intégration des dispositifs dans la microélectronique. Cependant la faible température de Curie limite pour l'instant l'utilisation de tels dispositifs à température ambiante.

### I.2.2.3. SpinFET (Spin Field Effect Transistor)

La proposition théorique du composant SpinFET, par Datta et Das [I.15], nécessite d'injecter des porteurs de charge spin-polarisés dans des nano-structures semiconductrices (fig. I.5). Le SpinFET est constitué d'une source et d'un drain en matériau ferromagnétique de moments magnétiques parallèles. Ils sont séparés par un canal constitué d'une hétéro-structure semiconductrice formant un gaz d'électrons libres bidimensionnel. La grille métallique est isolée du canal par une couche de matériau isolant. La source (injecteur de spin) injecte des électrons spin-polarisés dans le canal vers le drain (détecteur de spin). Une tension de grille crée dans le canal un champ électrique qui va provoquer ou non la rotation des spins électroniques par le phénomène de précession de Rashba. Ainsi, si les spins des porteurs injectés restent orientés dans le sens de l'aimantation de la source et du drain, le courant passe, le transistor est ON alors que dans le cas contraire le courant ne passe pas (pour simplifier, en réalité la résistance à l'interface augmente) le transistor est OFF. Un tel dispositif n'a pas encore été réalisé expérimentalement et reste un des principaux challenges de la recherche en spintronique.

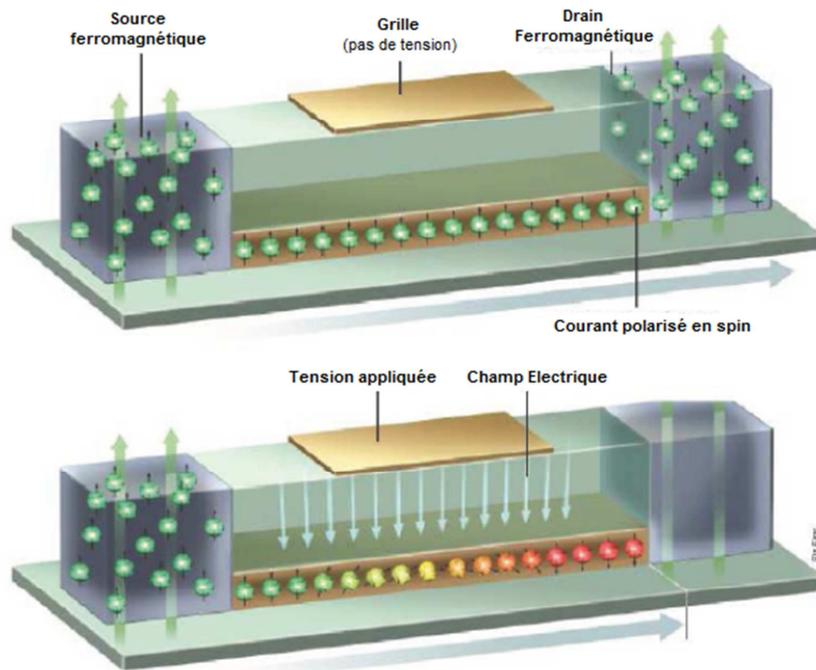


Figure I.5 : Représentation schématique du SpinFET (Spin Field Effect Transistor).

Ainsi nous pouvons voir la richesse et les potentiels des dispositifs basés sur la spintronique. Ceux-ci présentent différents avantages dont une meilleure intégration entre ces dispositifs et l'électronique basée sur le silicium. De plus, comparée à la manipulation de la charge dans l'électronique conventionnelle, la manipulation du spin augmente la rapidité et diminue la puissance requise. Ainsi, les propriétés de matériaux magnétiques pour le stockage de données ou le filtrage de spin sont combinées avec la capacité des semiconducteurs à traiter des signaux électriques ou optiques. Enfin, une propriété intéressante de l'utilisation des semi-conducteurs pour la spintronique est le long temps de vie du spin de l'électron. Dans des semiconducteurs, le temps de vie du spin peut excéder 100 ns à basse température et avoir une dynamique de l'ordre de quelques nanosecondes à température ambiante dans les hétérostructures et boîtes quantiques. Dans l'ère nouvelle de l'information quantique, on souhaite isoler un spin unique identifié et adressable. Ceci peut être dorénavant réalisé grâce aux nanotechnologies, en ajustant la densité d'impuretés à la densité de boîtes. On peut ainsi créer des boîtes quantiques individuelles ne contenant qu'une seule impureté magnétique qui peut être caractérisée par spectroscopie optique. Ceci ouvre de larges perspectives, car un spin bien isolé de ses voisins aura un temps de relaxation de plusieurs millisecondes. Par exemple, les spins d'un ion de manganèse peuvent être manipulés par une impulsion laser de polarisation et de durée bien définie. Enfin, on peut envisager un autre contrôle des boîtes quantiques par une spectroscopie électronique par effet tunnel.

La plupart des dispositifs ne présentent des propriétés exploitables qu'à basse température, et un des challenges, est de découvrir de nouvelles matrices ferromagnétiques au-dessus de la température ambiante. Différentes approches théoriques ont été utilisées pour expliquer le ferromagnétisme dans les semiconducteurs de type II-VI et III-V et ont permis de réaliser des prédictions quant aux semiconducteurs susceptibles d'avoir une  $T_c$  supérieure à 300K.

Cependant, Un des problèmes fondamentaux dans les DMS II-VI et III-V est l'existence d'interactions de super-échange antiferromagnétique entre les spins, interactions qui peuvent être compensées par un couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs. Ces hétérostructures disposent de quelques avantages intrinsèques : grande durée de vie (jusqu'à 100 ns) des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres, forte efficacité dans la polarisation et l'injection des spins, localisation des porteurs au sein d'hétérostructures dans des puits quantiques ou de boîtes quantiques. Ajoutons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux : ajustement du gap et/ou du paramètre de maille en fonction des besoins. Ces matériaux ont également des propriétés magnétiques intéressantes. Bien évidemment, l'existence d'une phase ferromagnétique au-delà de la température ambiante est importante. Citons également le fait de l'importance de leur facteur de Landé  $g$ , qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, assurant un important dédoublement de Zeeman conséquent. Les propriétés dépendantes du spin, telles que la rotation de Faraday géante, et un champ magnétique assez faible peut suffire pour

polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi (quelques milliers de Gauss seront suffisants dans le cas d'un puits quantique de CdMnTe).

Parmi les matériaux DMS II-VI, le CdMnTe bénéficie d'avantages particuliers. Citons sa grande qualité cristalline et sa bonne luminescence permettant des mesures de spectroscopie magnéto-optique. D'autre part, les spins localisés (Mn) et les porteurs (trous) sont d'origines différentes. En effet, contrairement à d'autres éléments de transition, les niveaux  $d$  du manganèse ne forment pas d'états donneurs ou accepteurs placés dans la bande interdite : les 5 électrons  $d$  du manganèse forment une bande profonde située à environ 3 eV en dessous du maximum de la bande de valence du CdTe. Ceci permet donc de découpler les paramètres de densité de spins.

### I.2.3. (Cd,Mn)Te : un semiconducteur magnétique dilué

Les semiconducteurs II-VI dopés par du Mn comme (Cd,Mn)Te ont été extensivement étudiés comme hétérostructures [I.16, I.17]. Le (Cd,Mn)Te est formé par la répartition d'ions Mn en substitution d'ions Cd. Les impuretés de manganèse ont une configuration électronique [... $3d^54s^2$ ]. Les deux électrons "s" du Mn peuplent la bande de valence du semiconducteur comme l'aurait fait ceux du cadmium, si bien que l'impureté ne dope pas le matériau. Les électrons "d" restent localisés sur l'impureté. L'ion de transition est porteur d'un spin localisé  $S = 5/2$ , et donc d'un moment magnétique. L'orbitale  $3d$  étant à moitié pleine, ses électrons ont des spins parallèles (règle de Hund). On s'attend alors à mesurer une aimantation  $M_{Mn}$  de type paramagnétique, caractéristique d'un ensemble de spins indépendants. A faible champ, l'aimantation d'un tel système est donnée par

$$M_{Mn} = \chi_{Mn} H \quad (\text{I.1})$$

où la susceptibilité magnétique  $\chi_{Mn}$  est inversement proportionnelle à la température suivant la loi de Curie ( $C_0$  étant la constante de Curie):

$$\chi_{Mn} = \frac{C_0 x}{T} \quad (\text{I.2})$$

#### I.2.3.1. Interactions antiferromagnétiques (super-échange)

Un des problèmes fondamentaux dans les DMS II-VI est l'existence d'interactions antiferromagnétiques dites de "super-échange" entre spins localisés dues à l'hybridation des électrons  $d$  du manganèse avec les bandes de conduction et de valence. Elles représentent les interactions dominantes dans les DMS non-dopés, et les isolants magnétiques. Deux spins en position de plus proches voisins sur le sous-réseau métallique sont bloqués en configuration antiparallèle. Ces interactions s'exercent à courte portée : elles ne concernent que les premiers voisins. Dans une couche épaisse, elles sont décrites par l'Hamiltonien suivant :

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (\text{I.3})$$

où  $\vec{S}_i$  représente un spin localisé et  $J_{ij}$  les intégrales d'échange entre les spin  $i$  et  $j$ .

Ces intégrales d'échange entre voisins valent  $J_1 = -6\text{K}$  dans le CdMnTe [I.18] et  $J_1 = -10\text{K}$  dans ZnMnTe [I.19]. Ensuite elles décroissent fortement pour les voisins suivants : dans le ZnMnTe, elles valent  $J_2 = -0.2\text{K}$ ,  $J_3 = -0.16\text{K}$  [I.20].

Il est à noter que ces interactions antiferromagnétiques peuvent conduire, pour des concentrations élevées en Mn, à des transitions de type verre de spin. Ceci limite la quantité utile de Mn incorporable dans le semiconducteur à environ 10% [I.17], afin que cette transition ne survienne qu'à une température très inférieure à la température d'apparition du ferromagnétisme.

Pour de faibles concentrations, on prend en compte les interactions entre premiers voisins grâce à un modèle de clusters : l'ensemble des spins est séparé en clusters de tailles croissantes (spins isolés, paires, triplets, ...) et l'on tient compte de leur propriétés magnétiques séparément.

A très basse température ( $T \ll |2J_1|$ ) et champ magnétique faible, les ions Mn en sites plus proches voisins ont un spin total nul, ils seront donc bloqués antiparallèlement et ils ne participent donc pas aux propriétés magnétiques du système : un simple calcul statistique permet de calculer la concentration des spins non-appariés ("spins libres"), " $x_{eff}$ " qui est l'ordre de la concentration  $x$  en Mn, pour les très faibles concentrations. De plus, les spins libres de Mn peu éloignés qui sont soumis à une faible interaction antiferromagnétique, sont les seuls qui pourront avoir une contribution au magnétisme, de type paramagnétique, ce qui est pris en compte de façon phénoménologique par un décalage  $T_{AF}$  du terme de la température au dénominateur de la susceptibilité. On obtient alors la loi de Curie-Weiss:

$$\chi_{Mn} = \frac{C_0 x_{eff}}{(T + T_{AF})} \quad (\text{I.4})$$

où  $x_{eff}$  ("composition effective") et  $T_{AF}$  ("température antiferromagnétique") sont deux paramètres phénoménologiques représentant respectivement la quantité effective des spins isolés participant à l'aimantation et la température effective tenant compte de ces interactions résiduelle d'échange antiferromagnétique entre les spins de Mn isolés. Ainsi, à champ magnétique élevé, les clusters de spins appariés se débloquent et leurs contributions à l'aimantation s'ajoutent par paliers. A haute température, les spins bloqués se débloquent également et participent au paramagnétisme. Et enfin à basse température, il y a une formation de phase verre de spin, même pour les faibles concentrations en manganèse.

### I.2.3.2. Origine du ferromagnétisme

La coexistence du dopage électrique et spins localisés permet de réaliser dans un semiconducteur normal, un ferromagnétisme induit par les porteurs, qui sera donc contrôlable par les moyens de la microélectronique.

En présence d'un gaz de porteurs, un couplage ferromagnétisme peut avoir lieu entre spins isolés via les interactions RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) [I.21] : il s'agit d'un couplage régulé par les porteurs ; il décrit les interactions d'échange entre les ions magnétiques localisés et les porteurs libres dans le système. Ainsi le super-échange direct entre les ions magnétiques n'est pas ferromagnétique, tandis que le super-échange indirect impliquant la médiation par les porteurs le favorise. Les interactions RKKY décrivent le couplage d'échange indirect par lequel le spin d'électron  $d$  localisé de la couche interne interagit avec un électron de conduction. Cet électron de conduction interagit avec un autre spin d'électron  $d$  créant une corrélation d'énergie entre les deux spins. Il doit être mentionné que les fonctions d'onde  $s$  et  $d$  sont orthogonales et ne vont mener à aucune interaction dans un système parfait à un électron. L'électron de conduction est polarisé au voisinage de l'ion magnétique et cette polarisation s'affaiblit avec la distance de l'ion magnétique d'une manière oscillatoire. Cette oscillation cause une interaction de super-échange indirecte (RKKY) entre deux ions magnétiques proches voisins. Ainsi, comme reporté précédemment, le signe de l'interaction d'échange  $J$  dépend de la distance des atomes en interaction localisés et de la densité d'électrons d'un gaz d'électrons libres. L'application la plus significative de la théorie de couplage RKKY a été la magnétorésistance géante (GMR). La théorie RKKY avait en effet prédit l'oscillation entre les états ferromagnétiques-antiferromagnétiques d'une multicouche formée de deux matériaux magnétiques séparés par un métal non magnétique, oscillation dépendante de la distance entre les couches.

L'Hamiltonien qui décrit le système est alors la somme de l'Hamiltonien du semiconducteur non magnétique et de l'Hamiltonien d'échange entre les porteurs et les spins localisés (bande  $d$  des ions  $\text{Mn}^{2+}$ ). On tient compte de cet échange en décrivant l'effet moyen des spins de Mn, sous un champ magnétique suivant Oz, par l'Hamiltonien suivant :

$$H = \alpha N_0 x_{eff} \langle S_z \rangle s_z \quad \text{pour les électrons} \quad (\text{I.5})$$

$$H = \beta N_0 x_{eff} \langle S_z \rangle s_z \quad \text{pour les trous} \quad (\text{I.6})$$

où  $\langle S_z \rangle$  est la valeur moyenne des spins  $3d$  de Mn calculée sur l'ensemble des spins,  $s_z$  le spin des porteurs ;  $\alpha N_0$  et  $\beta N_0$  les intégrales d'échange.

La fonction d'onde des porteurs étant suffisamment étendue pour que ceux-ci voient un grand nombre de sites atomiques (et donc d'ions  $\text{Mn}^{2+}$ ), on peut moyenniser l'état des spins  $\vec{S}_i$  de  $\text{Mn}^{2+}$  (approximation

du champ moyen) par le terme  $\langle S_z \rangle$  unique et sommer les contributions sur tous les sites du sous-réseau de cations (approximation du cristal virtuel)

Pour la bande de conduction,  $s_z = \pm 1/2$  et  $\alpha N_0 = 0.22\text{eV}$  dans CdMnTe. Pour la bande de valence en centre de zone de Brillouin,  $s_z = \pm 1/2$  (trou  $|\pm 3/2\rangle$ ) et  $s_z = \pm 1/6$  (trou  $|\pm 1/2\rangle$ ). L'intégrale d'échange vaut  $\beta N_0 = -0.88\text{eV}$  dans le CdMnTe. Les intégrales d'échange sont donc 4 fois plus élevées pour les trous que pour les électrons, ce qui est à la base des calculs montrant qu'une phase ferromagnétique pourra s'établir facilement si les médiateurs du couplage ferromagnétique sont des trous [I.18] (avec des électrons il faudra des concentrations de porteurs beaucoup plus importantes). Ainsi la densité des trous pourra être utilisée comme paramètre de contrôle de la transition ferromagnétique.

Ces interactions d'échange provoquent sous faible champ magnétique, de fortes séparations au sein de la bande de conduction et de valence. On appelle cet effet la "séparation Zeeman géante" par comparaison avec l'effet Zeeman direct qui, lui, est négligeable en présence de Mn. Une des conséquences de la levée de dégénérescence des sous-bandes de spin est le déplacement des transitions optiques circulaires  $\sigma^+$  et  $\sigma^-$  décrites dans la figure I.6 (a), que l'on peut mesurer par spectroscopie optique.

La séparation de Zeeman, illustrée dans la figure I.6 (b), vaut  $\Delta_v = \beta \frac{M}{g\mu_B}$  pour les trous, et  $\Delta_c = \alpha \frac{M}{g\mu_B}$  pour les électrons. Le splitting est donc proportionnel à l'aimantation. Cette proportionnalité est utilisée pour mesurer l'aimantation.

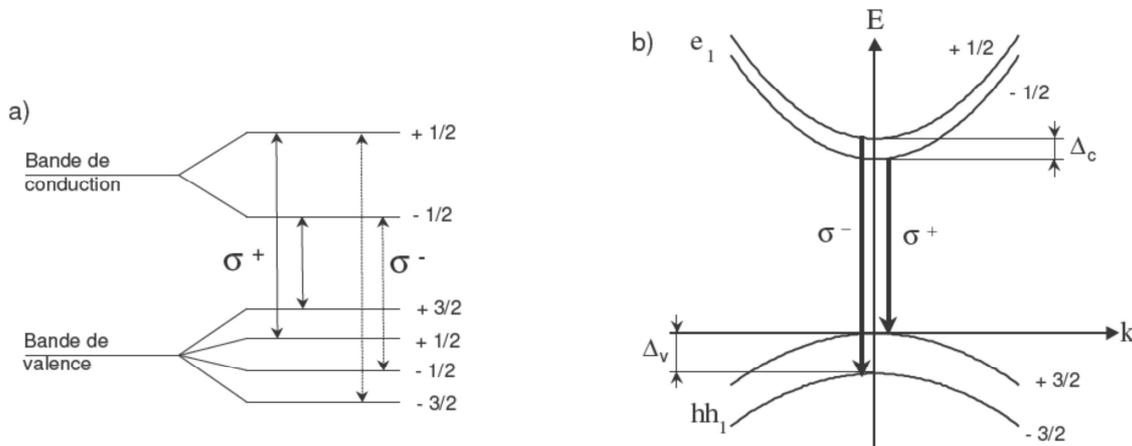


Figure I.6 : (a) Polarisation circulaire des transitions optiques dans un puits quantique magnétique CdMnTe. (b) Structure de bandes sous champ magnétique d'un puits quantique contraint de CdMnTe.

Par exemple pour une composition effective de 1%, la séparation à saturation des spins de manganèse vaut environ 5 meV pour la bande conduction, et 25 meV pour les niveaux +3/2 et -3/2 de la bande de valence (8 meV pour les niveaux +1/2 et -1/2 de la bande de valence). Cette importante levée de dégénérescence des sous-niveaux de spins assure une bonne séparation des populations de porteurs différemment. La mesure de cet écart constitue donc une mesure locale et très sensible à l'aimantation.

Nous avons vu en effet que l'insertion d'impuretés magnétiques conduisait à ajouter à l'effet Zeeman normal des porteurs un effet Zeeman géant représenté par un champ d'échange  $\lambda M_{Mn}$  proportionnel à l'aimantation des ions de manganèse. Si le semiconducteur est dopé électriquement, le paramagnétisme de Pauli des porteurs leur confère donc une aimantation :

$$M_P = \chi_P H + \lambda M_{Mn} \quad (\text{I. 7})$$

De façon symétrique, lorsque l'aimantation des spins de manganèse est calculée en présence des porteurs, l'interaction entre spin et porteur doit être prise en compte sous forme d'un champ d'échange vu par les spins Mn, qui vaut  $\lambda M_P$  (le calcul montre que c'est le même facteur qui intervient). L'aimantation des atomes Mn s'écrit donc :

$$M_P = \chi_{Mn}(H + \lambda M_P) \quad (\text{I. 8})$$

En combinant ces deux équations et en négligeant l'effet Zeeman direct sur les porteurs, on obtient :

$$M_{Mn} = \frac{\chi_{Mn}}{1 - \chi_{Mn}\chi_P\lambda^2} H \quad (\text{I. 9})$$

En explicitant l'expression de Curie-Weiss (I.4), on obtient :

$$M_{Mn} = \frac{C_0 x_{eff} H}{(T + T_{AF} - T_F)} \quad (\text{I. 10})$$

$$T_F = \chi_P \lambda^2 C_0 x_{eff} \quad (\text{I. 11})$$

Si  $T_F > T_{AF}$ , on obtient un comportement ferromagnétique : la susceptibilité diverge à une température  $T_{CW} = T_F - T_{AF}$  positive et l'on s'attend à observer, en dessous de  $T_{CW}$  et en absence de champ appliqué, une aimantation spontanée.

### I.3. Bibliographie

- [I.1] N. Mott, Adv. Phys. **13** (1964) 325
- [I.2] M. N Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 4272.
- [I.3] M. Jullière, Phys. Lett. A **54** (1975) 225.
- [I.4] T. Miyazaki and N. Tezuka, J. Magn. Magn. Mat. **151** (1995) 403.
- [I.5] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, et al., Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 3273.
- [I.6] W. J. Gallagher, S. S. P. Parkin, Y. Lu, et al., J. Appl. Phys. **81** (1997) 3741.
- [I.7] Y. Lu, R. A. Altman, A. Marley, et al., Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 2610.

- [I.8] S. A. Rishton, R. A. Altman, Y. Lu, et *al.*, *Microelectronics Engineering* **35** (1997) 249.
- [I.9] G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip, B. J. van Wees, *Phys. Rev. B* **62** (2000) R4790.
- [I.10] T. Story, R.R. Galazka, R.B. Frankel, and P.A. Wolff, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 777.
- [I.11] J. Kossut, J.K. Furdyna, *Acta Physica Polonica A*, **A73** (1988) 851.
- [I.12] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D. D. Awschalom, *Nature* **402** (1999) 790.
- [I.13] B. T. Jonker, Y. D. Park, B. R. Bennett, H. D. Cheong, G. Kioseoglou, A. Petrou, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 8180.
- [I.14] M. Yamanouchi, D. Chiba, F. matsukura and H. Ohno, *Nature* **428** (2004) 539.
- [I.15] S. Datta and B. Das, *Applied Physics Letters* **56** (1990) 665.
- [I.16] J. A. Gaj, W. Grieshaber, C. Bodin-Geshayes, J. Cibert, G. Feuillet, Y. Merle d'Aubigné, and A. Wasiela. *Phys. Rev. B* **50** (1994) 5512.
- [I.17] D. Ferrand, A. Wasiela, S. Tatarenko, J. Cibert, G. Richter, P. Grabs, G. Schmidt, L.W. Molenkamp, and T. Dietl. *Solid State Comm.*, **119**(2001) 237.
- [I.18] J. K. Furdyna, *Journal of Applied Physics*, **64** (1988) R29.
- [I.19] Y. Shapira, S. Foner, D.H. Ridgley, K. Dwight, and A. Wold. *Physical Review B* **30** (1984) 4021.
- [I.20] V. Bindilatti, E. Terhaar, N. F. Oliveira, Y. Shapira, and M.T. Liu, *J. Appl. Phys.*, **85** (1999) 5950.
- [I.21] T. Dietl, A. Haury, and Y. Merle d'Aubigné, *Phys. Rev. B* **55** (1997) R3347.

*CHAPITRE*

*II*

**Nanostructures II-VI**

Parmi les enjeux du domaine de l'électronique de spin, la miniaturisation des composants reste un objectif prioritaire pour augmenter la performance des dispositifs électroniques et optoélectroniques. Cette quête stimule d'une part l'étude de dispositifs de tailles nanométriques et d'autre part l'exploration de voies alternatives qui permettraient une poursuite du développement des capacités de calcul des circuits intégrés. Le succès de la miniaturisation des composants semi-conducteurs et magnétiques a déjà permis de réduire fortement le nombre d'atomes nécessaire au stockage d'un bit d'information. Le stockage d'un bit classique d'information sur un atome individuel serait la limite ultime.

D'autre part, avec le développement des techniques de fabrication, il est devenu possible d'associer différents semi-conducteurs au sein d'un même cristal (i.e. en conservant la continuité du réseau cristallin), démultipliant ainsi les possibilités offertes par les semi-conducteurs. Ainsi, la réalisation de nanostructures permet non seulement de localiser les électrons dans une très petite région de l'espace mais également de façonner la structure des états énergétiques du matériau. On peut alors envisager de manipuler les états quantiques de ces nanostructures, ce qui ouvre des perspectives importantes dans les domaines de la spintronique ou de l'information quantique.

Il existe différentes techniques pour réaliser de tels dispositifs. Celle utilisée par l'équipe du laboratoire SPMM du CEA est l'épitaxie par jets moléculaires (MBE), qui après son avènement dans les années 60 a permis pour la première fois d'observer les effets de confinement quantique et de réduction de la dimensionnalité [II.1]. Désormais on sait réaliser des puits quantiques, des fils quantiques ou des boîtes quantiques [II.2].

### II.1. Les structures de basse dimensionnalité

Pour les matériaux massifs, on parle de matériau 3D, c'est-à-dire un cristal où l'ensemble des porteurs sont libres de se déplacer dans les trois directions de l'espace. Dans le cadre du modèle à une bande parabolique, isotrope et dégénérée en spin, sans considérer les interactions coulombiennes, la densité d'état  $\rho_{3D}$  s'écrit :

$$\rho_{3D}(E) \propto (E - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.1})$$

où  $E_g$  est le gap du matériau considéré.

Les nanostructures semiconductrices sont réalisées en introduisant au sein d'un semiconducteur de grande bande interdite un second semiconducteur de bande interdite plus petite. Le matériau de faible bande interdite se comporte alors comme un puits de potentiel qui confine les électrons de conduction et/ou les trous. Ce confinement des porteurs de charge à 1 dimension (puits quantique), 2 dimensions (fil quantique) ou 3 dimensions (boîte quantique) permet une discrétisation énergétique partielle, ou totale.

Ainsi, dans les nanostructures, il est possible de quantifier le mouvement des électrons (trous) du cristal en restreignant suivant au moins une des directions de l'espace leur déplacement sur une distance  $L$  inférieure à leur longueur d'onde de De Broglie définie par :

$$L \ll \lambda_{DB} = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e^*E}} \quad (\text{II. 2})$$

où  $E$  est l'énergie de l'électron (trou) par rapport au bas de la bande de conduction (haut de la bande de valence) et  $m_e^*$  est la masse effective de l'électron. Le confinement survient lorsque l'une des dimensions  $L$  de l'espace dans lequel sont confinés les électrons devient de l'ordre de grandeur ou plus petite que la longueur  $\lambda_{DB}$  de De Broglie des électrons, qui est typiquement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Il s'ensuit que les états électroniques ne vont plus correspondre à ceux du matériau massif, ils vont alors subir l'effet de confinement. Le confinement des porteurs dans une direction de l'espace a déjà été largement étudié dans des structures appelées puits quantiques.

Les porteurs sont confinés suivant l'axe de croissance et ont un mouvement libre dans le plan des couches. L'énergie des électrons dans ces structures est alors du type :

$$E_{e,n_z} = \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_e} + E_{n_z} \quad (\text{II. 3})$$

où  $k_{\parallel}$  est le module du vecteur d'onde de l'électron dans le plan, et  $E_{n_z}$  une énergie prenant des valeurs discrètes du fait du confinement. Cette énergie de confinement dépend des caractéristiques du puits quantique, comme la largeur du puits et la hauteur de la barrière. La densité d'états électroniques dans un système 2D est en marche d'escalier. Elle présente un continuum d'états accessibles dû au fait que les électrons (trous) soient libres dans le plan  $(x, y)$  (fig. II.1 (b)), et elle est exprimée de la manière suivante :

$$\rho_{2D}(E) \propto \Theta [E - (E_g - E_{n_z})] \quad (\text{II. 4})$$

où  $\Theta$  est la fonction d'Heaviside.

Le confinement des porteurs dans une seule direction de l'espace permet la réalisation de structures dénommées fils quantiques (fig. II.1(c)) où l'énergie des porteurs et la densité d'état s'expriment comme suit :

$$E_{e,n} = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_e} + E_{n_y} + E_{n_z} \quad (\text{II. 5})$$

$$\rho_{1D}(E) \propto \frac{1}{\sqrt{E - E_{n_y} - E_{n_z}}} \quad (\text{II.6})$$

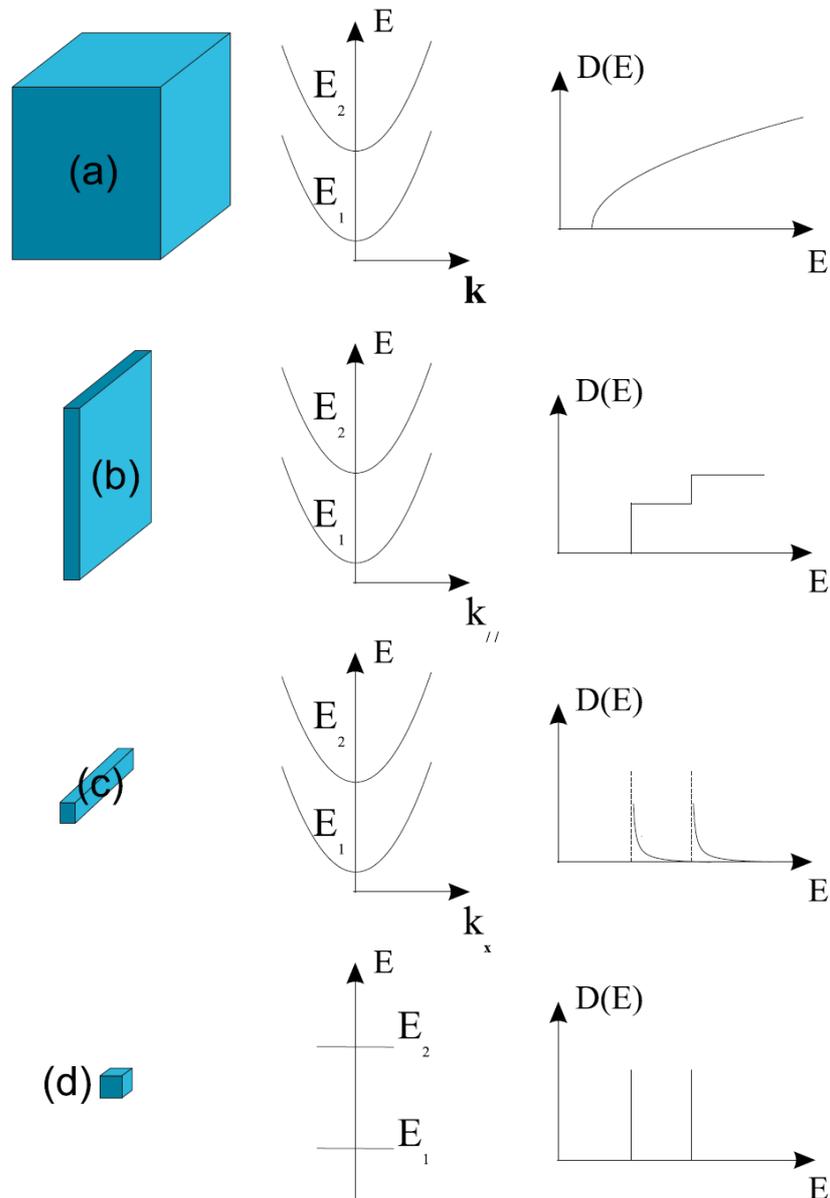


Figure II.1: Relation de dispersion et densité d'états de systèmes de type : (a) massif 3D, (b) puits quantiques 2D, (c) fils quantiques 1D, (d) boîtes quantiques 0D.

Le confinement des porteurs dans les trois directions de l'espace permet la réalisation de structures communément appelées « boîtes quantiques ». Le spectre d'énergie des porteurs est dans ce cas totalement discret comme celui d'un atome, on parle alors d'atome artificiel. La densité d'états d'un tel système est une série de pics de Dirac (fig. II.1 (d)) s'écrivant sous la forme :

$$\rho_{0D}(E) \propto \delta \left[ E - (E_g + E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z}) \right] \quad (\text{II.7})$$

Ces singularités de la densité d'états sont à l'origine des propriétés optiques spécifiques des nanostructures. La situation est donc cette fois très différente des systèmes 2D et 1D puisque, dans les boîtes quantiques, l'énergie ne varie plus de manière continue.

Finalement, les électrons ou les trous confinés dans une boîte quantique occupent des états électroniques discrets comme dans un atome, ce qui a amené les physiciens à parler d'atomes artificiels. En effet, la densité discrète des niveaux d'énergie dans la boîte, confère certains comportements qui ressemblent à ceux de la physique atomique. Il est d'ailleurs remarquable que de nombreux effets de physique atomique, étudiés il y a plusieurs dizaines d'années, soient maintenant réalisés avec ces boîtes quantiques. Parmi les plus connus, citons l'effet Purcell [II.3], et l'émission de photons uniques indiscernables [II.4, II.5].

Dans la pratique, on est loin de l'image idéale de la figure II.1, avec une boîte cubique ponctuelle dans un matériau de grand gap. En effet, la manière dont les boîtes se forment leur confère une forme plus proche de celle de la figure II.2 [II.6]: au lieu de pouvoir simplement considérer une densité d'états entièrement discrète, il faudra aussi tenir compte d'un continuum d'états 2D, dû à l'existence d'une couche de mouillage (Wetting layer) sur laquelle se forment les boîtes, voire même d'un continuum 3D dû aux barrières.

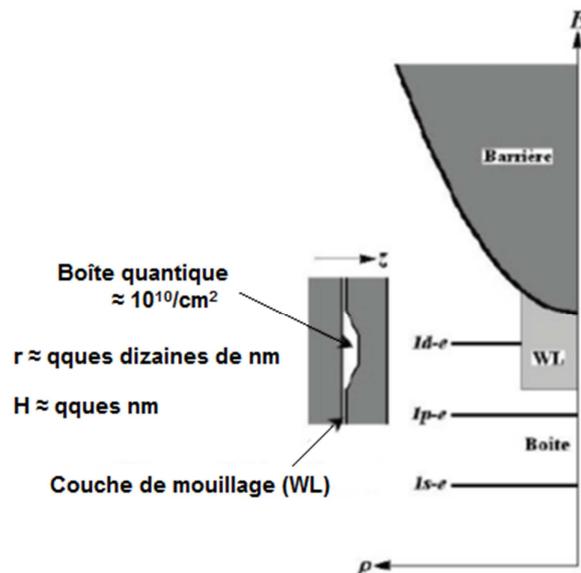


Figure II.2 : Description plus réaliste de la forme géométrique et de la densité d'états d'une boîte quantique auto-organisée.

On voit sur la figure II.2, que le confinement le plus fort est suivant la direction  $z$  de croissance ; la moindre variation de hauteur entre deux boîtes entraîne donc une différence notable d'énergie d'émission. C'est ce qui est responsable de l'élargissement dit inhomogène de la raie de

photoluminescence provenant d'une collection de boîtes. Ainsi, pour pouvoir étudier une boîte unique, il faudra l'isoler spatialement (fig. II.3) [II.7, II.8] : c'est la technique du masquage, qui consiste à recouvrir la surface de l'échantillon d'un film opaque d'aluminium ( $\approx 100$  nm) puis d'y graver à l'acide phosphorique des ouvertures au travers des trous sub-microniques (jusqu'à  $0,1\mu\text{m}$ ).

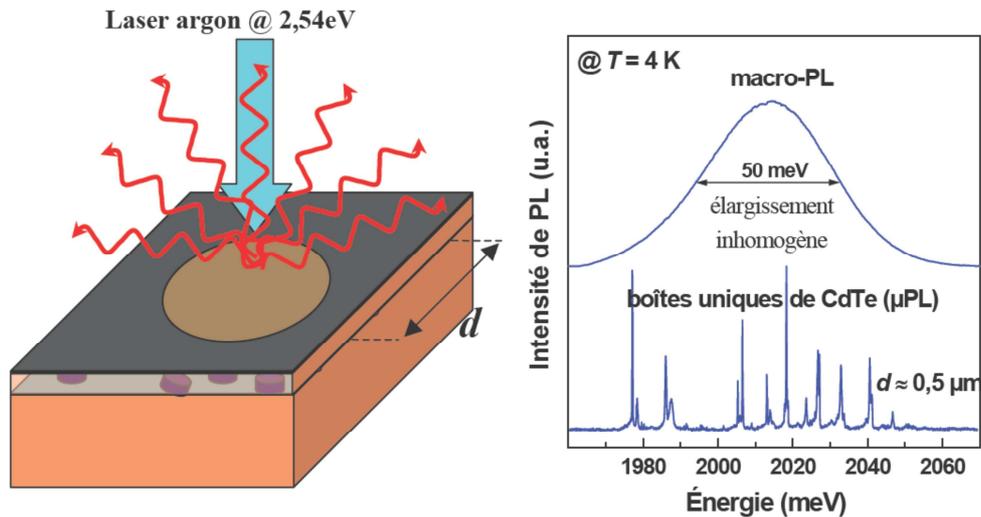


Figure II.3 : Excitation et détection de seulement quelques boîtes à travers une ouverture micrométrique.

### II.1.1. Les Puits quantiques

La réalisation de puits quantiques passe par la juxtaposition de deux semiconducteurs de bandes interdites différentes (fig. II.4 (a)). Une fine couche de semiconducteur (A) de petit gap est prise en sandwich entre deux couches de semiconducteur (B) de plus grand gap. Les porteurs (électrons et trous) sont générés par une excitation optique dans le semi-conducteur de barrière (B). Ils relaxent alors vers le puits de potentiel que constitue le semiconducteur (A) et peuvent alors se recombiner en émettant des photons. Le but est de confiner les porteurs (trous et/ou électrons) dans le semiconducteur de plus petite bande interdite, d'une épaisseur typique de quelques nanomètres. Ce confinement conduit à une quantification des niveaux d'énergie suivant l'axe perpendiculaire aux interfaces entre deux semiconducteurs.

La discontinuité chimique entre les deux matériaux d'une hétérostructure (fig. II.4 (b)) induit un décalage énergétique  $\Delta E_v$  entre les bandes de valence de ces deux matériaux. Ce paramètre ainsi que la différence de gap entre les deux semiconducteurs déterminent la profondeur des puits de potentiel des électrons et des trous.

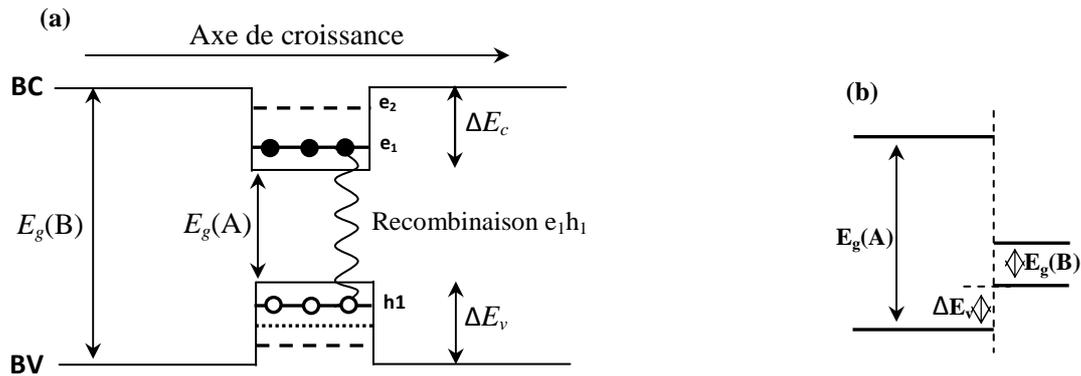


Figure II.4 : (a) Principe d'un puits quantique, (b) décalage de la bande de valence.

### II.1.1.1. Ferromagnétisme induit par les porteurs dans les puits quantiques CdMnTe

Les spins de Mn, dans le (Cd,Mn)Te, et en présence d'un gaz de porteurs sont couplés par l'interaction d'échange [II.9]. Il est possible de détecter la transition de phase paramagnétique-ferromagnétique par le biais d'expériences de photoluminescence, en particulier par la séparation spontanée de la raie de luminescence en abaissant la température en-dessous de la température critique.

Dans un puits quantique, le fait qu'on introduise des porteurs en dopant une zone éloignée du puits réduit le désordre et permet d'obtenir une faible densité de porteurs. Contrairement aux DMS de type III-V comme le GaMnAs, où le Mn dope le composé au sens électrique du terme en jouant le rôle d'un accepteur. Les tellures par contre sont généralement dopées de type- $p$  grâce aux impuretés d'azote (N) en substitution du Tellure. Les puits quantiques de  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  peuvent être réalisés, dans lesquels un gaz de trous bidimensionnel est transféré à partir des accepteurs introduits dans une barrière de CdMgTe [II.10-II.12]. Ainsi, par la technique de spectroscopie magnéto-optique, un comportement de Curie-Weiss de caractère ferromagnétique est relevé pour le puits dopé sous champ magnétique [II.13]. Sans champs magnétique appliqué, les résultats de spectroscopie magnéto-optique révèlent l'apparition d'une aimantation spontanée locale [II.13].

Afin de vérifier l'influence des porteurs sur le comportement magnétique des puits CdMnTe, le puits peut être inséré dans une zone intrinsèque d'une diode  $p-i-n$  comme représenté sur la figure II.5 [II.14]. Un puits quantique (Cd,Mn)Te est dopé de type- $p$  avec une concentration de 4% de Mn incorporé dans une jonction  $p.i.n$ . L'application d'une tension polarisée change la densité de trous 2D qui contrôle le couplage ferromagnétique entre les spins de Mn

En effet, dans une telle diode, en l'absence de tension appliquée, un transfert de charges électriques entre les donneurs de la zone  $n$  et les accepteurs de la zone  $p$  établit un champ électrique dans la zone intermédiaire non dopée, de l'ordre de la largeur de la bande interdite divisée par l'épaisseur de la zone intrinsèque [II.14]. Si le puits est proche de la zone  $p$ , des trous sont également transférés dans le puits quantique à partir des accepteurs. Ainsi, la présence de trous libres mène à une transition ferromagnétique. Cependant, après l'application d'une tension inverse de près de 1 Volt sur la diode, le

champ électrique augmente et balaie ces trous hors du puits. Le puits quantique sera presque entièrement épuisé et va demeurer dans un état paramagnétique. Ainsi, le contrôle électrique des puits quantiques ajoute ou enlève les porteurs libres qui s'avèrent être nécessaires pour obtenir le ferromagnétisme du matériau.

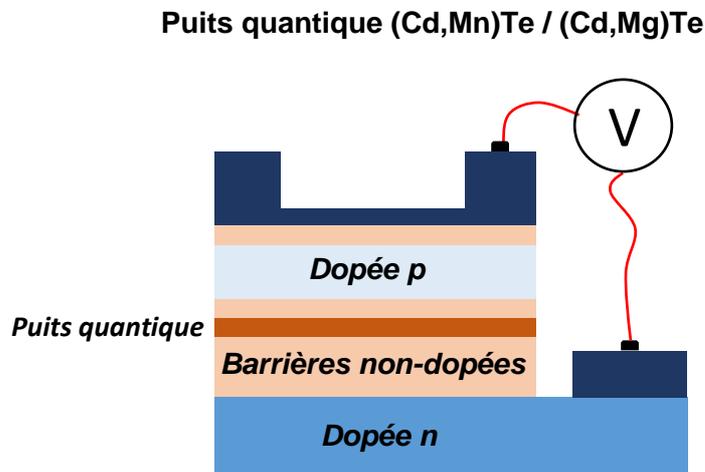


Figure II.5 : Schéma d'un puits quantique (Cd,Mn)Te dopé de type- $p$  sur lequel une tension polarisée est appliquée.

### II.1.2. Les boîtes quantiques

Les boîtes quantiques (BQ) semi-conductrices offrent des propriétés particulièrement attrayantes pour la manipulation du spin. Outre la localisation des porteurs de charges, les boîtes permettent une augmentation non-négligeable de leurs temps de relaxation de spin (dépasse les microsecondes) [II.15,II.16]. Ceci est dû au fait que le confinement des électrons réduit fortement le couplage spin-orbite à l'origine des processus de relaxation du spin électronique dans les structures de plus grande dimensionnalité [II.17].

Ainsi, dans une boîte quantique, le potentiel confine l'électron dans les trois directions de l'espace : les niveaux d'énergie deviennent discrets et les collisions élastiques n'existent plus. Les collisions inélastiques, qui supposent un changement d'énergie, deviennent inopérantes dès que l'énergie thermique  $kT$  devient sensiblement plus petite que l'écart entre les premiers niveaux d'énergie disponibles. Aucun des mécanismes de relaxation de spin discutés dans la littérature ne peut surmonter une quantification complète des états électroniques, et l'on espère observer dans ces nanostructures semi-conductrices des temps de cohérence longs qui permettraient, peut-être de manipuler l'information quantique portée par cette variable quantique qu'est le spin électronique.

En pratique, une boîte à électrons doit être suffisamment petite pour que les effets quantiques dominent ses propriétés. Généralement, une boîte est considérée comme quantique lorsque ses états sont bien séparés en énergie à l'échelle du quantum d'énergie thermique  $kT$  (qui vaut 25 milli-électronvolts pour une température de 300K). Pour se faire, toutes ses dimensions doivent être

inférieures à 10 nm environ. On peut alors imaginer des dispositifs de taille nanométrique dans lesquels il est possible de stocker de l'information sur un spin individuel, de la modifier électriquement ou optiquement grâce aux propriétés spécifiques des semiconducteurs.

### II.1.2.1. croissance des boîtes quantiques

Les boîtes quantiques sont réalisées en utilisant un mode de croissance de Stranski-Krastanov (SK) [II.18], qui permet la relaxation des couches contraintes 2D vers des îlots 3D (BQ) au lieu de l'apparition des dislocations (MD). A travers les différents types de BQ, les hétérostructures III-V ont toujours été les plus étudiées [II.19, II.20, II.21]. Le procédé de formation des BQ pour ces systèmes est bien établi comme par exemple la croissance des boîtes d'InAs sur un substrat de GaAs [II.22]. Le désaccord de maille ( $\Delta a/a \approx 7\%$ ) entre ces deux semi-conducteurs est considéré comme la force d'entraînement qui induit le changement 2D-3D de la morphologie de la surface avec formation des BQ. Dans le cas des hétérostructures II-VI, exemple CdTe/ZnTe, malgré un désaccord de maille  $\Delta a/a \approx 6,3\%$ , la transition 2D-3D est beaucoup moins évidente [II.23, II.24]. Cependant, un nouveau procédé de croissance a été élaboré par l'équipe du laboratoire SPM du CEA de Grenoble, qui a réussi à obtenir la transition 2D-3D pour les hétérostructures CdTe/ZnTe [II.25] et CdSe/ZnSe [II.26]. Cette méthode consiste à recouvrir les couches contraintes 2D de CdTe ou CdSe avec un film mince d'éléments VI (Tellure ou du sélénium) amorphes après avoir baissé la température du substrat à environ 0°C. Un changement de l'énergie de surface sera engendré suite à la désorption de l'élément amorphe et résulte sur une formation d'îlots de quelques monocouches atomiques d'épaisseur et d'une dizaine de nanomètres de diamètre (fig. II.6) [II.6]. Cette transition 2D-3D est observée par un changement du diagramme RHEED (reflection high-energy electron diffraction) qui passe de tiges fines (surface bidimensionnelle) à un diagramme ponctué (surface tridimensionnelle). En se basant sur le même procédé de croissance des BQ CdTe/ZnTe, une amélioration de cette méthode a été récemment développée par la même équipe, elle est 10 fois plus rapide et permet d'avoir des boîtes quantiques de CdTe bien alignées [II.27].

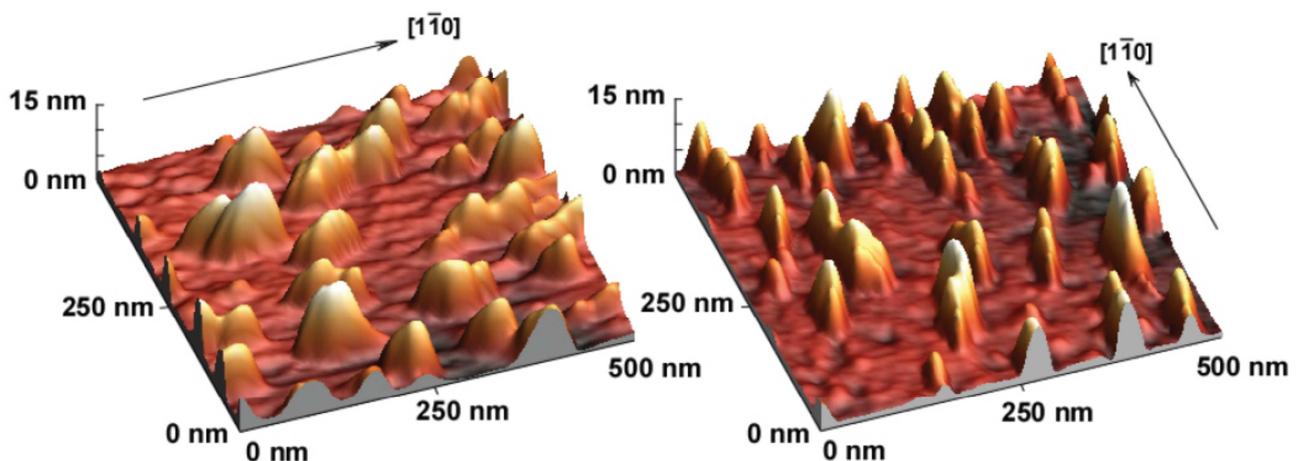


Figure II.6 : Images AFM de BQ CdTe/ZnTe pour deux directions de balayage.

Les îlots de CdTe ou CdSe sont ensuite recouverts par une couche épaisse de ZnTe ou ZnSe afin de les préserver. La figure II.7 (a) représente une image obtenue par microscopie à force atomique après le dépôt de CdTe sur ZnTe, avant l'encapsulation des boîtes par une couche de ZnTe alors que la figure II.7 (b) représente une coupe observée en microscopie électronique à haute résolution montrant la structure d'une boîte quantique de CdTe recouverte par du ZnTe (photos prises par C. Bougerol) [II.28].

L'apparition de la transition 2D-3D ne dépend pas donc seulement du désaccord de maille entre deux matériaux. Pour expliquer cette transition obtenue à travers des conditions de croissance spécifiques dans les systèmes CdTe/ZnTe et CdSe/ZnSe, un modèle d'équilibre a été introduit par F. Tinjoux et H. Mariette [II.29,II.30]. Il tient compte non seulement du désaccord de maille, mais aussi de l'énergie de formation des dislocations (MD) et de l'énergie de surface.

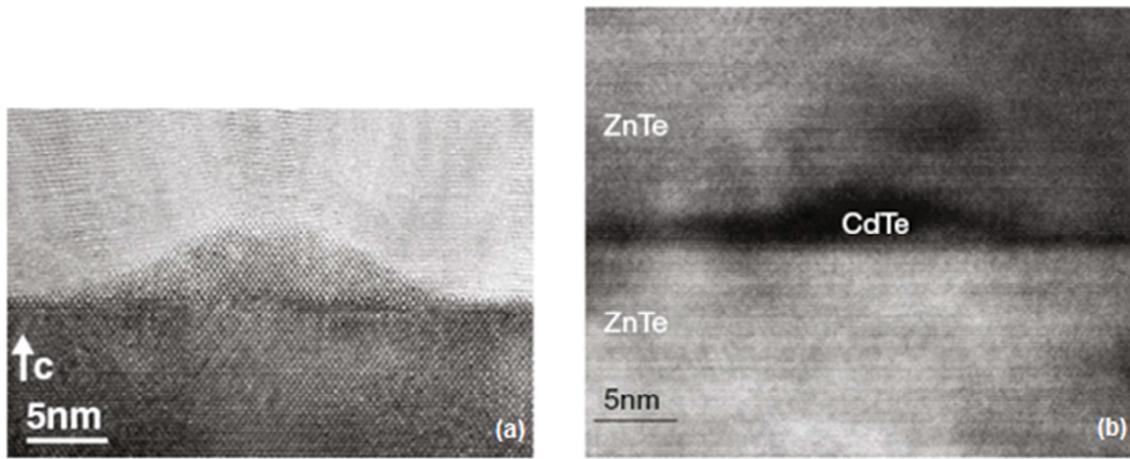


Figure II.7 : Images STM d'une boîte quantique de CdTe (a), qui sera par la suite encapsulée par du ZnTe (b).

### II.1.2.2. Modèle d'équilibre

Le modèle de Tinjoux et Mariette, permet de reproduire les différents modes de croissance d'épitaxie par jets moléculaires MBE, observés par RHEED, tels que : (1) le mode de croissance 2D, (2) le mode SK avec formation d'îlots 3D seulement, (3) le mode 2D-MD avec formation de dislocations et (4) le mode SK-MD avec formation à la fois d'îlots et de dislocations [II.30].

L'énergie libre par unité de surface,  $E = E_{\text{couches contraintes}} + E_{\text{surface}}$ , peut être écrite en fonction de l'épaisseur des couches  $h$  ( $h > 1$  monocouche (MC)) pour les quatre modes de croissance comme suit :

$$E_{2D}(h) = M \left( \frac{\Delta a}{a} \right)^2 h + \gamma \quad (\text{II.8})$$

$$E_{SK}(h) = (1 - \alpha) M \left( \frac{\Delta a}{a} \right)^2 h + \gamma + \Delta\gamma \quad (\text{II.9})$$

$$E_{2D-MD}(h) = -E_{MD} h^2 / (M \left( \frac{\Delta a}{a} \right)^2 d_0^2 h) + \frac{2E_{MD} h}{d_0} + \gamma \quad (\text{II.10})$$

$$E_{SK-MD}(h) = -E_{MD}h^2/[1 - \alpha)M \left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 d_0^2 h] + \frac{2E_{MD}h}{d_0} + \gamma + \Delta\gamma \quad (\text{II.11})$$

où  $M$  représente le module biaxial des couches,  $\Delta a/a$  est le désaccord de maille entre les couches épitaxiales et le substrat ( $a_{\text{substrat}} - a_{\text{couches épitaxiales}}/a$ ),  $\gamma$  l'énergie de surface des couches ( $<\gamma_{\text{substrat}}$ ),  $\alpha$  le gain élastique après formation d'îlots partiellement détendus,  $\Delta\gamma$  le coût en énergie de surface après création des facettes des îlots 3D ( $\Delta\gamma = \gamma_{SK} - \gamma$ ),  $d_0$  la distance moyenne entre les MD à l'interface entre des couches parfaitement relaxées et le substrat et  $E_{MD}$  représente le coût en énergie par unité de longueur pour former des dislocations.

Sur la figure II-8, sont représentées les variations de l'énergie libre des couches épitaxiales en fonction de l'épaisseur des couches  $h$  pour les différents modes de croissance (cités ci-dessus) réalisés sur les hétérostructures CdTe/ZnTe (fig. II.8 (a), (b)) et CdSe/ZnSe (fig. II.8 (c), (d)) [II.30].

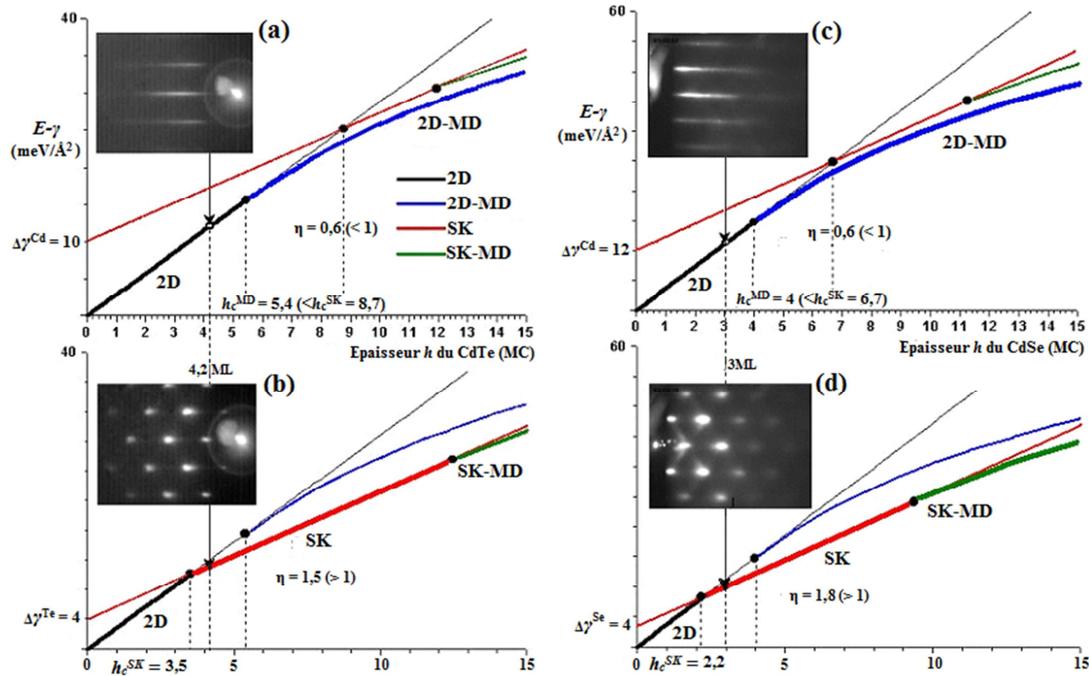


Figure II.8 : l'énergie des couches épitaxiales en fonction de leurs épaisseurs. (a), (b) pour CdTe/ZnTe, et (c), (d) pour CdSe/ZnSe.

Les résultats des figures II.8 (a) et II.8 (c) sont obtenus sur des surfaces en excès de Cd. On remarque que le mode de croissance 2D change en 2D-MD dès que l'épaisseur des couches  $h$  dépasse une valeur critique  $h_c^{MD}$  égale à 5 MC pour le CdTe/ZnTe et 6 MC pour CdSe/ZnSe. On a représenté aussi sur ces figures les images obtenues par RHEED, elles montrent des tiges fines correspondant à la transition plastique (aucune formation d'îlots). La transition SK ne se fait pas à cause de la baisse de l'énergie  $E_{MD}$  [II.29,II.30].

Le facteur  $\eta$  représente le rapport entre l'épaisseur critique  $h_c^{MD}$  et celle de la transition SK  $h_c^{SK}$ . Ce rapport s'écrit comme suit [II.29, II.30]:

$$\eta = \frac{h_c^{MD}}{h_c^{SK}} \propto \frac{E_{MD} \left| \frac{\Delta a}{a} \right|}{\Delta \gamma} \quad (\text{II.13})$$

Pour les semiconducteurs II-VI, la diminution de  $E_{MD}$  favorise la relaxation plastique correspondant à  $\eta < 1$ . Cependant d'après l'équation (II.13), en diminuant le cout en énergie de surface  $\Delta \gamma$ , il sera possible de remplir la condition  $\eta > 1$  et obtenir la transition SK avant la transition plastique.

Cette diminution de l'énergie de surface peut s'opérer expérimentalement en réalisant un dépôt de Te (respectivement de Se) amorphe sur 4.2 MC de CdTe [II.25] (respectivement CdSe [II.26]), juste avant l'épaisseur de la relaxation plastique. La transition 2D-3D (confirmée par les points lumineux dans les images RHEED sur les figures II.8 (b) et (d)) est observée après désorption des éléments VI amorphes à 220°C pour des épaisseurs critiques  $h_c^{SK} = 3,5$  MC pour CdTe/ZnTe et 2,2 MC pour CdSe/ZnSe. La diminution attendue de  $\Delta \gamma$  peut s'expliquer de la façon suivante : sous excès de Te (Se), la reconstruction de surface du CdTe (CdSe) correspond à un taux de recouvrement en Te (Se) égal à 1 [II.31], alors que pour la surface en excès de Cd, ce taux vaut 0.5 [II.32] (ils seront discutés en détails au Chap. IV). Les surfaces en excès de Te ou Se sont considérées comme étant plus ioniques et ayant des énergies de surfaces  $\gamma$  plus importantes. Ainsi, le cout en énergie  $\Delta \gamma$  sera abaissé favorisant la transition SK. Ces interprétations seront confirmées par le biais des calculs ab initio des différentes énergies de surfaces.

### II.1.2.3. Un électron et un trou dans la boîte quantique

La situation physique la plus simple dans une boîte quantique est celle d'une paire électron-trou (exciton) piégée par le puits de potentiel et se relaxant vers les niveaux de la boîte en échangeant l'énergie excédentaire avec des phonons du réseau ou par recombinaison Auger avec des électrons de la matrice environnante. On obtient finalement une paire électron-trou au sein de la boîte quantique qui, est photo-créeée par absorption résonnante d'un photon, qui peuple directement l'état fondamental de la boîte et se recombine en émettant un photon après un temps caractéristique de la transition.

Les systèmes II-VI ont suscité beaucoup d'attention en raison de leurs excitons robustes, observables à températures élevées [II.33].

L'électron comme le trou sont principalement confinés spatialement par le potentiel de la boîte quantique, mais sont soumis également à une interaction de Coulomb mutuelle attractive.

L'électron de conduction est, comme le serait un électron libre, une particule de spin  $\pm 1/2$ , tandis que l'état fondamental de valence ("le trou" laissé dans la bande de valence par l'excitation de l'électron vers la bande de conduction) est une particule de moment cinétique total  $\pm 3/2$ . C'est ce moment que l'on nomme, abusivement le spin du trou. L'absorption d'un photon polarisé circulairement  $\sigma+$  crée un

exciton  $|+1\rangle$  formé d'un électron de spin  $-1/2$  et un trou de spin  $+3/2$ , tandis qu'une excitation  $\sigma^-$  crée un exciton  $|-1\rangle$  correspondant à un trou  $-3/2$  et un électron  $+1/2$  : c'est ce que l'on appelle le pompage optique orienté. Ce mécanisme transfère le moment cinétique du photon à l'exciton photo-créé.

Les états formés par un électron  $+1/2$  et un trou  $+3/2$  (ou  $-1/2, -3/2$ ) sont des excitons noirs. Ils ne sont pas couplés à la lumière puisque leur moment cinétique  $J_z = 2$  ne peut pas être cédé à un photon. En l'absence de relaxation de spin, on s'attend évidemment à ce que l'exciton créé par une excitation  $\sigma^+$  se recombine en émettant lui-même un photon polarisé  $\sigma^+$ , après un délai aléatoire égal en moyenne au temps de vie de la luminescence.

D'autre part, l'information quantique a pour ambition de faire transporter un bit quantique (Qubits) d'information par un objet quantique élémentaire, et requiert un lien entre les qubits stockés et les données quantiques transmises. Cet objet quantique élémentaire serait l'état de polarisation d'un photon et le spin d'un électron. L'état de spin atomique [II.34] est relativement facile à manipuler et stocker mais peut être difficilement transféré sur de longues distances. Confiner les excitons excités par les photons uniques dans une boîte quantique de semiconducteurs [II.35] peut être une bonne interface entre les qubits transmis et stockés.

Le dispositif illustré sur la figure II.9, montre comment les bandes de conduction (C) et de valence (V) dans la boîte quantique peuvent être manipulées pour stocker l'information sur des électrons individuels confinés [II.36]. La boîte quantique unique est introduite dans la région intrinsèque d'une diode. En mode écriture: la boîte est excitée par une lumière circulaire polarisée quasi-résonnante et le dispositif est soumis à un champ électrique pour évacuer les trous (cercles vides) de la boîte quantique. La polarisation de l'impulsion est stockée sur l'état du spin de l'électron confiné (cercles pleins). En mode lecture: le dispositif est soumis à un champ électrique pour faire revenir les trous dans la boîte quantique, la recombinaison radiative a comme conséquence l'émission électroniquement déclenchée d'un photon simple à qui la polarisation est dictée seulement par l'état du spin de l'électron. Le photon émis partagera la même polarisation qu'une première impulsion mais a une énergie différente.

Dans les boîtes quantiques II-VI, des temps de relaxation du spin électronique de l'ordre de la dizaine de  $\mu s$  ont été mesurés en champ nul [II.37]. Cette dynamique lente est alors vraisemblablement déterminée par le comportement des spins nucléaires. Dans ces expériences, la durée de vie du porteur peut devenir le facteur limitant la conservation du spin.

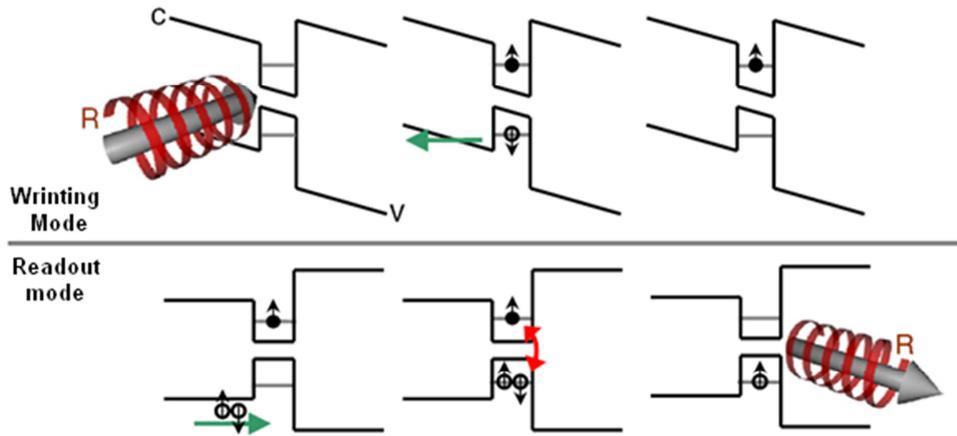


Figure II.9 : Diagramme simple illustrant les modes de lecture et écriture de la polarisation des électrons individuels confinés dans la boîte quantique [II.36].

La dynamique du spin du trou est quant à elle très différente de celle de l'électron. Du fait de la structure de la bande de valence, le temps de relaxation du spin du trou est généralement beaucoup plus court que celui de l'électron. La relaxation énergétique du trou par les phonons peut notamment occasionner une relaxation de spin, à l'inverse des électrons. L'obtention de systèmes présentant des temps de conservation de spin record reste encore à l'heure actuelle l'un des axes majeurs de recherche en électronique de spin. Dans ce but, l'utilisation du spin des porteurs de charge présente donc deux inconvénients majeurs : la durée de vie des porteurs qui n'est pas infinie et leur interaction avec l'environnement (noyaux, phonons) à l'origine des phénomènes de relaxation de spin.

Les boîtes quantiques ont aussi un intérêt dans l'émission de photons uniques. En effet, une boîte quantique possède plusieurs états confinés d'électron et de trou, si bien qu'il est possible d'y piéger plusieurs paires électron-trou, susceptibles de se recombiner en émettant plusieurs photons dans un délai arbitrairement court. Il est donc impératif de développer un protocole expérimental adapté pour éviter de générer des impulsions contenant plusieurs photons. Une des méthodes exploite la forte interaction coulombienne entre les électrons et les trous piégés dans la boîte quantique, le principe est schématisé sur la figure II.10. La boîte quantique isolée est excitée via un pompage impulsif non-résonant ; plusieurs paires électron-trou, photo-crées dans la barrière, sont rapidement capturées par la BQ. On observe alors la recombinaison radiative séquentielle de ces paires ; chaque photon émis a une énergie spécifique  $X_n$ , qui dépend du nombre  $n$  de paires électron-trou présentes dans la BQ. Il suffit de réaliser un filtrage spectral du dernier photon émis par la boîte quantique pour ne conserver ainsi que le dernier photon émis dans la cascade de recombinaisons radiatives de multi-excitons après une impulsion excitatrice [II.38].

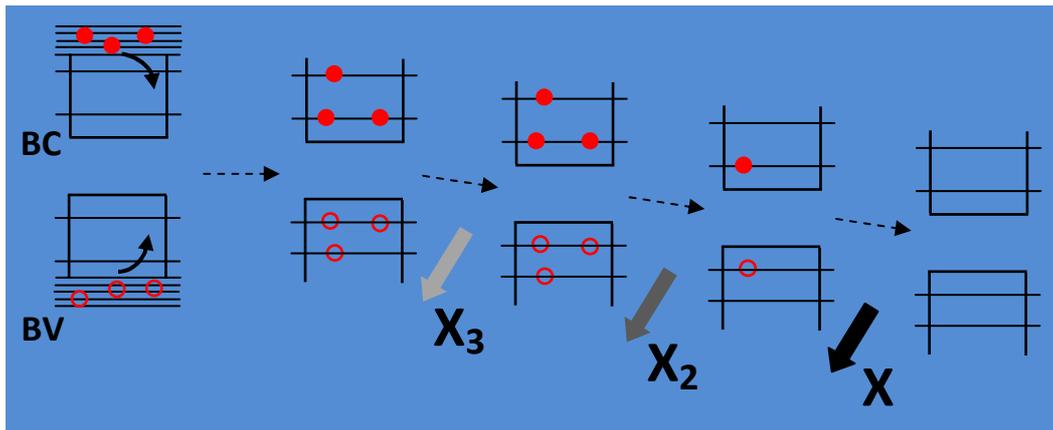


Figure II.10 : Principe de fonctionnement d'une source de photons uniques.

#### II.1.2.4. Ajout d'impuretés dans les boîtes quantiques : vers l'étude d'un atome de Mn unique

Il existe donc des limites à la manipulation du spin des porteurs confinés dans une boîte quantique. A la différence de ce que proposent Loss et Di Vincenzo [II.39], pour lesquels l'information quantique est contenue dans les spins des porteurs confinés dans la boîte, de nouveaux systèmes composés de boîtes quantiques dopées avec des impuretés magnétiques, pourraient être développés, où l'information sera contenue dans les spins de ces impuretés. L'un des premiers avantages attendus est que le temps de vie du spin d'une impureté magnétique devrait être plus long que celui d'un porteur dans la boîte. Il en serait de même pour les temps de relaxation.

##### II.1.2.4.a) Boîtes contenant beaucoup d'atomes de Mn

Les premières études faites sur les boîtes quantiques semi-magnétiques CdTe/ZnTe ont débuté par les boîtes contenant plusieurs ions magnétiques Mn, ce qui fut l'inconvénient majeur pour ce genre de boîtes [II.40, II.41]. Dans ce type de systèmes, un exciton localisé interagit avec de nombreux ions magnétiques présents dans ou autour des boîtes. Ceci induit un élargissement des niveaux, normalement discrets des boîtes quantiques, et donc gêne énormément lorsqu'il s'agira de faire des études intéressantes de spectroscopie optique.

La solution à cela était la réalisation de boîtes quantiques ne contenant qu'une seule et unique impureté magnétique. C'est un peu le système ultime pour l'étude de l'interaction porteurs-impuretés.

Dans un semi-conducteur magnétique dilué, le fort couplage qui existe entre les porteurs du semi-conducteur et les électrons localisés de l'atome magnétique (interaction d'échange *sp-d*) donnent lieu à des effets magnéto-optiques souvent qualifiés de "géants". Dans une boîte quantique, cette interaction d'échange implique un porteur individuel ou une paire électron-trou individuelle. Si la boîte contient une forte concentration d'atomes magnétiques, la paire électron-trou interagit avec un grand nombre de spins orientés aléatoirement (environnement paramagnétique) et l'effet résultant de l'interaction s'annule.

Par contre, il est plus difficile d'agir (par des moyens optiques ou électriques) sur un atome isolé que sur une boîte quantique. L'insertion d'un atome magnétique unique au sein d'une boîte quantique, couplé aux porteurs confinés, pourrait donc être une solution avantageuse pour détecter et contrôler l'état du spin de l'impureté magnétique.

#### **II.1.2.4.b) Union de Mn unique en interaction avec un exciton**

Dans le cas d'une boîte contenant un seul atome de Mn, il n'y a plus d'effet moyen qui annule l'énergie d'échange. On peut alors accéder directement aux états de spin d'un atome individuel en interaction avec une seule paire électron-trou ou un porteur individuel. Ces boîtes contenant un seul atome magnétique ont été réalisées par MBE [II.42, II.43]. Plusieurs méthodes existent pour tenter d'incorporer un minimum d'ions magnétiques dans les boîtes quantiques, jusqu'à la limite d'un seul ion par boîte. La majorité d'entre elles utilisent les effets de diffusion et de ségrégation des ions de Mn, partant des couches barrières de DMS ZnMnTe [II.44], ou d'une fine couche composée de DMS déposée soit directement avant la couche de la boîte CdTe [II.45, II.46], ou alors séparée des boîtes par 10 monocouches de spacer de ZnTe [II.42, II.43]. Dans d'autres travaux, les ions magnétiques sont introduits directement dans les boîtes [II.47 - II.50]. Récemment, une barrière de  $4\mu\text{m}$  d'épaisseur du semiconducteur magnétique MnTe a été déposée avant la couche de boîtes CdTe [II.51].

#### **II.1.2.5. Détection optique d'une boîte avec un atome de Mn unique**

La méthode utilisée pour détecter la présence d'un atome unique de Mn dans une boîte quantique est la spectroscopie optique. D'autre part, l'énergie de luminescence d'une boîte quantique dépend énormément du confinement des porteurs et de la forme et de la taille de la boîte. Malgré les progrès réalisés dans les techniques de croissance d'hétérostructures II-VI, il subsiste une dispersion de taille et de forme importante. Ainsi, l'étude de la luminescence d'un ensemble de boîtes n'est pas la méthode idéale pour accéder aux propriétés intrinsèques d'une boîte quantique (à fortiori lorsqu'on tente de coupler cette boîte à un atome de manganèse unique), car les spectres observés ne sont qu'une moyenne de la luminescence des sites optiquement actifs de l'échantillon.

Pour s'affranchir de cet effet d'ensemble et parvenir à sonder une boîte quantique unique, ce qui apporte indéniablement plus d'informations physique, le montage de micro-photoluminescence ou micro-spectroscopie est utilisé [II.52]. Cette technique, désormais relativement commune, consiste à isoler l'émission d'une boîte quantique individuelle en combinant une sélection spatiale et une sélection spectrale. La sélection spatiale permet de n'exciter qu'un nombre restreint de boîtes quantiques en réalisant un masque opaque (fig. II.3). Les boîtes quantiques dopées avec des atomes de Mn uniques peuvent donc être sondées en utilisant des expériences de microspectroscopie. Grosso modo, ce ne serait pas l'atome de Mn qui serait détecté à l'intérieur de la boîte quantique mais plus rigoureusement l'interaction entre une seule paire électron-trou injectée optiquement et un atome magnétique individuel.

Dans une boîte non-magnétique, la recombinaison d'une paire électron-trou (un exciton) produit une seule raie d'émission (fig. II.11 (a)). Pour les boîtes contenant un atome magnétique, les différents états de spin des porteurs confinés interagissent avec le spin de l'atome magnétique, on obtiendra donc une structure composée de six raies observées en champs magnétique nul (fig. II.11 (b)) [II.52].

En effet, comme l'atome de Mn a un spin  $S=5/2$ , il existe six  $(2S+1)$  projections différentes possibles de son spin, sur l'axe de quantification :  $S_z = \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$ . L'interaction avec l'exciton lève cette dégénérescence, même si le champ magnétique est nul. Si cette interaction est suffisamment intense, le spectre de photoluminescence de l'exciton présente 6 raies bien résolues spectralement. Mais en réalité, il y a donc 12 états radiatifs, 2 fois dégénérés à champ nul. Cependant, 6 d'entre eux ont seulement une très faible partie radiative et donc ne sont quasiment pas visibles, c'est pourquoi seules 6 raies sont visibles expérimentalement [II.52]. A chaque orientation correspond une énergie du photon émis, et donc une raie d'émission dans le spectre de luminescence. L'émission d'un photon d'énergie permet donc de détecter chaque état de spin de l'atome de manganèse. Comme l'état de spin de l'ion Mn fluctue durant les mesures optiques, les six raies sont observées simultanément dans le temps moyen du spectre de photoluminescence [II.52].

Ceci confirme la présence d'un seul ion de manganèse qui est en interaction avec l'exciton [II.52, II.53]. Les règles de sélection des transitions optiques permettent aussi d'accéder au spin des porteurs confinés.

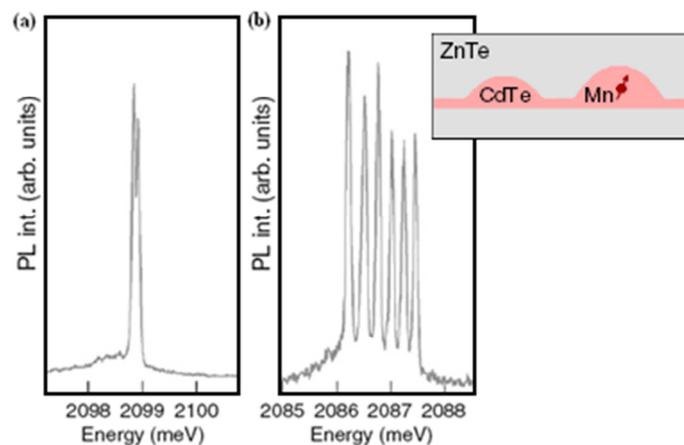


Figure II.11: Photoluminescence obtenue à basse température d'une boîte quantique individuelle CdTe/ZnTe, (a) vide et (b) contenant un seul atome magnétique de Mn [II.52].

En appliquant un champ magnétique, le changement d'aimantation de l'atome de Mn peut aussi être détecté optiquement [II.52, II.54]. La figure II.12 montre l'évolution du spectre d'émission d'une boîte quantique magnétique avec l'application d'un champ magnétique de 0T à 11T. Les spectres de photoluminescence à 0T et 11T dans les polarisations circulaires  $\sigma+$  et  $\sigma-$  sont présentés sur la figure II.12 (a). Si ce champ est appliqué suivant l'axe de croissance, la dégénérescence de la structure est

levée, tel que chaque raie d'émission se divise en deux raies polarisées circulairement, l'une partant à basse énergie ( $\sigma^-$ ) et l'autre à haute énergie ( $\sigma^+$ ). Il s'agit uniquement du dédoublement Zeeman des excitons.

Il n'y a donc aucune signature du dédoublement Zeeman du spin de l'atome Mn, car le spin de l'atome magnétique est conservé pendant la transition optique (les électrons  $d$  du Mn ne sont pas affectés par la transition dipolaire) et l'énergie Zeeman de l'atome magnétique n'apparaît pas directement dans les transitions optiques ; seules apparaissent l'énergie d'interaction avec l'exciton et l'énergie Zeeman de l'exciton. La structure fine observée en champ nul (6 raies d'émission) est donc conservée sous champ magnétique dans chacune des polarisations circulaires.

En revanche, l'intensité relative des six raies d'émission observées dans chacune des polarisations circulaires dépend fortement du champ magnétique appliqué. L'intensité d'émission, qui est également répartie sur les six raies en champ nul, se concentre progressivement lorsque le champ magnétique augmente (apparaît en jaune) sur la raie haute énergie dans la polarisation  $\sigma^-$  et sur la raie basse énergie dans la polarisation  $\sigma^+$  (fig. II.12(b)).

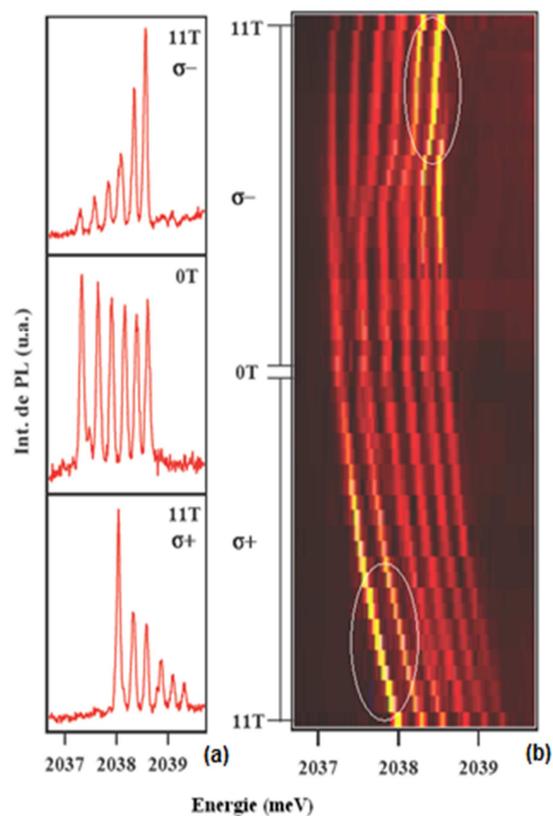


Figure II.12 : Evolution du spectre d'émission d'une boîte quantique magnétique avec l'application d'un champ magnétique.

### II.1.2.6. Orientation optique d'un atome Mn unique dans une boîte quantique

Le contrôle de l'interaction entre les porteurs à spins polarisés et les atomes magnétiques demeure l'intérêt fondamental pour la compréhension du mécanisme d'orientation du spin, qui peut mener au développement des dispositifs dans lesquels l'état du spin des atomes magnétiques est contrôlé par l'injection de porteurs à spin polarisés [II.55], et non par un champ magnétique externe comme c'est le cas dans les mémoires magnétiques conventionnelles. Grâce à leur long temps de cohérence, les atomes magnétiques dans les DMS présentent une bonne alternative pour le stockage de l'information. Le stockage de l'information sur un atome magnétique unique est la limite ultime de la miniaturisation de ces mémoires magnétiques. L'écriture optique de l'information sur l'état de spin de l'ion Mn se fait en utilisant l'orientation optique de son spin par interaction d'échange avec les spins polarisés des excitons créés dans la boîte quantique. Ceci peut se faire, soit par une excitation quasi-résonnante directe de la boîte avec une lumière circulaire polarisée à champs magnétique nul [II.15, II.56, II.57, II.58], ou plus récemment [II.59, II.60], soit par le transfert des spins conservés des excitons entre deux boîtes couplées dont l'une contiendrait l'atome de Mn seul [II.16, II.61].

Dans tous ces procédés, les porteurs injectés agissent sur l'ion Mn à travers l'interaction d'échange. Par la suite, des phénomènes de relaxation surgissent et tendent à anti-aligner et orienter le spin de Mn [II.62], cette orientation apparaît comme une distribution non-uniforme des intensités entre les six lignes d'excitation de photoluminescence [II.61].

La lecture optique de l'état de spin [II.52] et les études de la dynamique de ces états de spin [II.63] ont révélé l'importante influence des porteurs photo-créés sur la relaxation du spin de Mn. Il est connu depuis des années qu'en l'absence de porteurs et sous l'effet d'un champ magnétique, les systèmes fortement dilués en Mn présentent un temps de relaxation de spin de l'ordre de quelques millisecondes [II.64]. Cependant, la dynamique de ces ensembles peut être plus rapide à champ magnétique nul. Plus encore, il a été montré récemment, grâce à la suppression du mécanisme de relaxation rapide du spin de Mn [II.65], en appliquant un champ magnétique de 1 Tesla que le temps de stockage de l'information sur le spin de Mn augmente fortement et peut ainsi atteindre plusieurs centaines de microsecondes dans le noir.

## II.2. Bibliographie

[II.1] R. Dingle, W. Wiegmann, et C.H. Henry, Phys. Rev. Lett., **33**, 827 (1974).

[II.2] M. I. Dyakonov, dans "*Spin physics in semiconductors*", Springer, Berlin (2008).

[II.3] M. Bayer et al. Phys. Rev. Lett., **86** (2001) 3168.

[II.4] M. Pelton, et al. Phys. Rev. Lett., **89** (2002) 233602.

[II.5] C. Santori, et al., Nature, **419** (2002) 594

[II.6] F. Tinjod, « *Mécanismes de formation des boîtes quantiques semiconductrices, application aux nanostructures II-VI et études de leurs propriétés optiques* », thèse de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I (2003)

- [II.7] L. Besombes, « *Spectroscopie optique de boîtes quantiques uniques de semiconducteurs II-VI* » thèse de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I (2001)
- [II.8] O. Gywat, H. J. Krenner, J. Berezovsky, dans "*Spins in Optically Active Quantum Dots: Concepts and Methods*", Wiley (2009).
- [II.9] J. Cibert and D. Scalbert, dans "*Spin Physics in Semiconductors*", édité par M. I. Dyakonov, Springer, Berlin, (2008), p. 389.
- [II.10] H. Boukari, "*Puits quantiques de (Cd,Mn)Te et contrôle de la densité d'un gaz de trous 2D : spectroscopie et propriétés magnétiques*", thèse de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I (2003)
- [II.11] P. Kossacki, H. Boukari, M. Bertolini, D. Ferrand, J. Cibert, S. Tatarenko, J. A. Gaj, B. Deveaud, V. Ciulin, et M. Potemski Phys. Rev. B **70** (2004) 195337.
- [II.12] H. Boukari, F. Perez, D. Ferrand, P. Kossacki, B. Jusserand, et J. Cibert, Physical Review B **73** (2006) 115320.
- [II.13] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgoignon, S. Tatarenko, and G. Fishman, Phys. Rev. B **63** (2001) 085201.
- [II.14] H. Boukari, P. Kossacki, M. Bertolini, D. Ferrand, J. Cibert, S. Tatarenko, A. Wasiela, J.A. Gaj, and T. Dietl, Phys. Rev. Lett., **88** (2002) 207204.
- [II.15] C. Le Gall, L. Besombes, H. Boukari, R. Kolodka, J. Cibert, and H. Mariette, Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 127402.
- [II.16] M. Goryca, T. Kazimierczuk, M. Nawrocki, A. Golnik, J. A. Gaj, P. Kossacki, P. Wojnar, and G. Karczewski, Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 087401.
- [II.17] Alexander V. Khaetskii et Yuli V. Nazarov, Phys. Rev. B **61** (2000) 12639.
- [II.18] I.N. Stranski, L. Krastanov, Ber. Akad.Wiss.Wien, Math.-Naturwiss.Kl., Abt. II b **146** (1938) 797.
- [II.19] F. Heinrichsdorff, A. Krost, M. Grundmann, D. Bimberg, F. Bertram, J. Christen, A. Kosogov, P. Werner, J. Crys. Grow. **170** (1997) 568.
- [II.20] E.-T. Kim, Z. Chen, A. Madhukar, Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 3341.
- [II.21] L. Goldstein, F. Glas, J.Y. Marzin, M.N. Charasse, G. Le Roux, Appl. Phys. Lett. **47** (1985) 1099.
- [II.22] J.-Y. Marzin, J.-M. Gérard, A. Izrael, D. Barrier, G. Bastard, Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 716.
- [II.23] G. Karczewski, S. Mackowski, M. Kutrowski, T. Wojtowicz, J. Kossut, Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 3011.
- [II.24] D. Schikora, S. Schwedhelm, D.J. As, K. Lischka, D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, M. Strassburg, A. Hoffmann, D. Bimberg, Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 418.
- [II.25] F. Tinjod, B. Gilles, S. Moehl, K. Kheng, et H. Mariette, Applied. Physics. Letters **82** (2003) 4340.
- [II.26] I.C. ROBIN, thèse intitulée : "Croissance et Contrôle de L'émission Spontanée de Boîtes Quantiques Semiconductrices CdSe/ZnSe Placées en Microcavités Optiques" U.J.F., Grenoble (2005).

- [II.27] H. Boukari, P. Wojnar, C. Bougerol, L. Besombes, E. Bellet-Amalric, "*Vertical stacking of CdTe/ZnTe quantum dots formed by a fast tellurium induced process*", AIP Conference Proceeding . **1399** (2011) 215.
- [II.28] dans partie I: "*CdTe and related compounds; physics, defects, hetero- and nano-structures, crystal growth, surfaces and applications*" du livre "Cdte and related compounds ; Physics, defects, hetero- and nano-structures, crystal growth, surface and applications" édité par R. Triboulet et P. Siffert p.113, Elsevier (2010).
- [II.29] F. Tinjod, I.-C. Robin, R. André, K. Kheng, H. Mariette, Journal of Alloys Compounds **371** (2004) 63.
- [II.30] H. Mariette, Comptes Rendus Physique, **6** (2005) 23.
- [II.31] D. Martrou, J. Eymery, and N. Magnea : "*Equilibrium Shape of Steps and Islands on Polar II-VI Semiconductors Surfaces*". Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 2366.
- [II.32] S. Tatarenko, F. Bassani, J. C. Klein, K. Saminadayar, J. Cibert, and V. H. Etgens, J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 140 (1994).
- [II.33] C. Couteau, S. Moehl, F. Tinjod, J.M. Gérard, K. Kheng, H. Mariette, J.A. Gaj, R. Romestain, J.P. Poizat, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 6251 (2004).
- [II.34] C. Monroe, D. M. Meekhov, B.E. King, W.M. Itano et D.J. Wineland, Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 4714.
- [II.35] "*Single quantum dots, fundamentals, applications, and new concepts*", édité par P. Michler, Springer, Berlin (2003).
- [II.36] R.J. Young, S.J. Dewhurst, R.M. Stevenson, P. Atkinson, A.J. Bennett, M.B. Ward, K. Cooper, D.A. Ritchie et A.J. Shields, New J. Phys. **9** (2007) 365.
- [II. 37] I. A. Akimov, D. H. Feng, et F. Henneberger, Phy.Rev.Lett. **97** (2006) 056602.
- [II.38] J. M. Gérard, B. gayral, J. Lightwave Technology 17 (1999) 2089.
- [II.39] D. Loss et D.P. DiVincenzo, Phys. Rev. A **57** (1998) 120.
- [II.40] S. Marckowski et al., Appl. Phys. Lett. **87**, 72502 (2005).
- [II.41] G. Bacher et al., Phys. Stat. Solidi B **243**, 3905 (2006).
- [II.42] L. Maingault, L. Besombes, Y. Leger, H. Mariette, and C. Bougerol, Phys. Status Solidi C **3**, 3992 (2006).
- [II.43] I.C. Robin, R. André, H. Mariette, S. Tatarenko, Le Si Dang, J.M. Gérard, E. Bellet-Amalric, Physica E 26 (2005) 119–123
- [II.44] G. Bacher, A. A. Maksimov, H. Schömig, V. D. Kulakovskii, M. K. Welsch, A. Forchel, P. S. Dorozhkin, A. V. Chernenko, S. Lee, M. Dobrowolska, et J. K. Furdyna, Phys. Rev. Lett. **89**, 127201 (2002).
- [II.45] S. Mackowski, S. Lee, J. K. Furdyna, M. Dobrowolska, G. Prechtl, W. Heiss, J. Kossut, and G. Karczewski, Phys. Status Solidi B **229**, 469 (2002).

- [II.46] L. V. Titova, J. K. Furdyna, M. Dobrowolska, S. Lee, T. Topuria, P. Moeck, and N. D. Browning, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1237 (2002).
- [II.47] A. Hundt, J. Puls, and F. Henneberger, *Phys. Rev. B* **69**, 121309 (R) (2004).
- [II.48] S. Kuroda, Y. Terai, K. Takita, T. Takamasu, G. Kido, N. Hasegawa, T. Kuroda, and F. Minami, *J. Cryst. Growth* **214-215**, 140 (2000).
- [II.49] A. A. Maksimov, G. Bacher, A. McDonald, V. D. Kulakovskii, A. Forchel, C. R. Becker, G. Landwehr, and L. W. Molenkamp, *Phys. Rev. B* **62**, R7767 (2000).
- [II.50] P. Wojnar, J. Suffczynski, K. Kowalik, A. Golnik, G. Karczewski, and J. Kossut, *Phys. Rev. B* **75**, 155301 (2007).
- [II.51] P. Wojnar, J. Suffczyński, A. Golnik, A. Ebbens, U. Woggon, G. Karczewski, and J. Kossut, *Phys. Rev. B* **80**, 195321 (2009).
- [II.52] Besombes, Y. Léger, L. Maingault, D. Ferrand, H. Mariette, and J. Cibert, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 207403 (2004).
- [II.53] J. Fernandez-Rossier, *Phys. Rev. B* **73**, 045301 (2006).
- [II.54] Y. Léger, L. Besombes, L. Maingault, D. Ferrand, and H. Mariette, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 047403 (2005).
- [II.55] D.E. Reiter, T. Kuhn and V.M. Axt, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 177403 (2009).
- [II.56] L. Besombes, C. Le Gall, H. Boukari, R. Kolodka, D. Ferrand, J. Cibert, and H. Mariette, *Solid State Commun.* **149**, 1472 (2009).
- [II.57] C. Le Gall, R. S. Kolodka, C. L. Cao, H. Boukari, H. Mariette, J. Fernández-Rossier, and L. Besombes, *Phys. Rev. B* **81**(2010) 245315.
- [II.58] C. Le Gall, R. Kolodka, L. Besombes, H. Boukari, J. Cibert, D. Ferrand, et H. Mariette, *Phys. Status Solidi C* **7**, (2010) 1651.
- [II.59] C. Le Gall, A. Brunetti, H. Boukari, et L. Besombes, *Physical Review B* **85** (2012) 195312.
- [II.60] S. Jamet, H. Boukari, et L. Besombes, *Physical Review B* **87** (2013) 245306.
- [II.61] M. Goryca et al., *Physica E* **42**, 2690 (2010).
- [II.62] A.O. Govorov et al., *Phys. Rev. B* **71** 035338 (2005).
- [II.63] L. Besombes, Y. Léger, J. Bernos, H. Boukari, H. Mariette, J. P. Poizat, T. Clement, J. Fernandez-Rossier, R. Aguado, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 125324.
- [II.64] T. Dietl et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 474 (1995).
- [II.65] M. Goryca et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 046408 (2009).

*CHAPITRE*

*III*

**Les méthodes atomistiques pour les matériaux : Les  
fondements de la théorie de la fonctionnelle  
de la densité (DFT)**

Les deux dernières décennies ont été témoin des progrès fulgurants réalisés dans le développement des méthodes de calculs ab initio des propriétés des matériaux et la simulation de leurs processus. L'origine de ce développement a été étendu par la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), qui englobe la complexité insurmontable des interactions électron-électron dans les systèmes à plusieurs-électrons dans un potentiel effectif à un-électron qui est une fonctionnelle uniquement de la densité des électrons [III.1 – III.4].

La DFT fournit une méthodologie de la mécanique quantique alternative à la méthode Hartree-Fock (HF). Le principal intérêt de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus (grosses molécules, solides) avec une grande précision comparativement à la méthode HF qui requiert un effort numérique considérable pour la prise en compte des corrélations électroniques. La DFT présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme. L'introduction du terme d'échange et de corrélation a permis d'atteindre une bonne exactitude dans les calculs des énergies de formation, paramètres de maille et aussi des énergies de surface comme ça a été discuté par Perdew et ses collègues [III.5, III.6].

D'autre part, le développement de pseudopotentiels et de bases appropriées au traitement des solides a constitué une avancée considérable sur le plan de l'application de ce modèle théorique à l'étude des matériaux.

### III.1. L'équation à plusieurs corps

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger exacte ("équation à plusieurs corps") qui pourra être simplifiée grâce à diverses approximations pour qu'elle puisse être enfin résolue.

Considérons donc un système matériel constitué par  $N$  électrons positionnés en  $r_i$ , et  $M$  noyaux atomiques positionnés en  $R_I$ . En mécanique quantique non-relativiste, toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger dite dépendante du temps :

$$\hat{\mathcal{H}}\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t) \quad (\text{III. 1})$$

où  $\mathcal{H}$  est l'Hamiltonien du système à plusieurs corps.

La fonction d'onde  $\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)$  dépend aussi des degrés de liberté des spins électroniques, mais ceci n'a pas été introduit par mesure de simplification.

Dans le cas des processus stationnaires, on peut ramener donc cette équation à un problème aux valeurs propres et l'équation indépendante du temps sera :

$$(\hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n})\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = E\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \quad (\text{III. 2})$$

où  $E$  est l'énergie du système et les termes  $\hat{T}_n$ ,  $\hat{T}_e$ ,  $\hat{V}_{n-e}$ ,  $\hat{V}_{e-e}$  et  $\hat{V}_{n-n}$  représentent :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{m_n} : \quad \text{l'énergie cinétique des noyaux de masse } m_n$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} : \quad \text{l'énergie cinétique des } M \text{ électrons de masse } m_e$$

$$\hat{V}_{n-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \quad \text{l'interaction coulombienne attractive noyau – électron}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \quad \text{l'interaction coulombienne répulsive électron – électron}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \quad \text{l'interaction coulombienne répulsive noyau – noyau}$$

Pour un système possédant  $M$  atomes et  $N$  électrons, la résolution exacte de l'équation de Schrödinger serait celle d'un système de  $(M+N)$  particules en interaction. Cette résolution n'est possible que pour l'atome d'hydrogène. Pour l'ensemble des autres systèmes, des approches alternatives sont nécessaires, moyennant des approximations dont la qualité des calculs en dépendra.

### III.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation offre la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel et s'appuie sur la différence de masse importante entre ces deux types de particules [III.7]. En plus, puisque le mouvement qui caractérise les noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons du système, la relaxation électronique est instantanée par rapport aux mouvements nucléaires. Ceci offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques de telle sorte qu'on puisse envisager la séparation des variables électroniques et nucléaires.

La fonction d'onde totale du système peut, dans ce cas, être décrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux,  $\Phi(\vec{R})$ , et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons et ne dépendra que de façon paramétrique des positions ioniques,  $\psi_R(\vec{r})$  :

$$\psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R})\psi_R(\vec{r}) \quad (\text{III. 3})$$

où  $\vec{R} = \{\vec{R}_i\}$  et  $\vec{r} = \{\vec{r}_i\}$  englobent respectivement toutes les coordonnées des noyaux et des électrons respectivement contenus dans le système.

Dans cette approximation, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à calculer les énergies électroniques pour des positions nucléaires fixées : les noyaux sont privés en quelque sorte de leur statut dynamique et sont réduits à une charge positive qui est devenue "externe" au nuage électronique. Le problème à  $(M+N)$  corps a été simplifié dans la mesure où les seules particules à considérer sont désormais les  $N$  électrons chargés négativement et se déplaçant dans le potentiel maintenant externe des noyaux. Dans le cadre de cette approximation, on peut alors considérer que les électrons peuvent être traités de façon adiabatique. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couplés ( $i \neq j$ )

*non-adiabatiques* (interactions électrons-phonons) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique  $\psi_e(\vec{r})$ . Ainsi le nouvel Hamiltonien issu de l'approximation de Born-Oppenheimer sera :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \left( + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} = Cste \right) \quad (\text{III.4})$$

Le terme d'énergie cinétique nucléaire, indépendant des électrons, s'annule ( $\hat{T}_n = 0$ ). La corrélation dans l'énergie potentielle attractive électron-noyau est éliminée et le terme d'énergie potentielle de répulsion noyau-noyau devient une constante évaluée simplement pour une géométrie déterminée. Les parties non constantes de l'Hamiltonien issues de l'approximation de Born-Oppenheimer, sont ainsi l'énergie cinétique du gaz d'électrons, l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel désormais externe des noyaux. L'Hamiltonien n'est de ce fait constitué que par des contributions de type électronique (mono-électronique :  $\hat{T}_e$ ,  $\hat{V}_{n-e}$  et biélectronique :  $\hat{V}_{e-e}$ ). En dehors du nombre d'électrons propres au système, ces parties peuvent être considérées comme étant universelles. Dans la majeure partie des systèmes, cette approximation correspond à une simplification raisonnable étant donné que les termes négligés sont de l'ordre du rapport entre la masse électronique effective et la masse ionique  $m_e/M_n$ , et sont par conséquent inférieurs à  $10^{-4}$ . Cet ordre de grandeur est plus faible que les erreurs commises généralement à partir des autres approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger.

Par ailleurs, il convient à noter toutefois que cette approximation n'est valable que dans le cadre des processus adiabatiques (processus chimiques dans lesquels le système n'effectue aucune transition d'un état électronique à un autre). Cette approximation doit également être utilisée avec discernement lorsque les phénomènes physico-chimiques étudiés sont basés sur une relation étroite entre la mobilité des noyaux et les effets électroniques, tels que la conduction polaronique ou la supraconductivité.

Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer permette de réduire de façon significative le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger, le problème du système à plusieurs corps persiste. En effet, la nouvelle fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découpée en contributions à une seule particule en raison de leurs interactions mutuelles. Le problème reste assez complexe et ne peut être résolu même en utilisant des moyens de calculs performants, ce qui requiert donc de recourir à d'autres approximations.

### III.1.2. Approximation de Hartree

La résolution de l'équation de Schrödinger avec l'Hamiltonien (III.4), nécessite une autre approximation qui consiste à considérer l'ensemble des interactions entre les électrons comme étant une interaction d'un électron avec un champ moyen (self consistant) créé par tous les autres électrons du solide [III.8]. La fonction d'onde de ce système sera alors réduite à un produit de fonctions d'ondes mono-électroniques  $\varphi_i(r_i)$  :

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) \dots \varphi_N(r_N) \quad (\text{III.5})$$

L'équation de Schrödinger serait la somme d'un Hamiltonien mono-électronique :

$$H_i\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (\text{III.6})$$

Avec :

$$H_i = -\frac{1}{2}\Delta_{r_i} + V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2}\sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (\text{III.7})$$

où  $V_{ext}$  est le potentiel d'interaction noyaux-électron.

### III.1.3. Approximation de Hartree-Fock

Compte tenu de l'approximation de Hartree et du principe d'exclusion de Pauli interdisant à deux électrons de même spin d'occuper un même état quantique, la fonction d'onde de l'ensemble des fermions devrait être antisymétrique [III.9] :

$$\Psi(\dots, r_i, \dots, r_j, \dots) = -\Psi(\dots, r_j, \dots, r_i, \dots) \quad (\text{III.8})$$

Cette fonction d'onde antisymétrique s'exprime sous la forme d'un déterminant de Slater

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots & \varphi_1(r_N) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \dots & \varphi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_N(r_1) & \varphi_N(r_N) & \dots & \varphi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{III.9})$$

L'énergie de l'état fondamental du solide serait donnée par sa valeur moyenne :

$$E = \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(r_i) \left[ -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + V_{ext}(r_i) \right] \varphi_i(r_i) dr_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \int \frac{\varphi_i^*(r_i)\varphi_i(r_i)\varphi_j^*(r_j)\varphi_j(r_j)}{|r_i - r_j|} dr_i dr_j - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \int \frac{\varphi_i^*(r_i)\varphi_i(r_j)\varphi_j^*(r_i)\varphi_j(r_j)}{|r_i - r_j|} dr_i dr_j \quad (\text{III.10})$$

où les deux derniers termes de cette équation représentent l'énergie de Hartree-Fock  $E_{HF}$  :

$$E_{HF} = E_H + E_x \quad (\text{III.11})$$

Le premier terme de l'équation (III.11) représente l'énergie de Hartree  $E_H$  résultant de l'interaction électron-électron, et le second terme  $E_x$  tient compte de l'échange entre les électrons du système.

L'approche de Hartree-Fock donne de bons résultats quand il s'agit de traiter de petits systèmes à savoir les molécules, elle est très utilisée par les chimistes pour déterminer l'énergie de l'état fondamental. Par ailleurs, elle ne donne pas une bonne description pour les grands systèmes car elle néglige les corrélations entre les électrons [III.10, III.11].

Il est donc nécessaire de définir un autre cadre théorique qui tient compte non seulement de l'échange mais également de la corrélation entre les électrons. Le recours à la densité électronique comme variable essentielle, permettra d'avoir une meilleure perception pour la résolution de cette équation.

### III.2. L'approche de Thomas Fermi (TF)

Thomas [III.12] et Fermi [III.13] ont proposé une approche pour la résolution de l'Hamiltonien mono-électronique basé non pas sur les fonctions d'ondes mais sur la densité électronique  $\rho(r)$ . Les électrons étant considérés comme non corrélés, leur énergie cinétique peut être déduite à partir de l'approximation locale des électrons libres :

$$T_0[n] = \int t[\rho(r)]dr \quad (III.12)$$

où  $t[\rho(r)]$  représente la densité d'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interactions de densité  $n(r)$ , variant suffisamment lentement dans l'espace, de sorte qu'un électron en position  $r$  voit un milieu homogène de densité  $\rho(r)$ . On peut alors écrire:

$$t[\rho] = 2 \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{|\vec{k}| < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} dk \quad (III.13)$$

Et la densité totale du système à l'intérieur de la sphère de Fermi de rayon  $k_F$  est :

$$\rho = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (III.14)$$

Ceci nous amène à

$$T_0[\rho] = C_k \int [\rho(r)]^{5/3} dr \quad (III.15)$$

Avec la constante :

$$C_k = \frac{3\hbar^2(3\pi)^{2/3}}{10m} \quad (III.16)$$

L'énergie de l'état fondamental, solution de l'Hamiltonien de Hartree (III.7), en sommant sur tous les électrons du système, serait alors donnée par:

$$E^{TFH} = C_k \int d^3r [\rho(r)]^{5/3} + \int dr' \frac{\rho(r)}{|r-r'|} + \int d^3r V_{ext}(r)\rho(r) + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (III.17)$$

Même si cette méthode a été largement utilisée par le passé pour déterminer l'état fondamental des systèmes à  $N$  électrons [III.14], elle présente l'inconvénient de la densité de charge infinie au niveau du noyau, et ne décroît pas exponentiellement loin du noyau de l'atome mais en  $r^{-6}$  et donc ne donne pas de bons résultats pour l'estimation de l'énergie de liaison pour les molécules et les solides [III.15, III.16]. D'où la nécessité d'introduire une nouvelle approche afin de corriger le modèle de TF, mais en

se basant toujours sur la densité électronique, pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ceci a été rendu possible grâce à la théorie de la fonctionnelle de densité.

### III.3. Théorie de la Fonctionnelle de densité (DFT)

La notion de densité était utilisée depuis longtemps mais de manière heuristique par les métallurgistes. Ils réalisaient toutefois que l'énergie de liaison entre les atomes d'un mélange de plusieurs types de métaux différents était profondément influencée par les changements des répartitions électroniques qui s'y produisent. C'est pour cela que cette notion devint importante. Il se posa ensuite une question tout aussi importante, qui aujourd'hui semble naturelle, que ce soit pour les alliages ou les grosses molécules, les électrons qui interagissent entre eux et se déplacent dans n'importe quel champ externe vont-ils se stabiliser dans un état fondamental ? Car une fois dans cet état, ils représenteront une certaine distribution de densité qui changera avec le potentiel externe, la densité changera elle aussi. Pour chaque potentiel, on obtient ainsi une distribution particulière de la densité électronique. La question qui se pose alors, est de savoir si à l'inverse, connaissant la distribution électronique, peut-on déterminer le potentiel qui lui est associé ? En fait, une réponse à ces deux questions affirma l'équivalence de ces deux notions ; il y'a une correspondance entre la densité de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons et le potentiel externe. La distribution de la densité détermine le potentiel de manière unique, et elle détermine aussi toute la dynamique du système, pas seulement celle de l'état fondamental : la théorie de la fonctionnelle de densité permet de reconstituer le mouvement de tous les états excités possibles. En effet, Les électrons de valence sont des fermions, ils sont délocalisés dans tout le solide, et interagissent par l'interaction coulombienne. Contrairement à la méthode de Hartree-Fock, où le potentiel effectif traduit l'interaction d'un électron avec l'ensemble des particules, la théorie de la fonctionnelle de la densité traite l'ensemble des électrons du système. Ce n'est que vers les années 60, qu'un cadre théorique exact appelé théorie de la fonctionnelle de la densité [III.17] a pu être formulé par Hohenberg et Kohn (1964) [III.18] ensuite par Kohn et Lu Sham (1965) [III.19].

#### III.3.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Dans le formalisme de la DFT, l'utilisation de la densité de charge comme fonction principale permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique dans un langage de type champ moyen classique (Hartree), qui conduit néanmoins à la détermination des propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre donné d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux fixes. La DFT consiste en la réduction du problème à  $N$  corps à un seul corps avec un potentiel effectif tenant compte de toutes les interactions existantes. Elle fournit aussi les bases théoriques pour le calcul des structures de bande des solides cristallins essentiellement. L'idée de base derrière cette théorie est que l'énergie, solution de l'Hamiltonien, peut être déterminée si la densité du système est connue en tout point. Elle apporte plus de rigueur par rapport à la théorie de Thomas-

Fermi, car elle prend en considération l'échange et la corrélation entre les électrons d'un système donné.

La Théorie de la fonctionnelle de densité est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn:

### - Premier théorème

*L'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :*

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III. 18})$$

Ainsi, à la différence de la méthode de Hatre-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde, l'énergie totale du système à l'état fondamental est définie dans le formalisme de la DFT comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental.

### - Deuxième théorème

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche de Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde ( $\frac{\partial E[\Psi]}{\partial \Psi} = 0$ ) mais appliqué à une fonctionnelle de la densité électronique :  $\frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \Big|_{\rho_0(r)} = 0$ , où  $\rho_0(r)$  est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème peut être énoncé de la façon suivante :

*Pour un potentiel  $\hat{V}_{ext}$  et un nombre d'électrons  $N$  donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité électronique  $\rho(r)$  correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(r)$ .*

Comme l'Hamiltonien  $H$  des  $N$  électrons est écrit comme suit,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^N \hat{V}_{ext}(r) \quad (\text{III. 19})$$

Ils ont écrit aussi cette énergie comme la somme d'une fonctionnelle universelle de la densité  $F[\rho(r)]$ , et de l'énergie électrostatique des électrons dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  :

$$E_0 \leq E[\rho(r)] = \underbrace{\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle}_{F[\rho(r)]} \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (\text{III. 20})$$

$$E_0[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (\text{III. 21})$$

où  $F_{HF}[\rho(r)]$  est une fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes (interaction électron-électron) à l'énergie. La minimisation de cette fonctionnelle avec la condition que le nombre total de particules  $N$  soit conservé :  $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$  fournit directement l'énergie totale du système et la densité de charge de l'état fondamental, à partir desquelles toutes les autres propriétés physique peuvent être extraites. Malheureusement, la fonctionnelle universelle  $F_{HF}[\rho(r)]$  n'est pas connue en pratique, raison pour laquelle Kohn et Sham ont eu l'idée d'introduire un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le problème interactif original en un autre non interactif.

### III.3.2. Les équations de Kohn et Sham

L'idée de Walter Kohn et Sham est de ramener le système de  $N_e$  électrons interagissant à un système fictif de  $N_e$  électrons indépendants (non interactifs) de même densité électronique. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle pour ce système fictif sont connues. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde  $\Psi(r)$  à  $N_e$  électrons à un problème à  $N_e$  fonctions d'ondes mono-électroniques  $\phi_i(r)$  appelées états de Kohn-Sham. On note  $T_{ind}[\rho(r)]$  l'énergie cinétique du système de  $N_e$  électrons indépendants et  $V_{ind}[\rho(r)]$  l'énergie potentielle classique qui est le terme de Hartree :

$$E_{ind}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (III. 22)$$

L'énergie du système devient donc :

$$E[\rho(r)] = T_{ind}[\rho(r)] + V_{ind}[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \quad (III. 23)$$

Avec  $E_{XC}[\rho(r)]$  la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons.

Ce terme contient tous les effets «multiélectroniques». On a :

$$E_{XC}[\rho(r)] = T[\rho(r)] - T_{ind}[\rho(r)] - V_{ee}[\rho(r)] - V_{ind}[\rho(r)] \quad (III. 24)$$

En définissant cette nouvelle fonctionnelle, l'idée de Kohn et Sham est d'extraire le maximum d'information sur les termes cinétique et potentiel, de ramener tout ce qu'il y a d'inconnu dans une seule contribution que l'on pourra approximer et ainsi minimiser l'erreur sur l'énergie totale. En minimisant l'équation (III.23) on obtient l'équation d'Euler :

$$\int \left( \frac{\delta T_{ind}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho_e(r')dr'}{|r-r'|} + V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right) \delta \rho(r) dr = 0 \quad (III. 25)$$

Avec un nombre de particules constant, on a  $\int \delta \rho(r) dr = 0$ , le terme entre parenthèses de l'équation (III.25) est donc constant. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de Kohn-Sham :

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{XC}(\rho(r)) \quad (III. 26)$$

Avec le potentiel de Hartree :

$$V_{Hartree}(r) = \int \frac{\rho(r')dr'}{|r-r'|} \quad (III. 27)$$

et le potentiel d'échange et de corrélation défini par :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (III. 28)$$

avec (III.25) et (III.26), vient la seconde équation de Kohn-Sham qui représente le système des  $N_e$  équations de Schrödinger mono-électroniques qui permet de trouver les  $N_e$  états Kohn-Sham  $\phi_i(r)$ .

Ainsi, la résolution de cette équation conduit à la détermination de l'état fondamental:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (III. 29)$$

Cette équation peut être vue comme une équation de Schrödinger à une seule particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif de l'équation (III.26). La fonction d'onde d'un tel système peut se mettre sous la forme du produit de  $N$  fonctions individuelles. Ces dernières permettent de déterminer la densité électronique en tout point de l'espace qui représente la troisième équation de Kohn-Sham :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{III. 30})$$

Ces trois équations indépendantes, doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver les énergies minimales de l'état fondamental (fig. III.1). Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces trois équations.

L'élaboration des équations de Kohn-Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité demeurant inconnue au sein de ce formalisme correspond à l'interaction entre les électrons, c'est le terme d'échange et de corrélation  $E_{XC}[\rho(r)]$ .

Celui-ci est aussi composé de deux termes. D'une part le terme d'échange  $E_X[\rho(r)]$  (appelé aussi terme de Fock), signifie l'échange de l'électron entre deux états et provient de l'antisymétrie de la fonction d'onde, dû à l'impossibilité pour deux électrons de même spin d'être localisés au même endroit de l'espace, donc de se superposer.

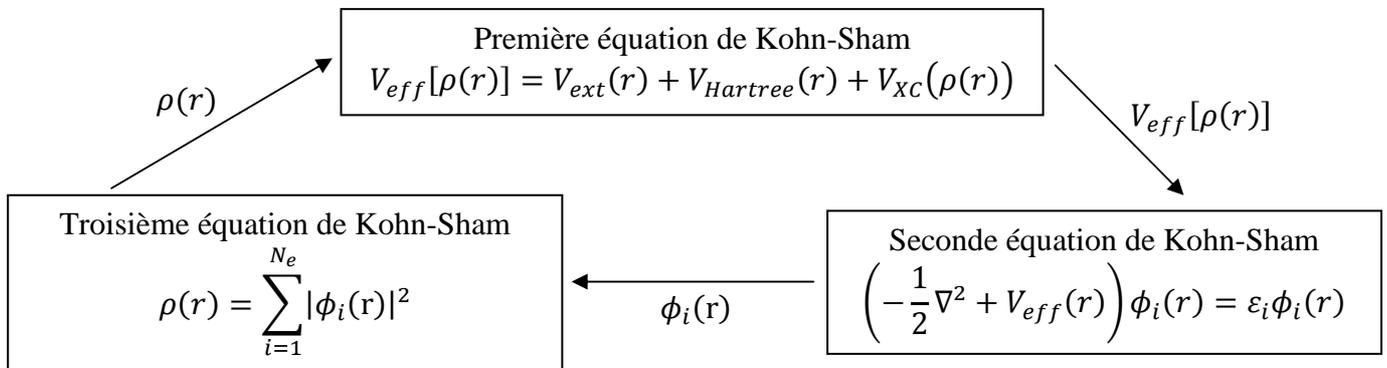


Figure III.1: Interdépendance des équations de Kohn-Sham

C'est le principe d'exclusion de Pauli. Ceci se traduit par l'apparition d'un trou d'échange autour de chaque électron diminuant l'énergie Coulombienne (interaction répulsive entre deux électrons) entre les  $N_e$  électrons et stabilisant ainsi la structure.

D'autre part, par rapport à  $E_C[\rho(r)]$ , il existe une corrélation entre les positions spatiales des électrons de spin opposé en raison de l'interaction coulombienne répulsive. C'est la corrélation de Coulomb, qui n'est pas pleinement prise en compte dans l'approximation de Hartree-Fock (fonction d'onde antisymétrique approximée à un seul déterminant de Slater ; l'électron ne voit que le champ moyen

généralisé par les autres électrons et pas la répulsion dépendant des positions instantanées). La différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie calculée dans l'approximation de Hartree-Fock est appelée énergie de corrélation  $E_C$  [III.20]. L'énergie d'échange et de corrélation peut être écrite comme :

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad (\text{III.31})$$

#### III.4. Approximation pour le terme d'échange et de corrélation (XC)

L'élaboration des équations de Kohn-Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité demeurant inconnue au sein de ce formalisme correspond à la fonctionnelle d'échange-corrélation. Historiquement, la première approximation proposée est celle de la densité locale (LDA : local density approximation), qui considère le système électronique comme un gaz d'électrons localement uniforme. D'autres approximations ont été élaborées dans le but d'améliorer le traitement de l'échange et de corrélation proposé par la LDA. Elles constituent des tentatives de prise en compte de la non-homogénéité et du caractère non-local de la distribution électronique.

##### III.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans cette approximation [III.21], l'énergie d'échange et de corrélation due à une densité particulière  $\rho(r)$ , peut être trouvée en divisant le système en plusieurs petits volumes infinitésimaux de densités constantes. Chaque volume va contribuer à l'énergie d'échange et de corrélation totale par une quantité égale à l'énergie d'échange et de corrélation d'un volume identique rempli d'un gaz uniforme d'électrons ayant la même densité.

Ainsi, la densité est supposée varier lentement, c.-à-d. que l'énergie d'échange et de corrélation d'un système électronique est construite en supposant que cette énergie d'un électron au point  $r$ , dans un gaz d'électrons,  $\varepsilon_{XC}(r)$ , est égale à l'énergie d'échange et de corrélation d'un électron dans un gaz d'électrons uniforme  $\varepsilon_{XC}^{unif}$  ayant la même densité qu'un gaz d'électrons non uniforme dans une position  $r$ ,

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{XC}^{unif}[\rho(r)]\rho(r)dr \quad (\text{III.32})$$

La LDA doit son succès dans les années 80 à la précision de la paramétrisation de l'énergie  $\varepsilon_{XC}^{unif}$  calculée par Vosko et *al.* [III.22] puis par Perdew et *al.* [III.23], en utilisant les valeurs de l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons uniforme obtenues par Ceperley et Adler avec les calculs de Monte Carlo [III.24]. Cette approximation a prouvé son efficacité pour les systèmes où la densité varie lentement. Elle donne aussi de bons résultats pour les systèmes qui présentent une très forte inhomogénéité des électrons tels que les surfaces et les molécules [III.25, III.26]. Cependant, il est bien connu qu'elle surestime l'énergie de liaison et sous-estime le gap. Raison pour laquelle d'autres approximations ont été introduites, et une des plus importantes est l'approximation des gradients généralisés GGA (pour Generalized Gradient Approximation).

En rentrant un peu plus dans les détails, on s'aperçoit que pour les atomes, la LDA sous-estime d'environ 10% le terme d'échange et surestime d'à peu près 100% le terme de corrélation. Cette erreur de 100% a été attribuée au fait que, contrairement au gaz uniforme où il intervient pour moitié, le terme de corrélation dans les systèmes finis est beaucoup plus faible pour les électrons de même spin que pour des électrons de spin opposé [III.27]. Par conséquent, en retranchant ce terme, il est possible de diminuer notablement l'erreur sur la corrélation. En pratique, celle-ci diminue d'un ordre de grandeur [III.28].

### III.4.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

La LDA a donné des résultats très fiables dans plusieurs cas, mais son seul point faible reste qu'elle sous-estime les gaps d'énergie dans les matériaux semi-conducteurs. Ces écarts proviennent du modèle du gaz d'électrons uniforme, car elle n'est correcte que dans la limite d'une distribution de densité variant infiniment lentement. A la différence de la LDA, ici l'énergie d'échange et de corrélation n'est plus seulement une fonction locale de la densité électronique mais dépend aussi de l'amplitude du gradient de cette même densité.

$$E_{XC}^{GGA} = \int \epsilon_{XC}^{unif}[\rho(r), \Delta\rho(r)]\rho(r)dr \quad (\text{III. 33})$$

Plusieurs formes de cette approximation semi-locale ont été développées par: *Perdew et Wang* GGA-PW [III.29], *Perdew-Burke-Ernzerhof* GGA-PBE [III.30] et la *Meta-GGA* [III.31]. La différence entre celles-ci réside dans le choix des dérivées de l'énergie XC par rapport aux gradients de densité d'ordre supérieur à un, ainsi qu'aux détails de la paramétrisation. Ces fonctionnelles apportent une certaine amélioration par rapport à la LDA, de la précision dans le calcul du paramètre de maille (avec une légère surestimation) et une meilleure estimation de l'énergie de liaison. Cependant, la valeur du gap d'énergie pour les semi-conducteurs reste considérablement sous-estimée par les méthodes GGA classiques. L'introduction de nouvelles fonctionnelles, en l'occurrence celle *Engel-Vosko* (EV-GGA) [III.32 – III.34] ont permis d'améliorer le calcul du gap.

### III.4.3 Les fonctionnels hybrides

Les fonctionnelles hybrides prennent en compte la partie exacte de l'échange, l'une des premières est celle de A. D. Becke [III.35, III.36] :

$$E_{xc}^{hyb} = \alpha(E_x - E_x^{GGA}) + E_{xc}^{GGA} \quad (\text{III. 34})$$

où  $\alpha$  est un paramètre ajustable et  $E_x$  est l'énergie exacte de l'échange.

Une large famille de fonctionnelles non locales ont été proposées par la suite, afin d'améliorer la précision sur l'estimation de l'énergie d'échange et de corrélation. Les meilleures fonctionnelles sont celles qui présentent un très faible écart par rapport aux résultats expérimentaux pour les atomes, les molécules et les solides. Cependant, il faudrait également prendre en considération le fait que les conditions générales des méthodes expérimentales sont différentes de celles de la DFT qui reste

limitée à  $T = 0 \text{ K}$ . Les fonctionnelles hybrides sont plus rigoureuses chimie moléculaire et surtout pour les molécules car elles réduisent notablement les énergies d'atomisation [III.37, III.38] comparées aux fonctionnelles classiques LDA et GGA, mais en revanche, leurs applications en physique du solide reste avant-gardiste.

### III.5. Cycles auto-cohérents

Les grandes étapes d'un calcul DFT sont représentées dans la figure III.2. On commence avec les positions initiales  $R_A^{J=0}$  et la nature des noyaux atomiques  $Z_A$  dans le système étudié. Il faut dans un premier temps créer une densité électronique initiale  $\rho_e^I$ .

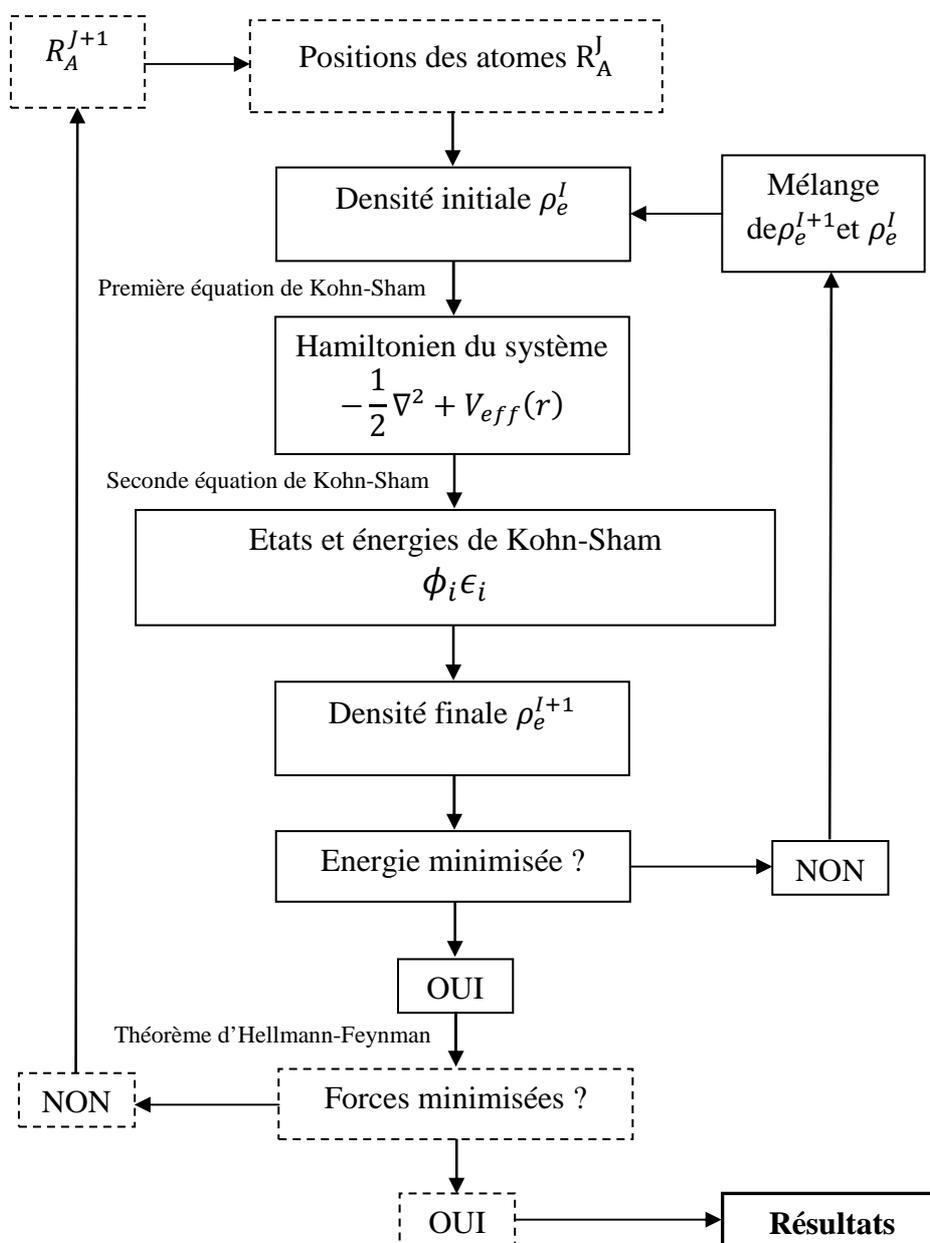


Figure III.2 : Cycles auto-cohérents électroniques (en trait plein) et de la relaxation de la structure (trait pointillé) d'un calcul DFT.

Cette première densité est construite par sommation des densités électroniques atomiques (densité électronique autour d'un atome seul). A partir de cette densité on peut construire le potentiel effectif  $V_{eff}[\rho_e^I]$ . La partie Hartree de ce potentiel s'obtient soit par calcul direct de la fonctionnelle (III.27), soit par résolution de l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_{Hartree} = 4\pi\rho_e^I \quad (III.35)$$

La partie échange et corrélation dépend de l'approximation choisie (LDA, GGA,...) et la partie interaction électrons-noyaux est connue. On peut alors écrire le potentiel effectif  $V_{eff}[\rho_e^I]$  et donc l'hamiltonien du système via la première équation de Kohn-Sham (III.26).

On accède aux énergies  $\varepsilon_i$  et états propres  $\Phi_i$  de Kohn-Sham via la résolution des  $N_e$  équations de Schrödinger "mono-électroniques" ou la deuxième équation de Kohn-Sham (III.29).

Avec ces fonctions d'ondes on peut construire une nouvelle densité électronique  $\rho^{I+1}$  et la somme de leur module au carré sur l'ensemble des états occupés (troisième équation de Kohn-Sham) et ainsi calculer l'énergie totale associée. Le critère de convergence porte souvent sur l'énergie totale  $E[\rho]$ . Lorsque le critère est atteint, le calcul s'arrête, sinon la densité  $\rho^{I+1}$  est mélangée à  $\rho^I$  (pour éviter des instabilités numériques) pour être réintroduite dans le cycle de convergence.

La résolution des trois équations de Kohn-Sham se poursuivra jusqu'à l'obtention d'une densité auto-cohérente. A la fin de ce cycle électronique, on peut calculer les forces que subissent les ions (dues aux électrons et aux autres ions), via le théorème d'Hellmann-Feynman:

$$F_A = -\frac{\partial E}{\partial R_A} \quad (III.36)$$

Si les forces sur les atomes sont négligeables, le calcul est terminé, sinon de nouvelles positions des atomes  $R_A^{J+1}$  sont recalculées à partir des forces (III.36) pour être réinjectées au début du calcul et le cycle électronique recommence. Une fois que les positions des atomes sont relaxées (le critère de convergence pour cette optimisation de géométrie est soit sur les forces soit sur l'énergie totale) le calcul est terminé. Alors on a accès à de nombreuses grandeurs physiques telles que la densité électronique, l'énergie totale, la structure de bandes (via les énergies Kohn-Sham  $\varepsilon_i(k)$ ), les fonctions d'ondes, la structure relaxée etc...

Les codes de calcul diffèrent dans le choix de la méthode ab initio et dans les techniques employées.

### III.6. Implémentation de la DFT dans l'étude des propriétés des matériaux

Le calcul moderne basé sur la DFT est déterminé par différents choix de techniques :

- (i) Le choix de la base des fonctions d'onde à utiliser afin de transformer la résolution de l'équation différentielle de Kohn-Sham en un problème linéaire aux valeurs propres. Essentiellement le choix s'effectue entre deux types de bases : Les bases localisées et les bases délocalisées. Certaines méthodes sont exclusives et n'utilisent que l'une ou l'autre, essentiellement les fonctions gaussiennes, orbitales atomiques, orbitales de type Slater dans le premier cas et les bases

systématiques (ondes planes, ondelettes,...) dans le second cas. D'autres mélangent les deux bases (localisées et délocalisées), la première décrivant le cœur et la seconde la région interstitielle : ce sont des méthodes de type "Linear Muffin-Tin Orbitals" (LMTO) et "Linear Augmented Plane-wave" (LAPW) [III.39, III.41] ou bien "Projector Augmented Wave" (PAW) [III.42].

- (ii) Le traitement du potentiel est très étroitement lié au choix de la base. Le Pseudopotentiel pour les ondes planes (PW) ou potentiel total pour la base d'ondes planes augmentées (APW) [III.43].
- (iii) L'énergie cinétique peut être traitée de façon *non-relativiste* dans le cas des éléments légers. Une formulation *relativiste* de l'énergie cinétique est plus adaptée pour des systèmes contenant des éléments lourds.
- (iv) Le choix du traitement de l'échange-corrélation est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel et de la base choisie [III.44].

Nous décrivons par la suite la méthode principalement utilisée : l'approche ondes planes–pseudopotentiels.

### III.6.1. Pourquoi les ondes planes ?

La base d'ondes planes, délocalisée, est la plus couramment utilisée en physique du solide. Elle a en effet prouvé à plusieurs reprises son efficacité et sa facilité d'utilisation [III.45]. Les avantages les plus régulièrement mis en évidence pour une base de PW sont de plusieurs ordres :

- **Ondes de Bloch** : le premier provient de la signification physique de la base de PW. En effet selon le théorème de Bloch [III.46], la périodicité des fonctions d'ondes du système est déterminée par la périodicité du réseau cristallin. Les fonctions d'onde de Bloch peuvent s'écrire comme le produit d'une onde plane de vecteur d'onde  $k$  (vecteur de la première zone de Brillouin) et d'une fonction radiale  $F$  ayant la périodicité du système. Cette fonction  $F$  se décompose en séries de Fourier, ce qui permet d'écrire :

$$\phi_k^n(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} F(\vec{r}) = \sqrt{\frac{1}{\Omega}} \sum_{\vec{G}} c_n(k, G) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad n = 1, \dots, N_e \quad (\text{III. 37})$$

où les vecteurs  $\vec{G}$  sont les vecteurs du réseau réciproque,  $n$  l'indice de bande et  $\Omega$  le volume du système.

Au niveau numérique, la périodicité du système réel est prise en compte par l'utilisation conjointe d'une cellule unité de simulation (super-cellule) et des conditions aux bords périodiques (PBC).

- **Transformée de Fourier** : Le second provient de la facilité d'utilisation d'une base de PW. En effet, si les fonctions d'ondes sont développées sur une base de PW, il est alors possible de passer facilement de l'espace réel vers l'espace réciproque (et vice versa) en utilisant les transformées de Fourier rapides tridimensionnelles. L'utilité d'une telle procédure (changement d'espace) peut provenir par exemple de la possibilité de transformer une interaction à longue portée dans un espace, donc difficile à calculer, en une interaction à courte portée dans l'autre espace.

Si on définit la transformée de Fourier de la densité électronique (Eq. III.30) comme suit :

$$\rho(G) = \frac{1}{\Omega} \int e^{-iG \cdot r} \rho(r) dr \quad (\text{III. 38})$$

Etant donné que le potentiel électrostatique est par définition un potentiel à longue portée dans l'espace réel, il devient à courte portée dans l'espace réciproque et peut donc être facilement intégré.

On peut ainsi réécrire le potentiel et l'énergie d'Hartree de la manière suivante:

$$E_H = \frac{\Omega}{2} \sum_G \frac{4\pi}{G^2} |\rho(G)|^2 \text{ et } V_H(r) = \sum_G \frac{4\pi}{G^2} \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (\text{III. 39})$$

L'énergie cinétique s'exprime elle aussi dans l'espace réciproque,

$$E_K = \sum_{nk} f_{nk} \left\langle \Psi_{nk} \left| -\frac{\Delta}{2} \right| \Psi_{nk} \right\rangle = \sum_{nk} f_{nk} \sum_G \frac{(k+G)^2}{2} |c_{nk}(G)|^2 \quad (\text{III. 40})$$

- **Base variationnelle :** Le troisième avantage provient de la simplicité avec laquelle la base de PW, utilisée numériquement, peut être contrôlée. En effet, dans les codes de calcul, le développement (III.37) doit être tronqué et seul un certain nombre de PW est pris en compte. Cependant, cette méthode (qui consiste à écrire la fonction d'onde comme un développement tronqué) est variationnelle puisqu'il est possible d'augmenter sûrement et régulièrement la précision du calcul en ajoutant des PW et donc de s'approcher de la solution numérique exacte dans un espace à dimension finie. Le nombre d'ondes planes considéré, déterminant la précision du calcul, peut être défini par l'intermédiaire de l'énergie cinétique d'un électron exprimée dans l'espace réciproque. Seules les PW associées à une énergie cinétique inférieure à une énergie appelée de coupure "cutoff"  $E_{cut}$  définie par :

$$\frac{\hbar^2 |\vec{k} + \vec{G}|^2}{2m_e} < E_{cut} \quad (\text{III. 41})$$

La précision du calcul dépend de la valeur de cette énergie de coupure. Une base décomposée sur un très grand nombre de vecteurs d'ondes (de grandes  $E_{cut}$ ) fournit de meilleurs résultats, mais en revanche, le calcul devient coûteux en temps et en capacité.

Le nombre des ondes planes  $N_{pw}$  peut être obtenu à partir du nombre de vecteurs  $G$  et  $k$ . Il est donc défini en pratique par le biais de l'énergie de coupure comme suit :

$$N_{pw} \approx N_k \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (\text{III. 42})$$

où  $N_k$  est nombre des points  $k$  l'aide de lequel la cellule est échantillonnée.

- **Quadrillage régulier :** Enfin, le quatrième avantage des PW provient de la très bonne description de l'espace qui est réalisée. En effet, les PW quadrillent entièrement le système étudié, qu'il y ait du vide ou pas, alors qu'une base d'orbitale localisée est attachée à l'atome. De plus, contrairement aux bases localisées, il n'est pas nécessaire de prendre en compte, lors de calculs de dynamique moléculaire ou d'optimisation de géométrie, certaines forces supplémentaires appelées "de Pulay" [III.47].

Nous venons de détailler certains avantages qui apparaissent dans un code de calcul lorsqu'une fonction d'onde est développée sur une base d'ondes planes. Cette dernière, telle qu'elle est décrite dans l'équation (III.37), caractérise l'état d'indice de bande  $n$  et de vecteur de Bloch  $k$ . La densité totale  $\rho(r)$  s'obtient par l'intégration du module carré de cette quantité sur tous les vecteurs d'onde de la première zone de Brillouin.

Cependant, il faudra discrétiser le problème pour pouvoir réaliser numériquement l'intégration sur les points  $k$ . On notera que plus la supercellule utilisée est grande plus la zone de Brillouin est petite, donc plus la discrétisation pourra être limitée. Cette opération de discrétisation s'appelle le maillage au point  $k$  de la zone de Brillouin. Il existe plusieurs méthodes ; la plus simple et par conséquent la plus courante est celle proposée par Monkhorst et Pack [III.48]. Elle est constituée d'un maillage uniforme  $n \times n \times n$  dans les trois directions de l'espace de la zone de Brillouin, donc  $n^3$  points  $k$  dont certains pourront être équivalents suivant la symétrie de la supercellule adoptée. D'autre part, la convergence en fonction de la densité du maillage de la zone de Brillouin doit être systématiquement testée.

### III.6.2. Les pseudopotentiels

Le problème qui se pose est que les calculs deviennent de plus en plus coûteux au fur et à mesure que la taille des atomes et des systèmes augmente, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons, et d'autre part, du caractère localisé de certaines orbitales, comme par exemple les orbitales  $d$ . Le fait que les orbitales de Kohn-Sham doivent être orthogonales entre elles, induisent une augmentation de l'énergie cinétique maximale, c'est-à-dire du nombre d'ondes planes (Eq. (III.42)), avec le nombre d'électrons. Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds vont nécessiter des moyens de calcul extrêmement puissants.

Or, dans la majorité des cas, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Les électrons du cœur ne sont quasiment affectés par les changements d'environnement et demeurent inchangés par rapport à la situation de l'atome isolé. Cette considération permet de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé [III.49]. Ainsi, tous les systèmes peuvent-ils être traités sur un pied d'égalité, quel que soit le nombre d'électrons des espèces en présence.

Afin de tenir compte des interactions qui ont perdu leur caractère explicite, le potentiel effectif dans les équations de Kohn-Sham doit être remplacé, pour chaque espèce, par un *pseudopotentiel* [III.50]. Celui-ci inclut :

- L'interaction du noyau avec les électrons de cœur ;
- le potentiel de Hartree provenant des électrons de cœur ;
- une composante d'échange et de corrélation due à l'interaction entre les électrons de cœur et de valence ;
- la prise en compte partielle, au besoin, des effets relativistes.

La méthode des pseudopotentiels consiste ainsi à ne traiter que les électrons de valence, qui se déplacent alors dans un potentiel externe effectif produit par ces cœurs ioniques inertes appelés pseudopotentiel. Ce dernier tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potentiel sur les électrons de valence sans inclure explicitement dans le calcul les électrons de cœur. Ce pseudopotentiel doit être transférable, c'est-à-dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudopotentiel dans des environnements chimiques différents.

Les fonctions d'onde, relativement oscillantes dans la région de cœur (fig. III.3), résultant de la contrainte d'orthogonalité avec les états de cœur (principe d'exclusion de Pauli), sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde  $\phi_{ps}$  qui sont dépourvues de nœuds dans la région du cœur. Autour de l'atome, à l'extérieur d'une sphère de rayon  $r_c$ , l'égalité  $\phi_{ps}(r) = \phi_v(r)$  est imposée. Ces pseudo-fonctions d'onde sont plus lisses ou « douces » par rapport aux vraies fonctions d'ondes et elles peuvent de ce fait être représentées correctement en utilisant un nombre de vecteurs  $\vec{k}$  très inférieur à celui qui serait nécessaire dans le traitement des vraies fonctions d'ondes.

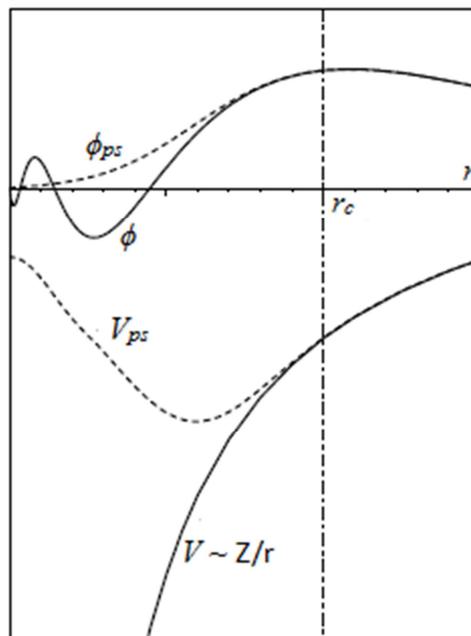


Figure III.3 : Représentation schématique du pseudopotentiel  $V_{ps}$  et de la pseudo-fonction d'onde  $\phi_{ps}$  comparée au véritable potentiel  $V$  et fonction d'onde  $\phi$ . Les valeurs sont données en fonction du rayon  $r$  à partir du noyau [III.51].

Le potentiel subit un traitement similaire ; la singularité en  $-1/r$  autour de l'atome est éliminée et la forme du pseudopotentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [III.52]. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne, écrantée par les électrons de cœur, des électrons de valence avec les noyaux, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et le

phénomène d'échange-corrélation. Elle est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudopotentiel [III.51, III.53].

Le rayon  $r_c$  délimite la région du cœur. Plus ce rayon ne sera élevé et plus les pseudo-fonctions d'onde et le pseudopotentiel seront lisses. Ils perdront cependant en précision, puisqu'ils risqueront de d'évier des grandeurs dont ils sont issus à des distances intervenant dans la liaison chimique.

La construction d'un pseudopotentiel est guidée par la volonté d'obtenir les mêmes énergies propres pour l'atome qu'avec un calcul incluant tous les électrons. Par ailleurs, le pseudopotentiel ne doit pas diverger au voisinage du noyau, afin de ne pas faire apparaître de termes de fréquence élevée dans l'espace réciproque [III.54]. Hamann, Schlüter et Chiang [III.55], puis Bachelet, Hamann et Schlüter [III.56], ont mis au point, dans ce contexte, une méthode qui garantit une description précise de la densité de charge de valence.

Cette qualité correspond à la conservation de la norme : les pseudo-fonctions d'onde de valence ont une norme unité. Les pseudopotentiels associés ont été appelés pseudopotentiels à norme conservée (*norm-conserving pseudopotentials*).

### III.6.3. Les pseudopotentiels à normes conservée (NCPP)

Dans l'approche des pseudopotentiels à norme conservée, la norme qui est conservée est la charge à l'intérieur du rayon  $r_c$ . En effet, afin d'assurer un potentiel diffuseur équivalent au calcul "tout électrons" (AE) et celle "pseudisée" (PS) :

$$\int_0^{r_c} |\phi_{AE}|^2 dr = \int_0^{r_c} |\phi_{PS}|^2 dr \quad (\text{III. 43})$$

Par la suite on va donner quelques principes de base de la construction des pseudopotentiels à normes conservées :

#### III.6.3.1. Construction

La première étape de la construction d'un pseudopotentiel consiste à déterminer les énergies propres et les états propres d'un atome isolé dans une configuration de référence, habituellement son état fondamental lorsque la charge totale est nulle. Les fonctions d'onde nécessaires pour résoudre l'hamiltonien d'un électron de cet atome isolé contenant  $Z$  électrons sont de types harmoniques sphériques avec une séparation spatiale de la partie radiale et la partie sphérique :

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \phi_{nl}(r) Y_l^m \quad (\text{III. 44})$$

Une symétrie sphérique est ensuite imposée à toutes les grandeurs, réduisant les fonctions d'onde et le potentiel effectif  $V_{eff}$  à leur partie radiale [III.57, III.58], puis les pseudo-fonctions d'onde sont construites, en utilisant la méthode de Hamann [III.59] ou de Troullier et Martin [III.60, III.61]. Le schéma de Hamann, qui est considéré comme minimal, requiert que:

- les pseudo-fonctions d'onde aient les mêmes énergies propres que les fonctions d'onde de valence ;

- leurs dérivées logarithmiques soient égales, pour chaque moment orbital  $l$ , au-delà du rayon de coupure choisit  $r_c^{(l)}$  ;
- les pseudo-fonctions d'ondes ne présentent aucun nœud.

Afin que le pseudopotentiel soit régulier à l'origine, les pseudo-fonctions d'onde doivent être deux fois dérivables et vérifier  $\phi_l^{ps}(r) \sim r^{l+1}$  si  $r \rightarrow 0$  [III.62].

La méthode de Troullier et Martins impose des contraintes supplémentaires. Dans cette dernière, les pseudo-fonctions d'onde, pour chaque moment orbital  $l$ , ont la forme suivante dans la région du cœur :

$$\phi_l^{ps}(r) = r^{l+1} e^{p(r)} \quad (\text{III. 45})$$

Avec

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (\text{III. 46})$$

Les coefficients  $c_n$  sont déterminés à partir de :

- la conservation de la norme ;
- l'égalité des fonctions d'onde de valence et des pseudo-fonctions d'onde, ainsi que de leurs quatre premières dérivées pour  $r = r_c^{(l)}$  ;
- l'annulation de la dérivée première des pseudo-fonctions d'onde pour  $r = 0$ .

Cette approche permet d'obtenir des pseudopotentiels plus lisses pour les électrons  $2p$ ,  $3d$ ,  $4d$  et  $5d$ , ce qui lui confère un avantage pour l'étude des éléments lourds. Dans les autres cas, les deux schémas donnent des performances très similaires [III.62]. Leurs principales différences résident dans le fait que la méthode de Hamann nécessite des rayons de coupure plus petits et que les pseudo-fonctions d'onde y approchent les fonctions d'onde de valence exponentiellement au-delà de  $r_c^{(l)}$ , au contraire de la méthode de Troullier et Martins, dans laquelle l'égalité est stricte pour  $r \geq r_c^{(l)}$ .

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

$$V_l^{ps,scr}(r) = \epsilon_l^{ps} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\phi_l^{ps}(r)} \frac{d^2 \phi_l^{ps}(r)}{dr^2} \quad (\text{III. 47})$$

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

$$V_l^{ps}(r) = V_l^{ps,scr}(r) - V_H[\rho^{ps}(r)] - V_{xc}[\rho^{ps}(r)] \quad (\text{III. 48})$$

où  $\rho^{ps}(r)$  désigne une pseudo-densité électronique construite à partir des pseudo-fonctions d'onde.

Les effets relativistes (couplage spin-orbite, décalage des niveaux dans les éléments lourds, ...) peuvent être pris en compte [III.63, III.64], mais ils ne donnent lieu la plupart du temps qu'à des corrections mineures [III.65] et sont par conséquent rarement considérés.

### III.6.3.2. Séparation de Kleinmann-Bylander

Les pseudopotentiels à norme conservée, construits à partir de l'équation (III.48), ont une forme générale dite *semi-locale*, car bien que les  $V_l^{ps}$  soient locaux en  $r$ , ils dépendent de manière non-locale des variables angulaires, à travers le moment orbital  $l$ . Le pseudopotentiel total peut s'exprimer de la manière suivante [III.66]:

$$V_{pp}(r, r') = \sum_L Y_L^*(r) V_l^{ps}(r) \delta(r - r') Y_L(r') \quad (\text{III. 49})$$

où les fonctions  $Y_L$  sont les harmoniques sphériques, et  $L = (l, m)$  regroupe les nombres quantiques  $l$  et  $m$ .

Or loin de l'atome, les  $V_l^{ps}$  se réduisent au potentiel de Coulomb, en  $-1/r$ , et perdent leur dépendance angulaire, devenant ainsi locaux. Il s'avère dès lors intéressant de séparer le pseudopotentiel en deux contributions :

$$V_{pp}(r, r') = V_{pp}^{loc}(r) + \sum_{L=0}^{L_{max}} Y_L^*(r) \Delta V_l^{ps}(r) \delta(r - r') Y_L(r') \quad (\text{III. 50})$$

où  $\Delta V_l^{ps}(r) = V_l^{ps}(r) - V_{pp}^{loc}(r)$  peut être vu comme une « correction » au pseudopotentiel local dans la région du cœur. Il est alors possible de limiter ces corrections en tronquant la somme à un moment orbital  $l_{max}$  donné (une valeur typique de  $l_{max}$  est 2). Si l'on prend  $V_{pp}^{loc}(r) = V_{l_{max}}^{ps}(r)$ , l'un des termes de la sommation est supprimé, ce qui réduit d'autant le cout du calcul [III.62].

La plupart des pseudopotentiels utilisés aujourd'hui se présentent néanmoins sous une autre forme, proposée par Kleinmann et Bylander [III.67] (KB), qui permet une détermination plus rapide de la partie liée aux termes semi-locaux. Leur démarche est basée sur la séparation totale des termes en  $r$  et en  $r'$ , le terme semi-local étant réécrit de manière pleinement non-locale :

$$V_{pp}^{KB}(r, r') = V_{pp}^{loc} + \sum_L \frac{|\Delta V_l^{ps} \phi_L^{ps}\rangle \langle \phi_L^{ps} \Delta V_l^{ps}|}{\underbrace{\langle \phi_L^{ps} | \Delta V_l^{ps} | \phi_L^{ps} \rangle}_{V_{pp}^{NL}}} \quad (\text{III. 51})$$

Le terme  $V_{pp}^{NL}$  désigne cette partie non-locale, dans laquelle les intégrales de produits de l'équation (III.50) sont remplacées par des produits d'intégrales. Leur nombre passe ainsi d'une évolution proportionnelle à  $N_{pw}^2$  à une augmentation variant comme  $N_{pw}$  [III.67].

Malgré son intérêt pratique, la forme de (KB) des pseudopotentiels présente l'inconvénient de conduire, dans certains cas, à des résultats non-physiques. Lorsque la forme semi-locale est utilisée, les énergies des états propres croient, pour chaque moment orbital  $l$ , avec le nombre de nœuds des fonctions d'onde correspondantes. Or, la forme KB ne permet plus de vérifier cette condition, ce qui peut se traduire par l'apparition d'états présentant des nœuds, dont l'énergie est inférieure à celle de l'état sans nœuds. Une autre possibilité est que, parmi deux états voisins, l'un présente deux nœuds de plus que l'autre. La présence de ces états « fantômes » conduit alors à une modification significative des propriétés physiques calculées [III.68].

Il est néanmoins possible de circonvenir ces problèmes grâce à une généralisation de la forme KB en utilisant, pour la partie non-locale des pseudopotentiels, des projecteurs supplémentaires sur différents états de référence [III.69, III.70]. Une analyse détaillée de la forme KB a même permis la mise en place d'un cadre théorique afin de prévoir et d'éviter ce genre de problème [III.66].

### III.6.3.3. Reformulation de l'énergie et du potentiel effectif

L'utilisation de pseudopotentiels nécessite la modification des expressions analytiques définies dans la partie (§.III.3). Pour des raisons de simplicité, nous supposons ici que le système étudié ne comporte qu'une seule espèce.

Tout d'abord, la partie locale du pseudopotentiel permet de construire, par sommation sur les différents atomes, un premier potentiel ( $R_I$  représente la variable décrivant les noyaux) :

$$V_{ion}^{loc}(r) = \sum_{I=1}^{N_a} V_{pp}^{loc}(|r - R_I|) \quad (III.52)$$

associé au terme d'énergie :

$$E_{ion}^{loc} = \int dr \rho(r) V_{ion}^{loc}(r) \quad (III.53)$$

qui désigne l'interaction noyaux-électrons. La partie non-locale est donnée sous la forme suivante :

$$V_{NL} = \sum_{nm,l} D_{nm}^0 |\beta_n^l\rangle \langle \beta_m^l| \quad (III.54)$$

et donne lieu au terme d'énergie suivant :

$$E_{NL} = \sum_{nm,l} D_{nm}^0 \langle \phi_i | \beta_n^l \rangle \langle \beta_m^l | \phi_i \rangle \quad (III.55)$$

qui pourra, de par sa forme, être regroupé avec le terme d'énergie cinétique. Les coefficients  $D_{nm}^0$  et les fonctions  $\beta_n^l(r) = \beta_n(r - R_I)$  constituent une reformulation plus légère du terme  $V_{pp}^{NL}$  de l'équation (III.51). Nous l'avons choisie afin de rendre plus aisée la compréhension des pseudopotentiels de Vanderbilt, qui sera développé ci-après. Les  $\beta_n^l$  se composent d'une fonction angulaire multipliée par une fonction radiale qui s'annule hors de la région du cœur. Un pseudopotentiel à norme conservée et ainsi entièrement caractérisé par la donnée de  $V_{pp}^{loc}$ , des  $\beta_n$  et des coefficients  $D_{nm}^0$ .

À partir de là, l'énergie totale du système peut être reformulée pour tenir compte de l'utilisation de pseudopotentiels :

$$E_{tot}^{KS} = \underbrace{\sum_i \langle \phi_i | -\frac{\nabla^2}{2} + V_{NL} | \phi_i \rangle}_{T_{ind} + E_{NL}} + E_H + E_{ext} + E_{xc} \quad (III.56)$$

où le terme  $E_{ext}$ , relatif à  $V_{ext}$ , contient maintenant la partie locale à travers  $E_{ion}^{loc}$  :

$$E_{ext} = E_{ion}^{loc} + \sum_{I < J} \frac{Z_I^* Z_J^*}{|R_I - R_J|} \quad (III.57)$$

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

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

$$\underbrace{\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{NL} + \underbrace{V_H(r) + V_{ion}^{loc}(r) + V_{xc}(r)}_{V_{eff}^{pp}} \right]}_{H_{NC}^{KS}} |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle, i = 1, \dots, N_e \quad (\text{III.58})$$

### III.6.4. Les pseudopotentiels ultra-doux de Vanderbilt

#### III.6.4.1. Non-conservation de la norme

Lorsque les orbitales de valence sont fortement localisées dans la région des cœurs ioniques, comme dans le cas des éléments de la première colonne, ou bien les systèmes d'atomes lourds contenant des couches  $d$  et  $f$ , le nombre d'ondes planes nécessaire à la description des électrons peut devenir extrêmement élevé, même si on utilise des pseudopotentiels à norme conservée, puisque dans un tel cas le rayon de coupure  $r_c$  doit rester relativement faible. Un certain nombre de tentatives a eu lieu afin de réduire l'énergie de coupure [III.71 – III.73], sans toutefois permettre la simulation de systèmes étendus.

En se débarrassant de la contrainte de relaxation de la norme, Vanderbilt a construit une nouvelle classe de pseudopotentiels dans lesquels les pseudo-fonctions d'onde peuvent être arbitrairement lisses dans la région du cœur [III.70, III.74]. C'est pourquoi ceux-ci sont qualifiés d'*ultrasoft*.

Au lieu de représenter toute la fonction d'onde de valence par des ondes planes, seulement une petite portion de la fonction d'onde est calculée dans le schéma du pseudopotentiel ultra-doux de Vanderbilt (traits en pointillés dans la fig. III.4). Ce changement a pour effet de réduire fortement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire des orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour les pseudopotentiels à norme conservée.

Néanmoins, ces fonctions d'onde ne permettent pas de retrouver toute la charge du système, et il est nécessaire d'augmenter la densité électronique autour des atomes, afin de récupérer la partie manquante représentée par la différence de la densité de charge entre les fonctions d'onde tous électrons (AE) en trait plein sur la figure III.4 et ultra-soft (US-PP) en trait pointillé.

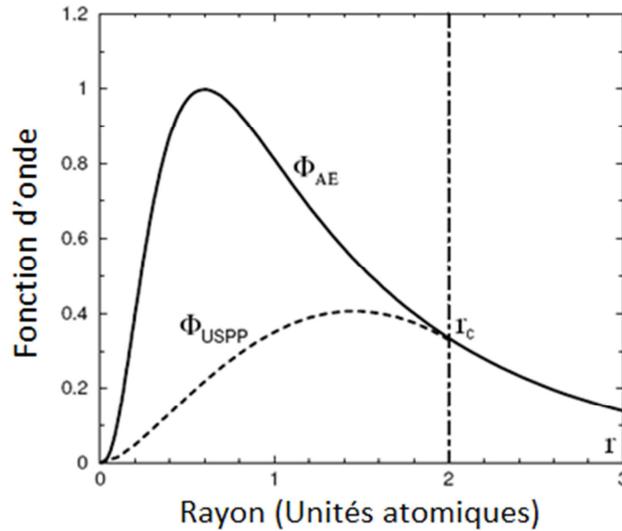


Figure III.4 : Illustration de la fonction d'onde de valence très localisée à l'intérieur de la région du cœur (trait plein) et la fonction d'onde modifiée par le schéma du pseudopotentiel ultra-doux de Vanderbilt (trait pointillé)

Dans le schéma proposé par Vanderbilt, cette opération est assurée en remplaçant la condition d'orthonormalisation des fonctions d'onde par une condition généralisée :

$$\langle \phi_i | S(\{R_I\}) | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (\text{III. 59})$$

où la matrice  $S$  dépend des positions des atomes et s'exprime de la manière suivante :

$$S(\{R_I\}) = I + \sum_{nm,l} q_{nm} |\beta_n^l\rangle \langle \beta_m^l| \quad (\text{III. 60})$$

avec

$$q_{nm} = \int dr Q_{nm}(r) \quad (\text{III. 61})$$

où  $I$  représente la matrice identité. Les fonctions  $Q_{nm}(r)$  sont appelées *fonctions d'augmentation* et sont strictement localisées dans la région du cœur. Elles constituent la donnée supplémentaire nécessaire pour caractériser pleinement un pseudopotentiel de Vanderbilt.

La densité électronique tient compte de ça par une reformulation adéquate :

$$\rho(r) = \sum_i \left\{ |\phi_i(r)|^2 + \sum_{nm,l} Q_{nm}^l(r) \langle \phi_i | \beta_n^l \rangle \langle \beta_m^l | \phi_i \rangle \right\} \quad (\text{III. 62})$$

Elle se compose ainsi d'une partie non-localisée et nécessite peu d'ondes planes (premier terme de l'équation III.62), à laquelle s'ajoute, à travers les fonctions  $Q_{nm}^l(r) = Q_{nm}(r - R_I)$ , une contribution localisée et développée sur un grand nombre d'ondes planes. Cette contribution, peu élevée dans les orbitales étendues, peut devenir dominante dans les orbitales localisées.

D'autre part, deux énergies de référence sont considérées pour chaque moment orbital afin d'éviter l'apparition des états fantômes et d'augmenter la transférabilité des pseudopotentiels. Ceux-ci sont

donc associés à deux fois plus de projecteurs que les pseudopotentiels à normes conservées ( $N_\beta^V = 2N_\beta^{NC}$ ).

Cette modification de la densité n'a pas d'influence sur l'expression formelle de l'énergie. Il n'en va pas de même pour sa dérivée fonctionnelle, qui est affectée par la présence des fonctions d'augmentation dans la densité électronique. En effet, à cause d'elles, on a maintenant :

$$\frac{\delta\rho(r')}{\delta\phi_i^*(r)} = \phi_i(r')\delta(r' - r) + \sum_{nm,l} Q_{nm}^l(r')\beta_n^l(r)\langle\beta_m^l|\phi_i\rangle \quad (\text{III.63})$$

et donc :

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{tot}}{\delta\phi_i^*(r)} &= \int dr' \frac{\delta E_{tot}}{\delta\rho(r')} \frac{\delta\rho(r')}{\delta\phi_i^*(r)} \\ &= V_{eff}^{pp}(r)\phi_i(r) + \sum_{nm,l} \beta_n^l(r)\langle\beta_m^l|\phi_i\rangle \int dr' V_{eff}^{pp}(r')Q_{nm}^l(r') \end{aligned} \quad (\text{III.64})$$

où  $V_{eff}^{pp}$  est défini comme dans l'équation (III.58). Les équations de Kohn-Sham doivent être modifiées en conséquence et prendre en compte les conditions d'orthonormalisation généralisées. Elles deviennent :

$$\left[ \underbrace{-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}^{pp} + \sum_{nm,l} D_{n,m}^l \langle\beta_m^l|\phi_i\rangle \langle\beta_m^l|}_{H_{KS}^I} \right] |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle, i = 1, \dots, N_e \quad (\text{III.65})$$

avec

$$D_{n,m}^l = D_{n,m}^0 + \int V_{eff}^{pp}(r)Q_{nm}^l(r)dr \quad (\text{III.66})$$

La définition des coefficients  $D_{n,m}^l$  permet de regrouper les contributions du potentiel non-local et des fonctions d'augmentation en un seul terme. On remarquera toutefois que, puisque ces coefficients sont définis à partir du potentiel effectif, ils dépendent des fonctions d'onde, et devront être mis à jour à chaque pas lors de la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham [III.74].

L'utilisation du pseudopotentiel ultra-doux de Vanderbilt (PPUS) mène à une complexification notable de la description du système. Tout d'abord, deux fois plus de projecteurs sont nécessaires pour construire le pseudopotentiel. Ensuite, l'utilisation de l'opérateur  $S$  rend les conditions d'orthonormalisation dépendantes des positions des ions. Enfin, la présence des coefficients  $D_{n,m}^l$  entraîne un surcoût en calculs.

D'autre part, il est possible de réduire encore plus l'énergie de coupure en pseudisant à leur tour les fonctions d'augmentation à l'intérieur de la région du cœur, ce qui conduit à une diminution notable du coût des calculs [III.74, III.75].

Ainsi, le prix à payer pour réduire le nombre d'ondes planes et augmenter le rayon de la région du cœur semble bien élevé, particulièrement en termes de complexité, et on peut donc se demander s'il y

a un véritable intérêt à utiliser les PPUS. Pour répondre à cette question, il s'avère indispensable de disposer d'un critère précis permettant de décider dans quelles situations il est préférable d'utiliser ces pseudopotentiels.

Dans la plupart des cas, le calcul des produits scalaire  $\langle \beta_m^I | \phi_i \rangle$  et celui lorsque les ions sont autorisés à se déplacer,  $\left\langle \frac{d\beta_m^I}{dR_I} | \phi_i \right\rangle$  font partie des étapes les plus coûteuses en temps de calcul. Le nombre d'opérations effectuées pour les déterminer est proportionnel au produit  $N_{pw} N_\beta N_a N_e$ , qui évolue comme le cube du nombre d'atomes ( $N_a^3$ ), et devient vite prépondérant lorsque la taille des systèmes étudiés augmente. Par conséquent, puisqu'il y a deux fois plus de projecteurs dans un PPUS que dans un pseudopotentiel à norme conservée, il sera plus avantageux d'utiliser celui de Vanderbilt si  $N_{pw}^{NC} > 2^{2/3} N_{pw}^V$  [III.74]. Grâce à l'équation (III.42), cette inégalité peut être exprimée en fonction des *cutoffs* correspondants, soit :

$$E_{cut}^{NC} > 2^{\frac{2}{3}} E_{cut}^V \quad (\text{III. 67})$$

Ainsi le grand avantage des PPV est la rapide convergence obtenue en fonction de l'énergie de coupure. Les temps de calcul et mémoires nécessaires pour effectuer un calcul sont fortement réduits. Certains calculs impossibles avec les pseudopotentiels standards sont devenus possibles avec les PPUS; c'est la première raison pour laquelle on a utilisé ce genre de pseudopotentiel.

Malgré ces avantages, l'utilisation des PPV comportent plusieurs inconvénients. D'abord un programme d'ondes planes avec des PPV est franchement plus complexe qu'un programme en pseudopotentiels à norme conservée. Il existe cependant des programmes incluant une base de pseudopotentiels préinstallés pour chaque élément; c'est ce qui est fait par dans le code « VASP » grâce à Georg Kresse [III.76] et c'est me code que nous avons utilisé au cours de cette thèse.

Peu après l'introduction des PPUS, le formalisme PAW (Projector Augmented Waves) a été développé par Blöch [III.42]. Il peut être vu comme une fusion des approches LAPW (pour Linear Augmented Plane waves) introduite par Slater dans les années 30 [III.77] et des méthodes des pseudopotentiels classiques et PPV [III.70, III.72]. Il est implémenté notamment dans le code VASP.

Le principe de ce formalisme est de reconstruire la vraie fonction d'onde  $\Psi_{nk}$ , avec toute sa structure nodale, à partir de la pseudo-fonction d'onde  $\Psi_{nk}^{PS}$ , cette dernière convergeant rapidement dans un développement en ondes planes. Cela permet, d'une part de relâcher la contrainte de la norme, comme dans la méthode USPP, et d'autre part d'utiliser une base d'ondes planes plus réduite de la même manière que dans la méthode FP-LAPW (pour Full Potential Linear Augmented Plane Wave), puisque l'espace est aussi divisé en deux parties. :

- la partie proche des noyaux atomiques que l'on définit par une sphère de rayon  $r_c$  contrée sur le noyau et que l'on nomme : région d'augmentation. Cette partie est décrite par des fonctions d'ondes à symétrie centrale et mes harmoniques sphériques.
- l'espace entre ces sphères qui est décrit par ondes planes.

Cependant, la méthode USPP est presque similaire et dérive de la méthode PAW comme ça a été rapporté par Kresse et Joubert [III.78]. Ces auteurs ont aussi examiné ces deux méthodes en les appliquant à l'étude de différents systèmes de molécules et de solides [III.78]. La méthode USPP est généralement aussi fiable que la méthode PAW à l'exception des systèmes magnétiques [III.79]. L'approximation US-PPS s'avère cependant être très bonne et est toujours employée, principalement parce qu'elle plus simple à mettre en application que la méthode de PAW qui exige quelques routines en plus que ceux nécessaires pour traiter les US-PPS [III.80].

### III.7. Les techniques numériques

Pour finir nous allons décrire dans cette partie quelques techniques numériques qui nous sont nécessaires pour mener à bien le calcul DFT.

#### III.7.1 Supercellule

Nous sommes amenés à étudier des systèmes différents du cristal parfait, où la symétrie de translation dans les trois directions de l'espace peut être brisée, par exemple un cristal avec un défaut atomique, une surface ou une interface...etc. Dans ce cas nous devons restaurer la périodicité pour pouvoir utiliser le formalisme. C'est la technique de la supercellule. L'idée est de créer un système fictif périodique qui aura la même structure électronique que le système réel. Cette technique a pour conséquence de rajouter des interactions qui n'existent pas dans le système réel.

Pour traiter le cas d'une surface, il faut que la supercellule contienne une part de vide pour simuler la vraie surface (fig. III.5). Ici c'est la taille du vide et le nombre de plans atomiques, représentant le solide semi-infini, doivent être testés. Dans tous les cas de figure il faut prendre soin d'étudier l'effet des répliques générées par la supercellule et ainsi trouver les bons paramètres pour rendre leurs effets négligeables.

De plus la technique de la supercellule a un impact direct sur la grille de points  $k$  de l'espace réciproque à utiliser. En effet plus la supercellule est grande et plus la zone de Brillouin qui lui est associée est petite. Ainsi la grille de points  $k$  peut être plus réduite. A noter que le temps de calcul dépend linéairement du nombre de points  $k$ . La nature du système intervient aussi dans le maillage. Par exemple, dans le cas d'une surface, on pourra même réduire la grille à un seul point dans la direction normale à cette dernière (la zone de Brillouin est bidimensionnelle).

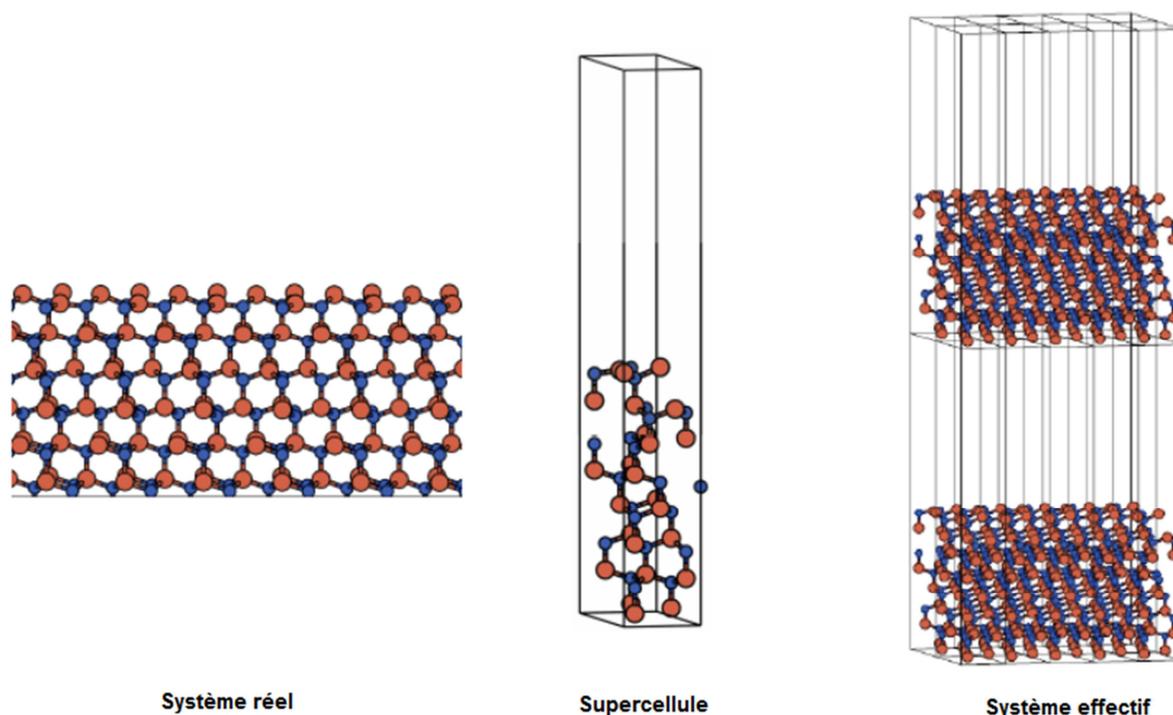


Figure III.5 : Système réel (surface infinie), la supercellule qui le décrit et le système effectif calculé.

### III.7.2 Le code de calcul VASP

On compte aujourd'hui quelques dizaines de codes de calcul implémentant la DFT [III.81]. Chaque code a ses propres spécificités techniques. Il existe des codes plus orientés vers la chimie, tandis que d'autres sont plus tournés vers la physique de la matière condensée. Nous utilisons dans ce travail le code VASP (version 4.6) [III.82]. C'est un code qui permet d'utiliser les pseudopotentiels ultra doux et une base d'ondes planes. On peut aussi y utiliser la méthode des PAW.

Dans VASP, la détermination de l'état fondamental électronique se fait de façon itérative lors de la diagonalisation de l'Hamiltonien de Kohn-Sham. Cette diagonalisation, plusieurs algorithmes sont disponibles reposant soit sur la minimisation par gradient généralisé via un algorithme de type Davidson [III.83 – III.85], soit sur la minimisation du résidu (RMM-DIIS) [III.86]. Une fois l'état fondamental obtenu (voir fig. III.5), les forces sont déterminées par le théorème de Hellmann-Feymann [III.87]. A partir de ces forces, l'optimisation de géométrie se fait par une méthode de minimisation classique utilisant les algorithmes quasi-Newton-Raphson [III.86] et gradients conjugués [III.88].

VASP, est un code qui est réputé pour sa bonne parallélisation, ce qui permet ainsi de faire des calculs DFT sur des systèmes très grands, contenant plus d'une centaine d'atomes, ce qui reste hors de portée de la plupart des autres codes de calcul en ondes planes. Il permet de calculer la densité électronique et la relaxation ionique.

Il faut noter que VASP est en constant développement. De nouvelles techniques sont implémentées comme par exemple l'approximation des quasi-particules GW, qui vise une meilleure description des états excités (qui sont mal traités par la DFT).

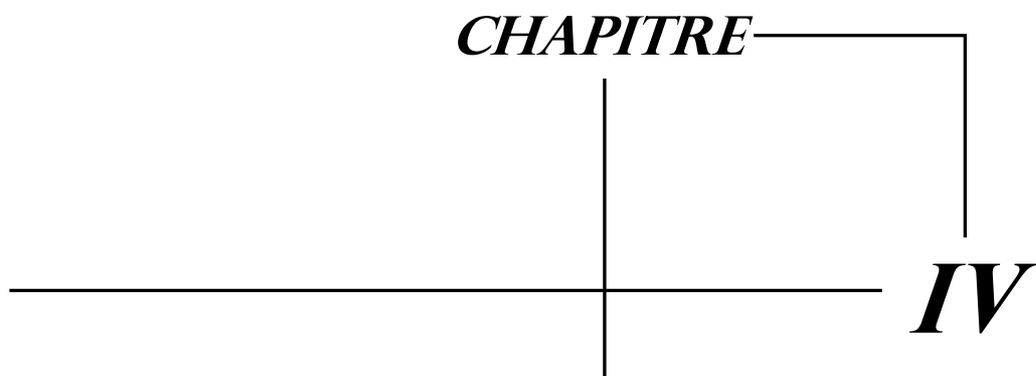
### III.8. Bibliographie

- [III.1] W. Kohn, L. J. Sham, PhysRev A **140** (1964) 1133.
- [III.2] Parr, R. G.; Yang, W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules; Oxford University Press: Oxford, UK (1989).
- [III.3] J. P. Perdew, K. Schmidt, dans: "*Density Functional Theory and its Applications to Materials*", V. Van Doren, C. Van Alsenoy, P. Geerlings, Eds.; AIP: Melville, NY(2001).
- [III.4] J. P. Perdew, S.Kurth, dans: "*A Primer in Density Functional Theory*", C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques, Eds. Lecture Notes in Physics, vol. 620; Springer: Berlin, 2003.
- [III.5] Perdew, J. P. Constantin, L. A. Sagvolden, E. Burke, K. Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 223002.
- [III.6] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E.Scuseria, L. A.Constatin, X.Zhou, K.Burke, Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 136406.
- [III.7] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys., 457 (1927).
- [III.8] D. R. Hartree, Proc. Cambridge. Phil. Soc. 24:89, 111, 426 (1928).
- [III.9] V. Fock, Z. Phys. **61** (1930) 126.
- [III.10] R. M. Martin, "*Electronic structure, Basic Theory and Practical Methods*", Cambridge University Press (2004).
- [III.11] W. M. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs and G. Rajagopal, Rev. Mod. Phys. **73**(2001) 34.
- [III.12] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. **23** (1927) 542.
- [III.13] E. Fermi, Rend. Acad. Maz. Lancei **6** (1927) 602.
- [III.14] N. H. March, Theor. Chem. **4** (1981) 92.
- [III.15] E. Teller, Rev. Mod. Phys. **34** (1962) 627.
- [III.16] E. H. Lieb and B. Simon, Phys. Rev. Lett. 31(1973) 681.
- [III.17] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71** (1999) 1253-1266.
- [III.18] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136** (1964) 864.
- [III.19] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A **140** (1965) 1133.
- [III.20] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, Rev.Mod. Phys. **64** (1992) 1045.
- [III.21] L. J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev. **145** (1966) 561.
- [III.22] S. H. Vosco, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. **58** (1980) 1200.
- [III.23] J. P. Perdew, J.A. Chevary and S.H. Vosko, Phys. Rev. B 46 (1992) 6671.
- [III.24] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 566.
- [III.25] R. O. Jones, O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. 61 (1989) 689.
- [III.26] S. Kurth, J. P. Perdew, P. Blaha, Int. J. Quant. Chem. **75** (1999) 889.

- [III.27] H. Stoll and A. Savin. "*Density Functionals for Correlation Energies of Atoms and Molecules*", Nato-ASI Series, Vol **123**, pp 177–207, Dordrecht, Pays-Bas, (1985).
- [III.28] A. D. Becke, *J. Chemistry . Physics* **84** (1986) 4524.
- [III.29] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**(1986) 8822.
- [III.30] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**(1996) 3865.
- [III.31] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **82**(1999) 2544.
- [III.32] E. Engel and S. H. Vosco, *Phys. Rev. B* **42**(1990) 4940.
- [III.33] E. Engel and S. H. Vosco, *Phys. Rev. B* **47**(1993) 13164.
- [III.34] E. Engel and S. H. Vosco, *Phys. Rev. B* **50**(1994) 10498.
- [III.35] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993)5648.
- [III.36] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **109**(1998) 8188.
- [III.37] L. D. Marks et al. *Surf. Sci.* **603**(2009) 2179.
- [III.38] E. Heifets et al, *Phys. Rev. B* **75**(2007) 115431.
- [III.39] O. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**(1975) 3060.
- [III.40] D. Singh, "*Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*", Kluwer Academic Publishers, Netherlands, (1994).
- [III.41] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. Freeman, *Phys. Rev. B* **24**(1981) 864.
- [III.42] P. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**(1994) 17953.
- [III.43] T.L. Loucks, "*The Augmented Plane Wave Method*", Benjamin, New York (1967).
- [III.44] J.P. Perdew, K. Schmidt, "*Density Functionnal Theory and its applications to Matérials*", AIP: Melville, NY (2001).
- [III.46] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia (1976).
- [III.45] M. Payne, M. Teter, D. Allan, T. Arias, and J. Joannopoulos, *Review of Modern Physics*, **64**(1992) 1045.
- [III.46] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia (1976).
- [III.47] P. Pulay, *Mol. Phys.* **17** (1969) 197.
- [III.48] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188.
- [III.49] U. Von Barth, C.D. Gelatt, *Phys. Rev. B* **21** (1980) 2222.
- [III.50] J. C. Phillips et L. Kleinman , *Phys. Rev* **116** (1959) 287.
- [III.51] M. C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J. D. Joannopoulos, *Review of Modern Physics*, **64** (1992) 1045.
- [III.52] W.E. Pickett, *Comput.Phys. Rep.*, (1989) **9** 115.
- [III.53] M. Fuchs, M. Scheffler, *Comput. Phys. Comm.* **119** (1999) 67.
- [III.54] W.E. Pickett, "*Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications*".*Comput. Phys. Rep.* **9** (1989) 115.
- [III.55] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, **43** (1979) 1494.
- [III.56] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26** (1982) 4199.

- [III.57] W.E. Pickett, *Comput.Phys. Rep.* **9** (1989) 115.
- [III.58] M. Fuchs, M. Scheffler, *Comput.Phys. Comm.*, **119**(1999) 67.
- [III.59] D.R. Hamann, *Phys. Rev.* **B40** (1989) 2980.
- [III.60] N. Troullier, J.L. Martins, *Phys. Rev. B*, **43** (1991) 8861.
- [III.61] N. Troullier, J.L. Martins, *Phys. Rev. B*, **43** (1991) 1993.
- [III.62] M. Fuchs, M. Scheffler, *Comput.Phys. Comm.*, **119**(1999) 67.
- [III.63] D.D. Koelling, B.N. Harmon, *J. Phys.* **C10**(1977) 3107.
- [III.64] A.H. Macdonald, S.J. Vosko, *J. Phys.* **C12** (1979) 2977.
- [III.65] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schlüter, *Phys. Rev.* **B26** (1982) 4199.
- [III.66] X. Gonze, R. Stumpf, M. Scheffler, *Phys. Rev.* **B44** (1991) 8503.
- [III.67] L. Kleinman, D.M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.*, **48** (1982) 1425.
- [III.68] X. Gonze, P. K Ckell, M. Scheffler, *Phys. Rev.* **B41** (1990) 12264.
- [III.69] P.E. Blöch, *Phys. Rev. B*, **41**(1990) 5414.
- [III.70] D. Vanderbilt, *Phys. Rev.* **B41** (1990) 7892.
- [III.71] G.P. Kerker, *J. Phys. C*, **13** (1980) L189.
- [III.72] D. Vanderbilt, *Phys. Rev.* **B32** (1985) 8412.
- [III.73] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **41**(1990) 1227.
- [III.74] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **47**(1993) 10142.
- [III.75] A. Pasquarello, K. Laasonen, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 1982.
- [III.76] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 1758.
- [III.77] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51** (1937) 846.
- [III.78] G. Kresse et D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59** (1999)1758.
- [III.79] C. Andouze, F. Jollet, M. Torrent et X. Gonze, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 35105.
- [III.80] A. A. Adllan, et Andrea Dal Corso, *J. Phys.: Condens. Matter* **23** (2011) 425501.
- [III.81] [http://dft.sandia.gov/Quest/DFT\\_codes.html](http://dft.sandia.gov/Quest/DFT_codes.html)
- [III.82] G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev.* **B54** (1996)11169; Vienna Ab Initio Simulation Package, (<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>).
- [III.83] E. Davidson *J. Comp. Phys.* **17** (1975) 87.
- [III.84] E. Davidson *Comp. Phys. Commun* **53** (1989)49.
- [III.85] C. Murray, S. Racine, et E. Davidson *J. Comp. Phys.* **103** (1993) 382.
- [III.86] D. Wood, *Chem. Phys. Lett.* **73** (1980) 393.
- [III.87] R. P. Feynman.*Phys.Rev.* **56** (1939) 340.
- [III.88] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, et W. T. Vetterling, *Numerical Recipes* (Cambridge Universtiy Press, New York, 1986).

*CHAPITRE*



*IV*

**Thermodynamique de la surface des matériaux**

**Calcul de l'énergie de surface**

Les échantillons de haute qualité de matériaux II-VI requis pour les dispositifs expérimentaux sont généralement préparés par des techniques de croissance épitaxiale comme l'épitaxie par jets moléculaires (MBE). Aussi, une connaissance approfondie des mécanismes atomiques impliqués dans le processus de croissance est nécessaire, en particulier, la structure de surface d'un matériau donné et sa dépendance des conditions expérimentales jouent un rôle décisif durant la croissance des films minces avec des interfaces nettes.

Dans le cas de l'épitaxie des Semiconducteurs II-VI, les reconstructions de surface ont un impact considérable sur le processus de croissance, et diverses études expérimentales ont abordé la question : quelle reconstruction prédomine une telle surface [IV.1 - IV.4] et comment peut-on contrôler les paramètres expérimentaux comme la température ou le flux de particules pour influencer les reconstructions [IV.4 - IV.6].

#### IV.1. Structure cristalline du CdTe

Comme plusieurs composés binaires II-VI, le CdTe cristallise dans la structure zinc-blende, qui se compose de deux structures cubiques à faces centrées (*fcc*) décalées l'une par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube [IV.7]. Chacun des deux sous-réseaux est occupé uniquement par des atomes non-métalliques (Te) ou métalliques (Cd) (fig. IV.1). La maille conventionnelle est cubique. Les coordonnées des atomes de Cd sont :  $(0, 0, 0)$ ,  $(0, 1/2, 1/2)$ ;  $(1/2, 0, 1/2)$ ;  $(1/2, 1/2, 0)$  et les coordonnées des atomes de Te sont  $(1/4, 1/4, 1/4)$ ,  $(1/4, 3/4, 3/4)$ ,  $(3/4, 1/4, 3/4)$ ,  $(3/4, 3/4, 1/4)$ . Autour de chaque atome, on trouve quatre atomes équidistants de l'espace opposée disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier.

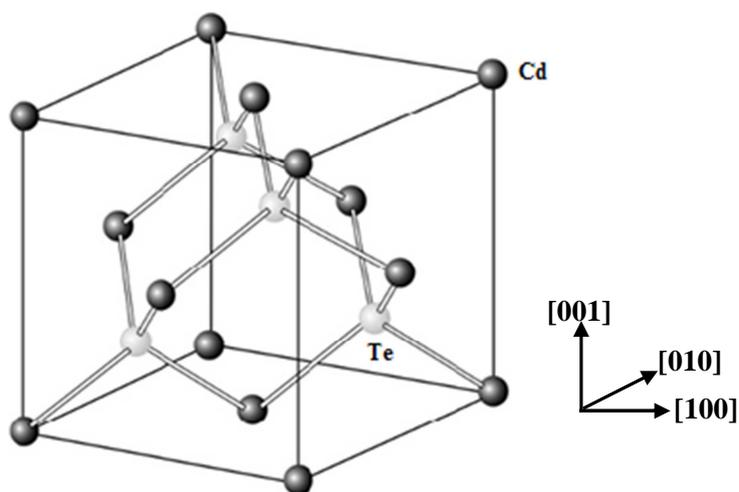


Figure IV.1: Cellule unitaire de la structure zinc-blende du cristal de CdTe.

Le long de la direction  $[001]$ , une alternance de couches Cd et Te peut être observée. La surface idéale  $(001)$  serait obtenue par simple découpe du cristal parallèlement à une de ces couches [IV.8]. En

l'absence de relaxation ou de reconstruction des atomes, la surface serait ainsi résiliée par une monocouche complète (ML) de Cd ou de Te, disposés en un réseau carré bidimensionnel d'une période  $a/\sqrt{2}$  (" $a$ " désigne le paramètre de maille du réseau).

#### **IV.2. Reconstruction et relaxation de surface**

L'absence d'atomes proches voisins sur la surface du cristal provoque une modification des forces interatomiques. Ainsi, afin de minimiser l'énergie de surface, les atomes en surface vont tenter de se déplacer par rapport à leur position d'équilibre [IV.9].

La distorsion de la configuration atomique idéale du bulk (réseau massif) en raison de l'existence d'une surface (plus précisément, la non-existence d'atomes proches voisins dans le vide) dépend de la nature de la liaison du matériau considéré. Dans les métaux, on va avoir un gaz d'électrons délocalisés et des liaisons chimiques non directionnelles. Par contre, dans les semiconducteurs à liaisons tétraédriques, ils possèdent de fortes liaisons directionnelles dues aux orbitales hybrides  $sp^3$ . Chaque liaison comporte deux électrons de spin-appariés. Quand une surface est créée, au moins l'une de ces liaisons par atome est "tronquée", cette liaison coupée est appelée liaison "pendante" et contient moins de deux électrons de spin-appariés. Ceci rend les liaisons pendantes instables, obligeant les atomes de la surface de chercher de nouvelles coordonnées afin que l'énergie libre du système atteigne son minimum.

Parfois, ce processus s'accompagne par un rapprochement des atomes de surface pour former des paires d'atomes, comme indiqué schématiquement sur la figure IV.2 (a). Une telle réorganisation peut aussi former des couches de surface rugueuses tout en changeant la stœchiométrie par rapport à la surface idéale (fig. IV.2 (b)). Dans les deux cas, le réseau de Bravais 2D de la surface est modifié. Ces perturbations qui détruisent la symétrie de translation de la surface idéale sont connues comme étant des "reconstructions" de surface.

Les métaux simples possèdent des électrons délocalisés et des liaisons chimiques qui sont beaucoup moins directionnelles que celles des semi-conducteurs. Par conséquent, il n'y a pas de directions privilégiées dans les déplacements d'atomes, à l'exception de celle parallèle au vecteur normal de la surface elle-même. On s'attend donc à des déplacements d'atomes de la première couche dans une direction verticale par rapport à la surface (fig. IV.2 (c)). Le réseau de Bravais 2D et, par conséquent, la symétrie de translation 2D restent inchangés. Une telle translation qui conserve la symétrie de la structure atomique est appelée la "relaxation" de surface.

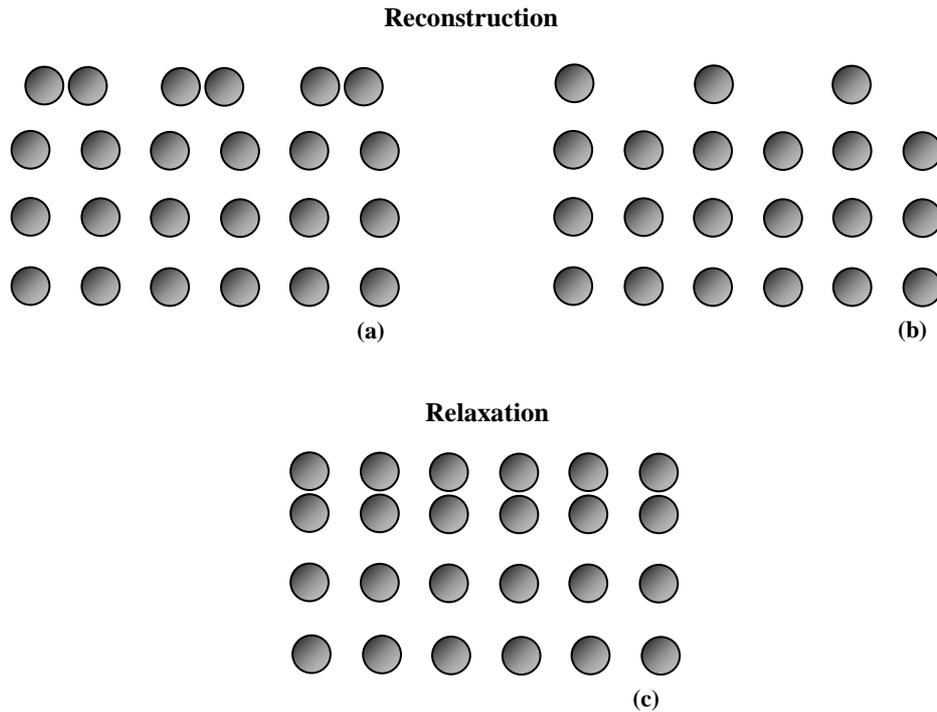


Figure IV.2 : Illustration schématique des réarrangements atomiques en région de surface : (a) reconstruction en paires (dimères), (b) reconstruction en rangée lacunaires, (c) relaxation de la surface.

#### IV.2.1. Concept de reconstruction de surfaces des semiconducteurs

Imaginons qu'on découpe un cristal zinc-blende sans perturber ses atomes, de telle sorte que le plan  $(hkl)$  soit touché. Les atomes sur la surface exposée vont montrer une distribution régulière qui peut être définie avec l'aide de l'un des cinq possibles modèles du réseau bidimensionnel [IV.10]. Ceci permet la construction d'une cellule élémentaire primitive à deux dimensions, dont les côtés sont formés par les vecteurs  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$  sur le plan  $(hkl)$ . L'arrangement d'une telle description de la cellule unitaire montre un motif  $1 \times 1$ . Pour un matériau de structure diamant ou zinc-blende, la maille élémentaire primitive de surface contient respectivement 1, 2, ou 1 atome(s) si le plan  $(hkl)$  est (001) ou (110) ou bien (111), respectivement (fig. IV.3).

Les vecteurs du réseau réel pour le motif  $1 \times 1$  sont:

$$\text{Pour la surface (001): } \mathbf{a}_1 = (a/2)(-1, 1, 0) \quad \mathbf{a}_2 = (a/2)(1, 1, 0) \quad (\text{IV.1})$$

$$\text{Pour la surface (110): } \mathbf{a}_1 = (a/2)(-1, 1, 0) \quad \mathbf{a}_2 = (a/2)(0, 0, 1) \quad (\text{IV.2})$$

$$\text{Pour la surface (111): } \mathbf{a}_1 = (a/2)(-1, 1, 0) \quad \mathbf{a}_2 = (a/2)(-1, 0, 1) \quad (\text{IV.3})$$

où  $a$  est la constante du réseau cubique.

Les vecteurs correspondants au réseau réciproque primitif sont :

$$\text{Pour la surface (001): } \mathbf{b}_1 = (2\pi/a)(-1, 1, 0) \quad \mathbf{b}_2 = (2\pi/a)(1, 1, 0) \quad (\text{IV.4})$$

$$\text{Pour la surface (110): } \mathbf{b}_1 = (2\pi/a)(-1, 1, 0) \quad \mathbf{b}_2 = (2\pi/a)(0, 0, 1) \quad (\text{IV.5})$$

$$\text{Pour la surface (111): } \mathbf{b}_1 = (2\pi/a)(2/3)(-1, 2, -1) \quad \mathbf{b}_2 = (2\pi/a)(2/3)(-1, -1, 2) \quad (\text{IV.6})$$

La zone de Brillouin de la surface est la cellule de Wigner-Seitz obtenue à partir de la découpe perpendiculaire aux vecteurs de la maille primitive du réseau réciproque  $\mathbf{b}_1$  et  $\mathbf{b}_2$  à partir d'un point choisi de la surface. Les positions atomiques sur une surface préparée (coupée ou subissant une croissance) ne correspondent pas nécessairement au motif du réseau  $1 \times 1$ . Supposons que la cellule unitaire de la surface soit limitée par les vecteurs  $n_1 \mathbf{a}_1$  et  $n_2 \mathbf{a}_2$ , plutôt que  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$ . La surface est dite  $n_1 \times n_2$  "reconstruite", et le nombre d'atomes dans sa cellule unitaire primitive est  $n_1 n_2$  fois plus grand que le nombre d'atomes de la maille élémentaire primitive de la surface non reconstruite. La surface correspondant à la zone de Brillouin a une superficie qui est  $1/n_1 n_2$  fois plus grande que la superficie de la zone de Brillouin de la surface non reconstruite. Quelques exemples des zones de Brillouin des surfaces sont représentés sur la figure IV.3. Il est à noter qu'il n'y a qu'un seul atome, que ce soit un anion ou un cation, sur les cellules unitaires des surfaces (001) (fig. IV.3 (a)) et (111) (fig. IV.3 (c)) et deux atomes, soit 1 cation et un anion, sur la cellule unitaire de la surface (110) (fig. IV.3 (b)).

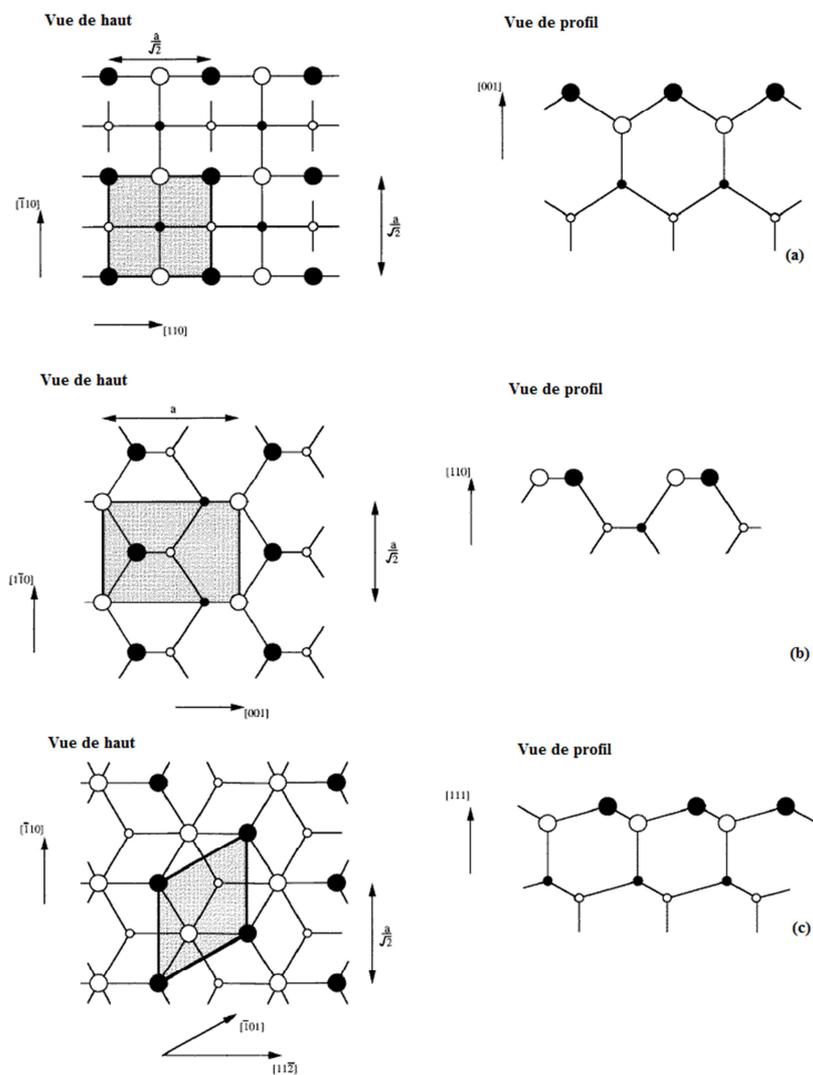


Figure IV.3 : Cellules unitaire, d'un cristal zinc-blende, des surfaces de motif  $1 \times 1$ , (a) (001), (b) (110) et (c) (111).

### IV.2.2. Principes de base de la reconstruction et relaxation de surface

Considérons une surface produite par un procédé expérimental de clivage ou par la croissance. La géométrie de la surface observée correspondrait à un minimum local de l'énergie libre. Pour les systèmes non chargés électriquement (i.e. auto-compensés ou sans charge spatiale), trois principes de base, peuvent expliquer la relaxation et la reconstruction de surface, compatibles avec un minimum de l'énergie libre de surface. Duke [IV.11] a présenté en détails ces trois principes :

- **Principe 1:** L'énergie de surface peut être réduite par la relaxation atomique menant à la nature semiconductrice du système.

Les électrons non appariés dans les liaisons pendantes peuvent se transformer en faveur d'électrons entièrement appariés par le processus de relaxation atomique, où un atome se relaxe vers le bulk et cède la charge électronique à sa liaison pendante afin de coupler la liaison pendante de l'atome voisin de la couche inférieure, qui à son tour est poussé à partir du bulk en direction de la surface. Ceci va provoquer une réhybridation des orbitales des liaisons pendantes.

- **Principe 2:** La reconstruction de surface peut diminuer l'énergie de surface en minimisant le nombre de liaisons pendantes par la formation de nouvelles liaisons menant à une nature semiconductrice du système.

En dehors de relaxation atomique, les liaisons pendantes des atomes voisins de la même couche de surface sont couplées via une réhybridation de leurs orbitales, pour créer de nouvelles liaisons. Ceci va mener à une occupation totale des états énergétiques ou alors créer des états inoccupés, donnant ainsi le caractère semiconducteur de la surface.

- **Principe 3:** La relaxation et la reconstruction de surface obéissent à la loi de comptage des électrons (ECR).

Ce principe est très utile pour l'étude de la relaxation et la reconstruction de surface, surtout pour les composés semiconducteurs tels que les II-VI ou III-V, caractérisés par la présence de cations et d'anions. L'énergie électronique de surface est abaissée lorsque les anions (qui sont plus électronégatifs que les cations du système) auront leurs liaisons pendantes totalement remplies et les liaisons pendantes associées aux cations sont entièrement vides. C'est ce qu'on appelle la règle, de comptage des électrons, formulée par Pashley [IV.12].

### IV.2.3. Règle de comptage des électrons de Pashley

Les reconstructions de surface observées dans les semiconducteurs II-VI présentent une variété de reconstructions lacunaires, ou dimères et trimères [IV.8].

Généralement les prévisions théoriques sur la reconstruction d'une surface d'un matériau particulier sont ardues même à  $T = 0$ , à cause du nombre important de leurs différentes configurations et la taille de leurs supercellules.

En 1989, Pashley a proposé un modèle pour expliquer la périodicité ( $2 \times N$ ) des surfaces dimérisées [IV.12]. Le paramètre  $N$  est obtenu en utilisant une règle de comptage des électrons de valence apportés par les cations et les anions.

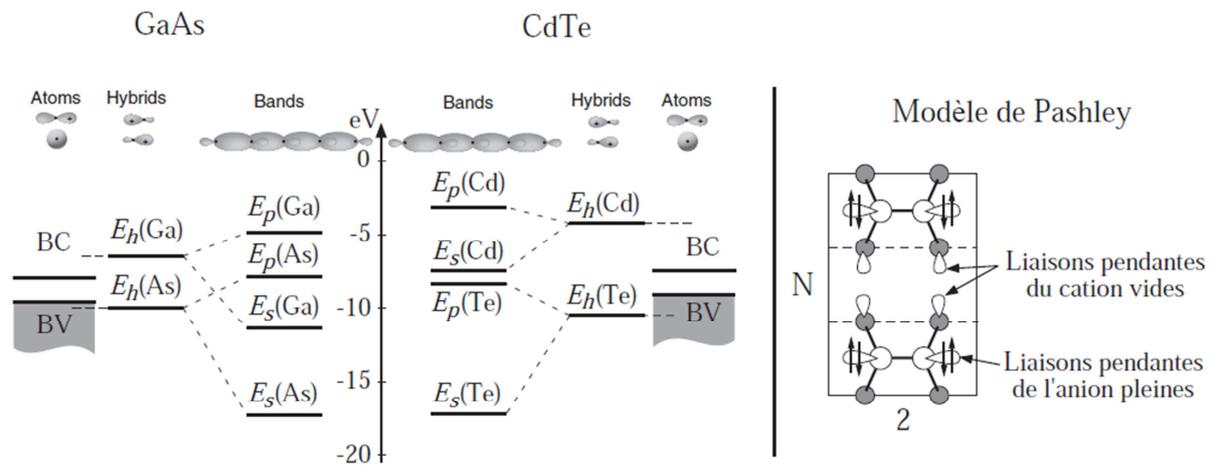


Figure IV.4 : Diagramme d'énergie du GaAs et CdTe, et schéma de remplissage des liaisons pendantes pour une reconstruction ( $2 \times N$ ). Les énergies des orbitales hybrides  $sp^3$  sont obtenues à partir des énergies des orbitales  $s$  et  $p$ :  $E_h = (E_s + 3E_p)/4$  [IV.13].

L'idée de Pashley est de conserver la représentation des orbitales hybrides  $sp^3$  pour les atomes de surface. Certaines de ces orbitales hybrides ne forment pas de liaisons en surface et peuvent donc être partiellement remplies : ce sont des liaisons pendantes ("dangling bonds"). L'énergie moyenne de ces hybrides est calculée à partir des énergies des orbitales  $s$  et  $p$  des atomes. Les énergies des hybrides cationiques et anioniques peuvent être comparées aux énergies du haut de la bande de valence et du bas de la bande de conduction (fig. IV.4). On remarque que les énergies des orbitales hybrides des cations (Ga ou Cd) sont dans la bande de conduction et doivent donc être vides. Inversement, les énergies des orbitales hybrides des anions (As ou Te) sont dans la bande de valence et doivent donc être pleines. Il y a donc un transfert d'électrons des liaisons pendantes du cation vers les liaisons pendantes de l'anion. La règle de comptage d'électrons basée sur ces considérations implique qu'une structure atomique de surface est stable lorsque les électrons disponibles en surface remplissent les liaisons pendantes anioniques et laissent les liaisons pendantes cationiques vides. C'est la loi de comptage des électrons (ECR) [IV.12].

Pashley applique alors l'ECR aux surfaces dimérisées ( $2 \times N$ ) représentées sur la figure IV.4. La périodicité  $N \times$  dans la direction [110] est due à des lacunes de dimères : il y a  $D$  dimères par maille avec  $D \leq N$ . Les électrons disponibles proviennent du plan anionique de surface et du plan cationique inférieur. Chaque dimère du plan anionique apporte  $2V_a$  électrons où  $V_a$  est le nombre d'électrons de valence de l'anion. Chaque atome du plan cationique inférieur apporte la moitié de ces électrons de

valence  $V_c$  pour la réalisation des liaisons avec le plan anionique de surface :  $V_c/2$ . Au total, le nombre d'électrons disponibles par maille ( $2 \times N$ ) avec  $D$  dimères est :

$$2V_a \times D + V_c/2 \times 2N = 2V_a \times D + V_c \times N \quad (\text{IV.7})$$

Ces électrons disponibles servent à faire les liaisons des dimères et à remplir les liaisons pendantes anioniques. Chaque dimère consomme  $6D$  électrons : deux pour faire la liaison entre les deux atomes et  $2 \times 2 = 4$  dans les deux liaisons pendantes anioniques. De plus il faut  $4 \times 2 = 8$  électrons pour lier chaque dimère au plan cationique inférieur, soit  $8D$  électrons au total. On obtient donc une relation entre le nombre d'électrons disponibles et le nombre d'électrons nécessaires à la formation de  $D$  dimères sur une maille  $2 \times N$  :

$$2V_a \times D + V_c \times N = 14 \times D \quad (\text{IV.8})$$

Dans le cas GaAs,  $V_a = 5$  et  $V_c = 3$ , la formule précédente donne :  $4D = 3N$ . La plus petite maille qui satisfait à cette condition est une maille ( $2 \times 4$ ) avec 3 dimères et une lacune de dimère.

Dans le cas de CdTe (et des II-VI en général),  $V_a = 6$  et  $V_c = 2$ , donc chaque orbitale atomique va contribuer par  $3/2$  et  $1/2$  électrons respectivement à chaque liaison. On trouve  $N = D$ , ce qui implique une maille reconstruite ( $2 \times 1$ ) caractérisée par la présence des dimères qui sera celle qui va satisfaire la règle de comptage des électrons. C'est ce qui est effectivement observé au RHEED sur les surfaces terminées Te [IV.14].

### IV.3. Reconstructions de la surface CdTe(001)

Dans les semiconducteurs à structure zinc-blende, la surface (110) est non polaire. Par conséquent, elle va subir une relaxation, mais pas de reconstruction. En revanche, les surfaces polaires (001) et (111) vont se reconstruire afin de neutraliser la charge de la surface polaire résultant de l'inégalité du nombre de cations et d'anions sur la surface.

Pour le CdTe, tant que sa surface polaire (001) est non reconstruite, les liaisons pendantes d'hybridation  $sp^3$  restent partiellement remplies. Comme la structure est énergétiquement instable, elle va tenter d'abaisser son énergie de surface. Et comme le tellure est plus électronégatif que le Cadmium (l'électronégativité du Te  $\chi_{\text{Te}} = 2.0$  et celle du Cd  $\chi_{\text{Cd}} = 1.7$ ), les électrons vont donc se déplacer des liaisons pendantes de l'élément électropositif (Cd) vers les liaisons pendantes de l'élément électronégatif (Te). La liaison pendante du Cd va changer d'hybridation pour devenir de type  $sp^2$ , alors que les liaisons pendantes du Te vont acquérir une hybridation  $p_z$  caractérisant les liaisons  $\pi$ , et provoquer le rapprochement entre les atomes de Te pour former des dimères. De ce fait, les liaisons pendantes des anions vont devenir complètement remplies et celles des cations complètement vides, et le système aura acquis son équilibre thermodynamique.

D'autre part, la structure lacunaire de la surface est également non métallique. En effet, les liaisons pendantes des anions acceptent des électrons des liaisons pendantes des cations et deviennent entièrement occupées. Les lacunes sur les sites de Cd sont plus favorables que les lacunes sur les sites de Te ; ceci est dû au fait que la structure lacunaire Cd possède moins de liaisons pendantes que celle du Te. Après le transfert d'électrons des liaisons pendantes des atomes de Cd de couche supérieure de la surface vers les liaisons pendantes de la deuxième couche Te, les atomes de Cd vont tenter de se relaxer vers la seconde couche d'atomes de Te. Les électrons autour des atomes de Cd de surface vont modifier leur hybridation pour devenir de type  $p$  qui est énergétiquement plus favorable à la surface terminée Cd, tandis que la surface contenant des dimères de Te est la plus favorable pour la surface riche Te.

Les relaxations et reconstructions de la surface CdTe(001) ont largement été étudiées expérimentalement. Beaucoup de méthodes de caractérisation sont employées, on peut citer la microscopie à effet tunnel (STM) [IV.14, IV.15], la diffraction en incidence rasante des rayons X (GIXRD) [IV.16], la diffraction de la réflexion d'électrons de haute énergie (RHEED) [IV.1, IV.17, IV.18], la microscopie de haute résolution de transmission électronique [IV.19], la diffraction haute résolution d'électrons à basse énergie [IV.3] et la spectroscopie de photoémission des rayons X (XPS) [IV.18].

Dans des conditions du vide et sans dépôts supplémentaires de particules, la surface de CdTe(001) est terminée par une couche de Cd avec un taux de couverture limité à 50%. Lors de la croissance, lorsque la surface terminée Cd aura atteint son taux de couverture " $\theta$ ", tel que  $\theta_{Cd} \leq 1/2$  [IV.18], un flux supplémentaire d'atomes de Cd au niveau de la surface va subir une désorption. Ceci a été confirmé par les analyses XPS [IV.18] et STM [IV.14, IV.15]. Toutes les reconstructions de la surface CdTe(001) connues expérimentalement, sont représentées sur la figure IV.5. A basse température  $T$ , la reconstruction dominante est la  $c(2 \times 2)$ , qu'on notera  $c(2 \times 2)_{0.5Cd}$ . Elle est caractérisée par une occupation d'atomes de Cd en alternance avec des lacunes au niveau de la surface (fig. IV.5 (b)).

Rien ne se passe au niveau de la surface au-dessous de 300°C, mais à l'approche de 320 °C, la surface va être dominée par une reconstruction  $2 \times 1$ , qu'on notera  $(2 \times 1)_{0.5Cd}$ , pour laquelle les atomes de Cd vont s'organiser en rangées le long de la direction  $[110]$  et vont s'alterner avec des lignes de lacunes (fig. IV.5 (a)).

Par ailleurs, des images STM prises à des moments différents au même endroit [IV.20], montrent une évolution rapide aux limites du domaine, ce qui correspond à un mouvement facile des atomes de Cd de la reconstruction  $c(2 \times 2)_{0.5Cd}$  à la reconstruction  $(2 \times 1)_{0.5Cd}$ .

La règle de comptage des électrons [IV.12], et les calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [IV.21 - IV.23] ont montré que les sites d'occupation simultanée de plus proches voisins (NN) dans la direction  $[\bar{1}\bar{1}0]$  sont très improbables sur la surface terminée Cd. Car si c'était possible, ces paires de NN-Cd devraient conduire à une concentration locale. Les calculs ab initio montrent aussi que la reconstruction  $c(2 \times 2)_{0.5Cd}$  a une énergie de surface légèrement inférieure à celle de la

reconstruction  $(2 \times 1)_{\text{Cd}}$  [IV.21, IV.22]. La reconstruction  $c(2 \times 2)_{0.5\text{Cd}}$  peut aussi être restaurée sous un flux stationnaire d'atomes de Cd même à haute température [IV.1, IV.4, IV.8].

Lorsque la température est surélevée, les atomes de Cd sur la surface deviennent instables et finissent par se désorber. Avec un flux d'atomes de Te et à température élevée, la surface deviendra riche Te avec une reconstruction  $(2 \times 1)$ , qu'on notera  $(2 \times 1)_{1.0\text{Te}}$  avec un taux de couverture  $\theta_{\text{Te}} \approx 1$  [IV.14, IV.15].

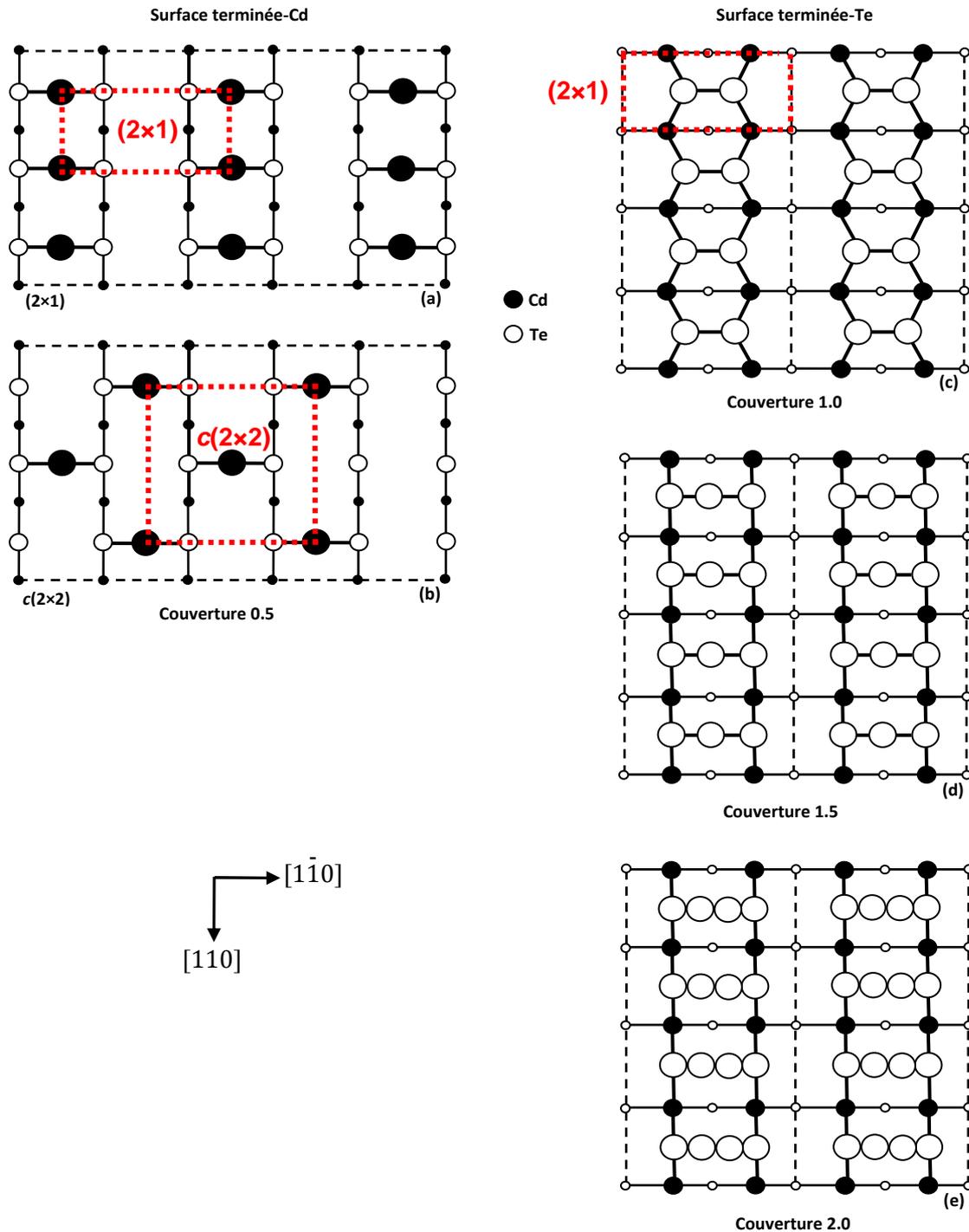


Figure IV.5. Les différentes reconstructions de la surface CdTe(001) validées par les résultats expérimentaux.

Les atomes de Te s'organisent dans ce cas dans des rangées de dimères le long de la direction  $[110]$  (fig. IV.5 (c)), ceci est observé par les images STM [IV.14, IV.15].

Dans quelques situations, il peut y avoir un transfert de charges au niveau de la surface  $(2\times 1)_{1.0\text{Te}}$  d'un élément de dimère vers l'autre ce qui amène la liaison pendante  $p_z$  de l'élément accepteur à être entièrement remplie, et l'autre entièrement vide. L'élément ayant des liaisons pendantes remplies va être poussé loin de la surface dans la direction  $[\bar{1}\bar{1}0]$  et aura par conséquent des liaisons pyramidales de type  $s^2p^3$ , tandis que l'autre élément va relaxer vers la couche inférieure et avoir des liaisons planes de type  $sp^2$ . Ce phénomène appelé "buckling" peut aussi apparaître pour le cas des trimères.

A flux plus élevé d'atomes de Te, un taux de couverture de  $\theta_{\text{Te}} \approx 3/2$  avec une reconstruction  $(2\times 1)$  apparaît en surface (fig. IV.5 (d)) qu'on notera  $(2\times 1)_{1.5\text{Te}}$  [IV.1, IV.4].

L'évaporation des couches de surface terminées par du Te après la fin du dépôt a été étudiée dans différents régimes de températures, et l'analyse des courbes d'Arrhenius correspondantes suggère la présence d'une très faible liaison sous excès de Te [IV.1, IV.8, IV.24]. Cependant, un mécanisme précis de liaison des atomes de Te en excès au niveau de la surface demeure inconnu [IV.24].

Certains travaux indiquent que les atomes de Te en excès vont s'incorporer sur les dimères pour former ainsi des trimères de Te [IV.1, IV.5, IV.8]. Alors que d'autres travaux basés sur des images STM à haute résolution de la surface stabilisée  $(2\times 1)\text{Te}$  [IV.15], affirment que la présence de molécules  $\text{Te}_2$  physisorbées sur la surface pourrait également expliquer le taux de couverture  $\theta_{\text{Te}} > 1$  au niveau de la surface.

En dessous de  $200^\circ\text{C}$  et pour un flux en atomes de Te encore plus élevé, une surface riche Te avec un taux de couverture égal à  $\theta = 2$  avec une reconstruction  $(2\times 1)$ , qu'on notera  $(2\times 1)_{2.0\text{Te}}$  est réalisable [IV.5], avec l'hypothèse que tous les sites possibles seront occupés (fig. IV.5 (e)).

#### IV.4. Modélisation des surfaces

Pour la simulation des surfaces, différents modèles peuvent être utilisés, notamment le modèle de slab et le modèle des clusters. Le modèle des clusters traite la surface comme un petit amas isolé d'atomes, il est utilisé pour les matériaux ayant des fonctions d'ondes plus localisées comme dans le cas des isolants. Pour les surfaces métalliques qui ont des fonctions d'onde de valence délocalisées et qui font l'objet de notre étude, ce modèle n'est pas adapté. Pour ce type de systèmes, le modèle de slab (fig. IV.6), comprenant des couches d'atomes et du vide est le choix le plus approprié.

La supercellule de tranches est infinie et périodique dans les directions parallèles à la surface, mais limitée dans la direction perpendiculaire à la surface. Deux points importants doivent être gardés à l'esprit en utilisant un modèle de slab: L'épaisseur du vide doit être suffisamment grande (entre 10 et  $20\text{\AA}$ ) pour éviter les interactions entre les atomes de surfaces des tranches consécutives. L'épaisseur de la tranche doit également être suffisamment grande pour éviter l'interaction entre les deux surfaces d'une même tranche.

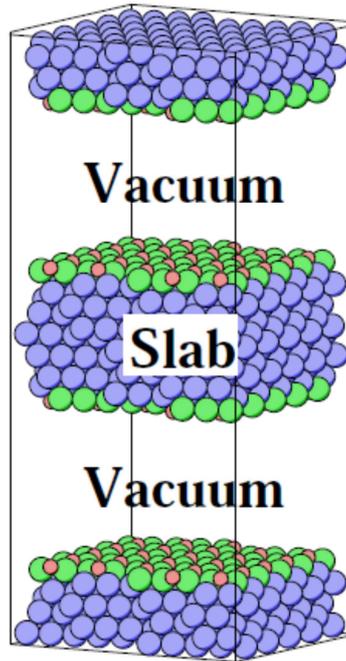


Figure IV.6. Modèle du slab, composé de plusieurs couches atomiques formant le slab et du vide entre deux slab consécutifs.

#### IV.5. Les surfaces (001) avec des terminaisons idéales

Lorsqu'on coupe un cristal tridimensionnel le long d'une certaine direction on crée une surface. Celle-ci est définie comme une interface entre le matériau et le milieu extérieur. Tous les échanges de matière (adsorption, diffusion, ...) dépendent des caractéristiques de cette surface. Sa stabilité est quantitativement donnée par l'énergie de surface qui se calcule de deux manières différentes dans le cas où le slab est stoechiométrique ou pas.

##### IV.5.1 Cas d'un slab stœchiométrique

Pour cela il faut choisir un slab avec deux terminaisons différentes de chaque côté, l'énergie de surface est la moyenne sur les deux terminaisons, elle est donnée par la relation de Boettger [IV.25]:

$$E_{surf}^n = \frac{1}{2} [E_{slab}^n - n \cdot E_{bulk}] \quad (IV.9)$$

où  $E_{slab}^n$  est l'énergie totale du slab relaxé constitué de  $n$  formules unités, et  $E_{bulk}$  est l'énergie totale du composé à l'état massif.

Cette méthode donne une bonne estimation de l'énergie de surface si le nombre de couches  $N$  est assez grand et si  $E_{bulk}$  est déterminé avec précision.

##### IV.5.2 Cas d'un slab non stœchiométrique

Dans ce cas, le slab est choisi avec un nombre impair  $N$  de couches, c'est-à-dire qu'on a la même terminaison des deux côtés du slab, séparés de part et d'autre d'un vide dont l'épaisseur est

généralement de quelques paramètres de mailles ( $a$ ). Pour effectuer les calculs un vide de l'ordre de  $3a$  est largement suffisant pour éviter l'interaction entre deux surfaces créées. Les plans (001) des composés AB peuvent être de deux types, on calcul au départ l'énergie nécessaire pour cliver le cristal en deux terminaisons non relaxées (slab rigides) :

$$E_c^N = \frac{1}{2} \left[ E_{slab}^{N-unrel}(AB) - \left( \frac{N_{slab}}{N_{bulk}} \right) \cdot E_{bulk} \right] \quad (IV.10)$$

Puis on laisse le slab relaxer par rapport à la couche centrale considérée fixe. L'énergie de surface pour une terminaison X, est alors donnée par :

$$E_{surf}^n(X) = E_c^n + E_{rel}^n(X) \quad (IV.11)$$

où  $E_{rel}^n(X)$  représente l'énergie de relaxation de la surface terminée X, elle est donnée par :

$$E_{rel}^n = \frac{1}{2} \left[ E_{slab}^n(X) - E_{slab}^{N-unrel}(X) \right] \quad (IV.12)$$

où  $E_{slab}^n(X)$  et  $E_{slab}^{N-unrel}(X)$  sont respectivement les énergies totales du slab relaxé et non relaxé. Cette méthode de calcul a été largement utilisée dans la littérature et permet d'avoir une assez bonne estimation de l'énergie de surface de divers alliages [IV.26, IV.27].

#### IV.6. Les surfaces (001) reconstruites

Lors de la formation de la surface, les atomes perdent certains de leurs proches voisins, ce qui va induire une instabilité que le système ne peut vaincre uniquement par relaxation mais par un réarrangement à courte portée de certains atomes ; la surface se reconstruit. Une reconstruction consiste en une redistribution des atomes proches de la surface et peut s'étendre sur quelques paramètres de maille, la symétrie cristalline serait donc différente de celle du volume, plusieurs facteurs physiques peuvent être à l'origine d'une reconstruction, on peut en citer les plus importants :

- Les conditions thermodynamiques : température de recuit, pression partielle.
- Présence de défauts ponctuels ou d'impuretés.
- Le traitement chimique : adsorption d'atomes en surface ou présence d'impuretés.

L'énergie de surface à elle seule ne peut pas être utilisée pour l'étude de la stabilité des surfaces dans différents environnements chimiques. Il est donc nécessaire d'introduire une nouvelle formulation pour l'estimation de la stabilité de ce type de surfaces.

##### IV.6.1. Relations thermodynamiques des surfaces

L'état d'équilibre d'un système d'un seul composant, contenant  $N$  particules pour une température  $T$  et pression  $P$  fixes, est celui avec un minimum d'enthalpie libre de Gibbs  $G(T, p, N)$  [IV.28],

$$G(T, p, N) = F + pV \quad (IV.13)$$

où

$$F(T, V, N) = U - ST \quad (IV.14)$$

est l'énergie libre d'Helmholtz. Elle est liée à l'énergie interne  $U = U(S, V, N)$  et l'entropie  $S$  par la transformation de Legendre. La loi de conservation d'énergie et la relation entre la chaleur et le travail peut être écrite sous la forme :

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (\text{IV.15})$$

pour une variation infinitésimale de l'énergie interne. La variation du nombre de particules  $N$  est permise grâce à l'échange de particules avec un réservoir caractérisé par le potentiel chimique  $\mu$  de la particule. Pour un système isolé qui n'échange ni chaleur ( $dS = 0$ ) ni particules ( $dN = 0$ ), l'énergie interne est une constante à volume constant ( $dV = 0$ ). Le potentiel thermodynamique  $G$  (ou  $F$ ) peut être utilisé pour dériver les quantités thermodynamiques d'un système considéré à température constante  $T$ , nombre de particules  $N$  et pression (ou volume  $V$ ). Les variations infinitésimales des trois variables donnent lieu à des variations infinitésimales du potentiel, tel que :

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (\text{IV.16})$$

ou alors

$$dF = -SdT + pdV + \mu dN \quad (\text{IV.17})$$

En équilibre,  $F$  est un minimum en respectant les variables intérieures à  $T$ ,  $V$  et  $N$  constants, où  $G$  est un minimum à  $T$ ,  $p$  et  $N$  constants. Le potentiel chimique  $\mu$  dans les équations (IV.15), (IV.16), ou (IV.17) est donné par :

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} \quad (\text{IV.18})$$

Pour une pression normale d'environ 1 atm environ, la différence entre l'énergie libre d'Helmoltz  $F$  et l'énergie libre de Gibbs  $G$ ,

$$\Omega = F - G = -pV \quad (\text{IV.19})$$

est insignifiante pour un bulk solide ou liquide. Ceci se tient en particulier pour les variations induites par le volume  $-pdV$ . Ainsi, il est suffisant d'utiliser  $F$  pour la plupart des cas intéressants de la physique de l'état solide. La différence (IV.19) représente le potentiel grand canonique  $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$  [IV.29]. En dépit de sa dimension, plus précisément son influence sur le bulk des systèmes, y compris les transitions de phase, le potentiel peut être utilisé pour les transformations de systèmes qui se produisent à température  $T$ , volume  $V$ , et potentiels chimiques  $\mu$  constants. Ceci est particulièrement intéressant pour la région de surface des systèmes en considération. Aussi avec l'équation de Gibbs-Duhem,  $SdT - Vdp + Nd\mu = 0$ , les variations infinitésimales des variables résultent en

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (\text{IV.20})$$

La comparaison des Equations (IV.17) et (IV.20) indique une loi de transformation

$$\Omega = F - \mu N \quad (\text{IV.21})$$

C'est la conséquence du fait que l'enthalpie libre de Gibbs varie linéairement avec le nombre de particules

$$G = \mu N \quad (\text{IV.22})$$

avec un facteur de proportionnalité  $\mu = \mu(T, p)$  pour chaque phase homogène [IV.28].

Afin de discuter l'influence de la surface libre d'un demi-espace, on utilise l'idée de Gibbs de la surface divisée [IV.29, IV.30]. Elle peut être présentée en termes de densité de particules  $n = N/V$  en fonction de la distance normale à la surface. Les valeurs de  $n$  changent graduellement de sa valeur solide à sa valeur vapeur. L'espace total est divisé en un volume de bulk solide  $V_1$  ; volume de bulk vapeur  $V_2$ , et un volume  $V_s$  de la région de transition ; la surface. Les densités correspondantes  $n_1$  et  $n_2$  caractérisent les phases bulk uniformes, le solide semi-infini et sa vapeur avec laquelle le solide coexiste et qui occupe les autres demi-espaces. La région de surface, pour laquelle l'extension spatiale est en dimensions atomiques (à peu près 10 couches atomiques), est ainsi une région fortement inhomogène entourée par deux phases homogènes, la phase solide et vapeur. Le nombre de particules dans chaque phase 1 ou 2 dépend du nombre de particules  $N_s$  dans la région de transition en surface, même chose pour les volumes. Cette incertitude est du même ordre de grandeur que les effets de surface. Cependant, dans le cadre de la théorie macroscopique, ici la thermodynamique, la partition est rendue unique en appliquant les conditions naturelles [IV.28].

$$V = V_1 + V_2 \quad (\text{IV.23})$$

$$N = n_1 V_1 + n_2 V_2 \quad (\text{IV.24})$$

Par rapport au nombre total de particules, le nombre de particules  $N_s$  dans la région de surface est considéré comme négligeable. Dans la limite macroscopique  $N_s = 0$ .

Les potentiels thermodynamiques en considération, l'énergie libre  $F$  et l'enthalpie libre  $G$ , peuvent être écrits comme contributions des phases 1, 2, ainsi que le terme de surface. On suit la dérivation de Landau et Lifshitz [IV.28] ainsi que celle de Desjonquères et Spanjaard [IV.29] et on considère le potentiel grand canonique de Kramer. En équilibre thermodynamique, la pression  $p$  est la même dans les deux phases homogènes du bulk, au moins pour une surface plate [IV.28], l'équation (IV.19) peut être écrite sous la forme :

$$\Omega = -p(V_1 + V_2) + \Omega_s \quad (\text{IV.25})$$

La contribution de surface  $\Omega_s$  pour le potentiel grand canonique doit être proportionnelle à la superficie  $A$ ,

$$\Omega_s = \gamma \cdot A \quad (\text{IV.26})$$

où  $\gamma$  est l'excès de la densité de surface de  $\Omega$ .

Le facteur de proportionnalité  $\gamma$  peut être identifié comme l'énergie libre de la surface. Pour un système contenant une seule espèce, le potentiel chimique  $\mu$  est égal dans les deux phases en équilibre thermodynamique. Avec un nombre total de particules en accord avec l'équation (IV.24), la condition  $G = \mu \cdot N$  est remplie. Pour l'approximation de la surface divisée avec  $N_s = 0$  et on obtient que  $G = 0$  pour la contribution de la surface. Avec l'équation (IV.26), on aura

$$F_s = \Omega_s = \gamma \cdot A \quad (\text{IV.27})$$

### IV.6.2. Calcul de l'énergie de surface

Quand on est en présence d'une seule espèce dans un système caractérisé par un équilibre solide-vapeur, on a vu dans la section précédente (sec. IV.6.1) que dans la méthode Gibbs de la surface divisée, il est toujours possible de choisir la position de la surface telle que  $N_s = 0$ . Quand on est en présence d'un système contenant plusieurs atomes de différentes espèces, cette condition ne peut être appliquée simultanément pour toutes les espèces. Pour cette raison, le résultat de l'équation (IV.27) est généralisé à  $N_s \neq 0$  aussi pour les systèmes à un seul composant. L'énergie libre  $\gamma$  du potentiel grand canonique  $\Omega_s$  sera donnée par :

$$\gamma = \frac{1}{A} \Omega_s = \frac{1}{A} (F_s - G_s) = \frac{1}{A} (F_s - \mu N_s) \quad (\text{IV.28})$$

Pour un système contenant plusieurs types d'atomes  $i = A, B, C, \dots$ , la valeur de  $\gamma$  devient [IV.31, IV.32]:

$$\gamma = \frac{1}{A} \left( F_s - \sum_i \mu_i N_{is} \right) \quad (\text{IV.29})$$

Pour les composés binaires AB, on ne tient compte que des potentiels chimiques  $\mu_A$  et  $\mu_B$ . Ces deux potentiels chimiques ne sont pas indépendants. Etant donné que la surface est en équilibre thermodynamique avec sa propre matière en volume, ils doivent correspondre à l'énergie libre de Gibbs d'une cellule unitaire en volume :

$$\mu_A + \mu_B = E_{bulk}^{AB} \quad (\text{IV.30})$$

Ainsi, on peut éliminer un des potentiels chimiques de l'équation (IV.29) :

$$\gamma = \frac{1}{A} [F_s(N_A, N_B) - N_A E_{bulk}^{AB} + (N_A - N_B) \mu_B] \quad (\text{IV.31})$$

#### IV.6.2.1. Limites du potentiel chimique

Les intervalles dans lesquels varient les potentiels chimiques doivent être déterminés. Les limites supérieures de tous les potentiels chimiques correspondent aux énergies totales  $E_0$  des phases les plus stables de chaque élément chimique pure [IV.33] :

$$\mu_A \geq E_0^A, \quad \mu_B \geq E_0^B \quad (\text{IV.32})$$

Les potentiels chimiques peuvent être liés aux énergies totales des éléments comme suit :

$$\Delta\mu_A = \mu_A - E_0^A, \quad \Delta\mu_B = \mu_B - E_0^B \quad (\text{IV.33})$$

De l'équation (IV.30), les limites inférieures des potentiels chimiques peuvent être introduites en utilisant l'énergie de formation  $E_f$  du composé AB :

$$E_f = E_{bulk}^{AB} - E_0^A - E_0^B \quad (\text{IV.34})$$

Ainsi, les limites supérieures et inférieures des potentiels chimiques seront :

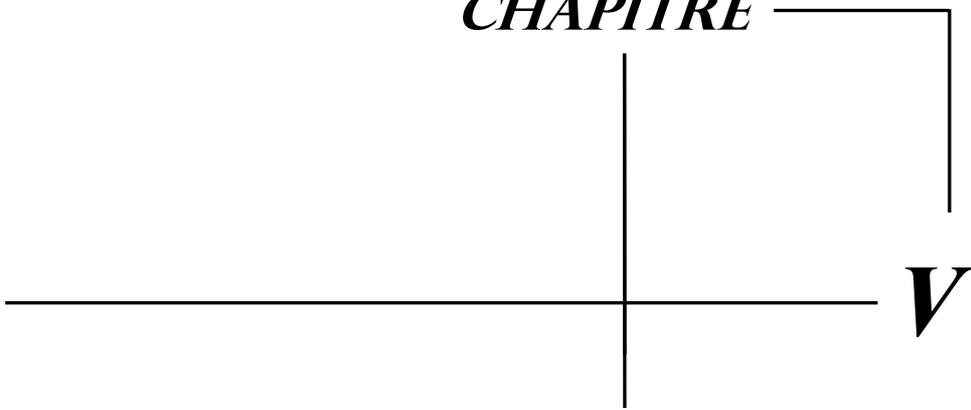
$$-E_f \leq \Delta\mu_A \leq 0 \quad \text{et} \quad -E_f \leq \Delta\mu_B \leq 0 \quad (\text{IV. 35})$$

### IV.7. Bibliographie

- [IV.1] S. Tatarenko, B. Daudin, D. Brun, V. H. Etgens, and M. B. Veron, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 18479–18488.
- [IV.2] B. Daudin, S. Tatarenko, and D. Brun-Le Cunff, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 7822.
- [IV.3] H. Neureiter, S. Spranger, M. Schneider, U. Winkler, M. Sokolowski, and E. Umbach, *Surf. Sci.* **388** (1997) 186–200.
- [IV.4] H. Neureiter, S. Tatarenko, S. Spranger, and M. Sokolowski, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 2542.
- [IV.5] B. Daudin, D. Brun-Le Cunff, and S. Tatarenko, *Surf. Sci.* **352–354** (1996) 99–104.
- [IV.6] D. Wolfframm, D. A. Evans, D. I. Westwood, and J. Riley, *J. Crystal Growth* **216** (2000) 119.
- [IV.7] N.W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, Philadelphia, 1976.
- [IV.8] J. Cibert et S. Tatarenko, *Defect and Diffusion Forum* **150–151** (1997) 1–34.
- [IV.9] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*, Springer (1995)
- [IV.10] G. Franzo, S. Coffa, F. Priola, et C. Spinella, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 2784.
- [IV.11] C-B. Duke, *Chem. Rev.* **96** (1996) 1237.
- [IV.12] M. D. Pashley, *Physical Review B* **40** (1989) 10481.
- [IV.13] W. A. Harrison, *Electronic structure and the properties of solids*. W. H. Freeman and company (1980).
- [IV.14] L. Seehofer, G. Falkenberg, R. L. Johnson, V. H. Etgens, S. Tatarenko, D. Brun et B. Daudin, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 1680.
- [IV.15] D. Martrou, J. Eymery, and N. Magnea : Equilibrium Shape of Steps and Islands on Polar II-VI Semiconductors Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 2366.
- [IV.16] M. B. Veron, M. Sauvage-Simkin, V. Etgens, S. Tatarenko, H. van der Vegt, and S. Ferrer, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 3957.
- [IV.17] Y. S. Wu, C. R. Becker, A. Waag, M. M. Kraus, R. N. Bicknell-Tassius, and G. Landwehr, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 8904.
- [IV.18] S. Tatarenko, F. Bassani, J. C. Klein, K. Saminadayar, J. Cibert, and V. H. Etgens, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** (1994) 140.
- [IV.19] P. Lu and D.J. Smith, *Surf. Sci.* **388**, 186 (1997).
- [IV.20] L. Seehofer, V. H. Etgens, G. Falkenberg, M.B. Veron, D. Brun, B. Daudin, S. Tatarenko, R. L. Johnson, *Surf. Sci.* **347** (1995) L55.
- [IV.21] A. Garcia and J. Northrup, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12** (1994) 2678.
- [IV.22] S. Gundel, Ph.D. thesis, Universität Würzburg, 1997.
- [IV.23] S. Gundel, A. Fleszar, W. Faschinger, and W. Hanke, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 15261

- [IV.24] K. Saminadayar, S. Tatarenko, K. Kheng, V. Huard, and D. Martrou : Growth and doping of Te-based II–VI layers and quantum structures by molecular beam epitaxy. In H. S. Nalwa (editor), *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, vol. **1**, chap. 1, pages 1–80. Academic Press, London, 2001.
- [IV.25] J. C. Boettger, *Physical Review B* **49** (1994) 16798.
- [IV.26] Meng-Qiu Cai et al, *Surface Science* **601** (2007) 1345.
- [IV.27] Y.X. Wang, M. Arai, *Surf. Sci.* 601 (2007) 4092.
- [IV.28] L. Landau, E. M. Lifshitz, dans: "*Statistical physics*", Vol. 5 (Pergamon, Oxford 1959).
- [IV.29] M-C. Desjonquères, D. Spanijaard, dans : "*Concepts of Surface Physics*" (Springer, Berlin 1996).
- [IV.30] J.W. Gibbs, dans : "*The Scientific Papers*", Vol. 1 (Dover, New York 1961)
- [IV.31] J .M. Blakely, J.C. Shelton, dans : "surface physics of materials", Vol 1, ed. J. M. Blakely (Academic Press, New York 1975).
- [IV.32] M. J. Spwmaay : *Surface Science Report* **4** (1984) 101.

*CHAPITRE*



**Résultats et discussions**

Les calculs effectués tout au long de ce travail sont de type *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [V.1]. Cette théorie est mise en application par le code VASP. 4.6 (Vienna *Ab initio* Simulation Package) [V.2 - V.4]. Les pseudopotentiels ultra-doux de type Vanderbilt sont utilisés avec une base d'ondes planes. Les effets d'échange et corrélation sont traités par l'approximation de la densité locale (LDA) paramétrée par Ceperley et Adler [V.5]. On a choisi l'approximation de la LDA au lieu de celle du gradient généralisé (GGA), puisqu'elle semble plus précise pour le calcul des longueurs de liaisons en surface et les énergies de surfaces des semiconducteurs [V.6, V.7] et les aussi les oxydes [V.8].

### V.1. Etude structurale du CdTe massif

Le CdTe dans son état massif cristallise dans la structure zinc-blende (sec. IV.1). Les énergies totales calculées pour les différents volumes correspondants aux différents paramètres du réseau sont ajustées en utilisant l'équation d'état empirique (EOS) de Murnaghan [V.9]. Ceci permet d'obtenir le paramètre du réseau d'équilibre, le module de compression et sa dérivée. Le tableau V.1 résume ces valeurs qui sont comparées avec d'autres résultats expérimentaux (Exp) et théoriques. Les résultats sont relativement en bon accord avec les autres résultats cités. La valeur calculée du paramètre du réseau  $a = 6.422 \text{ \AA}$  sera utilisée par la suite.

Tableau V.1. Les paramètres structuraux d'équilibre du CdTe massif.

	$a_0(\text{\AA})$	$B(\text{GPa})$	$B'$
Nos calculs	6.422	46.18	4.61
LAPW <sup>(a)</sup>	6.44	46.6	4.9
LMTO <sup>(b)</sup>	6.567	44.1	4.86
MD <sup>(c)</sup>	6.487	41.9	4.29
Exp <sup>(d)</sup>	6.481	44.5	6.4

<sup>(a)</sup>[V.10]

<sup>(b)</sup>[V.11]

<sup>(c)</sup>[V.12]

<sup>(d)</sup>[V.13]

### V.2. Structure atomique et détermination du nombre de couches contenant la surface

Etant donné que la coordinance des atomes en surface est très réduite, les atomes des couches proches de la surface sont amenés à se relaxer, les cations de la dernière couche se relaxent généralement vers l'intérieur du slab pour compenser les liaisons coupées. Les distances entre les derniers plans atomiques seraient donc modifiées. Ces modifications peuvent être interprétées théoriquement par le changement du potentiel cristallin de Madelung dû à la formation de la surface [V.14].

Afin d'étudier la structure atomique de la surface du CdTe(001), il est nécessaire de déterminer en premier lieu le nombre maximum des couches atomiques qui peuvent former la surface. Ceci permettra d'optimiser au mieux les structures et gagner en temps de calcul.

A cet effet, on a relaxé une supercellule de surface *idéale* CdTe-(1×1) constituée de 31 couches atomiques (fig. V.1) pour les deux types de surfaces (terminées Cd et terminées Te), tout en gardant les dimensions de la cellule fixes. Chaque couleur correspond à l'atome approprié (Cd ou Te), ceci dépendra de la terminaison de la surface.

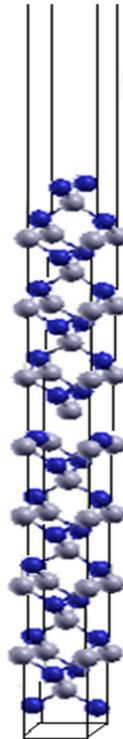


Figure V.1: Super-cellule de CdTe-(1×1) constituées de 31 couches atomiques.

La distance inter-plans entre une couche  $i$  contenant des cations (ou anions) et une couche adjacente  $j$  contenant des anions (ou cations) dans la direction [001] est notée  $\delta z_{ij}$ . Elle est donnée par la relation:

$$\delta z_{ij} = z_i - z_j \quad (\text{V. 1})$$

Les relaxations de surface, représentées sur la figure V.2, se manifestent comme des oscillations de l'espace inter-planaire ( $\delta z_{ij}$ ). Pour les deux types de surface, on remarque que les oscillations sont plus importantes au niveau des cinq couches atomiques de la surface et s'atténuent au fur et à mesure qu'on se dirige vers la région du bulk de la structure. La diminution des distances inter-couches s'explique par le fait que la densité électronique autour des atomes aura atteint sa valeur en volume. Pour la surface terminée par du Tellure, la couche supérieure en surface se contracte vers l'intérieur pour compenser partiellement les liaisons pendantes. Ceci réduit l'espacement inter-planaire entre la 1ère (Te) et la 2ème (Cd) couche atomique à une valeur plus petite que celle en volume, soit 1.543 Å, comparée à la distance inter-planaire en bulk qui vaut 1.605 Å.

Cependant, les liaisons de la 2ème couche atomique avec la couche supérieure seront plus renforcées, et se compensent par la suite en affaiblissant la liaison avec la 3ème couche ; ce qui augmente l'espacement entre la 2ème et la 3ème couche à une valeur plus grande que celle dans le volume, soit 1.664 Å.

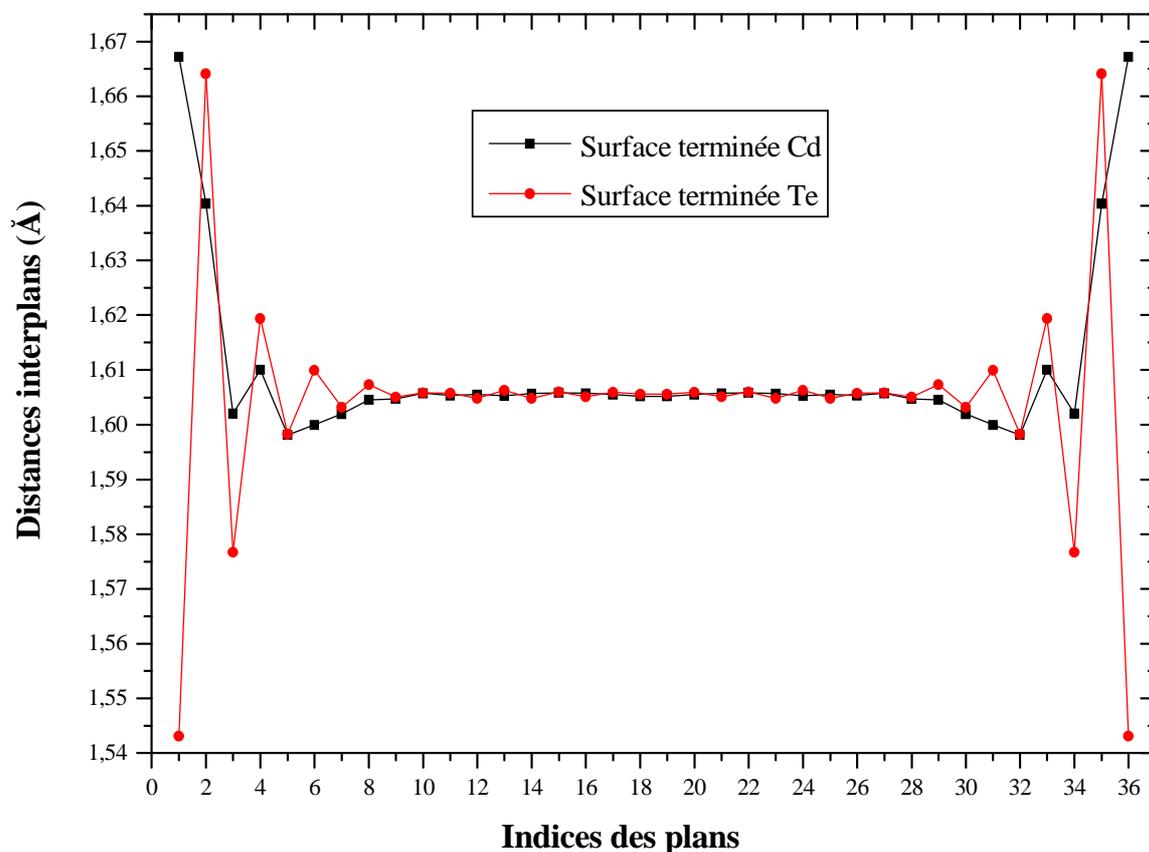


Figure V.2: Les distances inter-plans ( $\delta z_{ij}$ ) d'une géométrie de slab (1×1) terminée par du Cadmium (trait et carrés noirs) ou par du Tellure (trait et cercles rouges)

Le scénario est différent pour le cas de la surface terminée par du cadmium. On remarque que la couche supérieure en surface se contracte vers l'extérieur, aussi afin de compenser partiellement les liaisons pendantes. Ceci augmente l'espacement inter-planaire entre la 1ère (Cd) et la 2ème (Te) couche atomique à une valeur plus grande que celle en volume, soit 1.667 Å. Les oscillations vont diminuer par la suite jusqu'à la 5ème couche profonde.

Etant donné que ces oscillations des espaces inter-planaire s'atténuent après cinq couches atomiques, on estimera qu'un slab de 9 couches atomiques est suffisamment profond pour contenir toutes les reconstructions et relaxations qui peuvent survenir au niveau de la surface.

### V.3. Etude structurale et électronique de la surface CdTe(001)

#### V.3.1. Détails des calculs au niveau de la surface

Pour effectuer les calculs on a opté pour des super-cellules cubiques (fig. V.3) de côté  $a\sqrt{2}$  contenant des slabs de  $N=9$  couches équivalentes d'épaisseur  $4a$  ( $a$  étant le paramètre de réseau de la structure *cfc* du CdTe) séparées par un vide, d'épaisseur  $3a$  assez suffisante pour qu'il n'y ait pas d'interactions entre les surfaces considérées avec deux terminaisons possibles Cd et Te le long de la direction [001].

Le nombre d'atomes pour chaque type de surface est de : 32 atomes (16 Cd, 16 Te) pour la surface terminée Cd, 32 atomes pour la surface terminée Te ayant toutes deux un taux de recouvrement  $\theta=0.5$ , 36 atomes (16 Cd, 20 Te) pour la surface terminée Te avec  $\theta=1.0$ , 40 atomes (16 Cd, 24 Te) pour la surface terminée Te avec  $\theta=1.5$  et enfin 44 atomes (16 Cd, 28 Te) pour la surface terminée Te avec  $\theta=2.0$ .

Un nombre aussi important d'atomes requiert un assez long temps de calcul, surtout quand il s'agit de relaxer les atomes en leurs imposant des petits déplacements jusqu'à obtenir l'énergie minimale correspondante à l'état d'équilibre de la surface. Un compromis entre les méthodes tout électron (code wien2k) qui calculent à chaque fois tous les états électroniques de tous les atomes et les méthodes pseudopotentiels où le calcul est limité aux électrons de valence nous amène à opter pour le code VASP sans perdre pour autant dans la précision des calculs.

Un test de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points  $k$  a été effectué. Un maillage de Monkhorst-Pack [V.15] de  $(7\times 7\times 3)$  est trouvé. Toutes les positions atomiques ont été relaxées de leurs états d'équilibre en minimisant leurs forces de Hellmann Feymann en utilisant l'algorithme du gradient conjugué tel que toutes les forces interatomiques sont optimisées pour atteindre une tolérance de  $0.02 \text{ eV/\AA}$ .

Les coordonnées cartésiennes choisies sont tel que l'axe des  $x$  représente la direction cristallographique [110], l'axe des  $y$  la direction  $[1\bar{1}0]$  et l'axe des  $z$  la direction [001] qui est perpendiculaire à la surface (001).

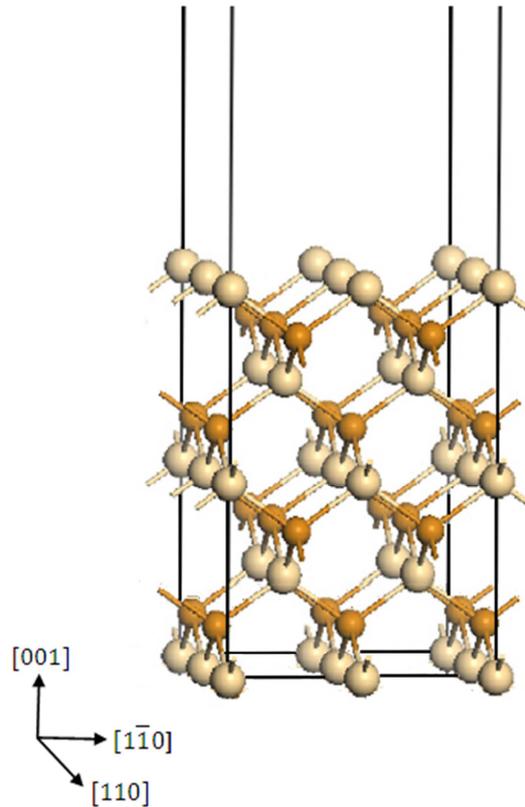


Figure V.3: Structure cristalline de la surface CdTe (001) terminée par du Cd ou du Te

### V.3.2 Etude des relaxations et reconstructions de la surface CdTe(001)

Au chapitre IV (sec. IV.3) on a représenté les différentes reconstructions observées expérimentalement sur la surface (001) du CdTe. Ces différentes reconstructions sont reproduites en 3 dimensions sur la figure V.4. Pour étendre cette étude d'autres structures des reconstructions de la surface CdTe(001) sont rajoutées. Il s'agit des reconstructions  $(1 \times 2)_{0.5\text{Te}}$ ,  $c(2 \times 2)_{0.5\text{Te}}$ ,  $c(2 \times 2)_{1.0\text{Te}}$  et enfin  $c(2 \times 2)_{1.5\text{Te}}$ . Pour des raisons de simplification, on a représenté sur la figure V.4 uniquement les 4 premières couches de surface. Les deux structures représentées sur les figures V.4 (a) et V.4 (b) représentent respectivement les deux types de reconstructions  $c(2 \times 2)$  et  $(2 \times 1)$  d'une surface terminée par du Cd avec  $\theta = 0.5$ . C'est le maximum de recouvrement qu'on peut réaliser pour ce type de surface (sec. IV.3). Pour la surface terminée par du Tellure, tous les recouvrements ont été représentés (de 0.5 à 2.0).

Afin de bien comprendre les mécanismes de relaxations en surface, il serait intéressant de calculer les déplacements atomiques  $\delta s$  dans les trois directions de l'espace ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ), qui représentent les écarts entre les positions  $s_0(x_0, y_0, z_0)$  d'un atome donné dans le slab rigide (non relaxé) et ses positions  $s(x, y, z)$  dans le slab relaxé tel que:

$$\delta s = s - s_0 \quad (\text{V.2})$$

On prend par convention  $\delta s < 0$  si les atomes relaxent vers l'intérieur du slab.

Toutes ces structures des surfaces reconstruites ont été relaxées, à l'exception de la surface  $(2\times 1)_{2.0\text{Te}}$ , dont le calcul a divergé, car les distances interatomiques entre les atomes de Te de la première couche sont quasi nulles (fig. V.4 (i)).

Les différentes structures de la figure V.4 sont reprises dans la figure V.5 en rajoutant les directions des déplacements atomiques  $\delta s$  (V.2) dans les trois directions de l'espace après la relaxation des structures. Les petites flèches représentent les directions de ces déplacements.

Dans les tableaux V.1, V.2, V.3, V.4, V.5, et V.6 sont représentées les différentes valeurs de  $\delta s$ , respectivement pour les reconstructions  $c(2\times 2)_{\text{Cd}}$ ,  $(2\times 1)_{\text{Cd}}$ ,  $(1\times 2)_{0.5\text{Te}}$ ,  $c(2\times 2)_{0.5\text{Te}}$ ,  $(2\times 1)_{1.0\text{Te}}$ ,  $c(2\times 2)_{1.0\text{Te}}$ ,  $(2\times 1)_{1.5\text{Te}}$ ,  $c(2\times 2)_{1.5\text{Te}}$ , et  $c(2\times 2)_{2.0\text{Te}}$ . Les seules études similaires qui existent concernent la reconstruction  $c(2\times 2)_{\text{Cd}}$ , qui proviennent de l'analyse GIXRD de Veron et *al.*, [V.16], et théorique de Gundel et *al.* [V.17]. Ces résultats sont aussi reproduits dans le tableau VI-1 pour les comparer avec les résultats obtenus.

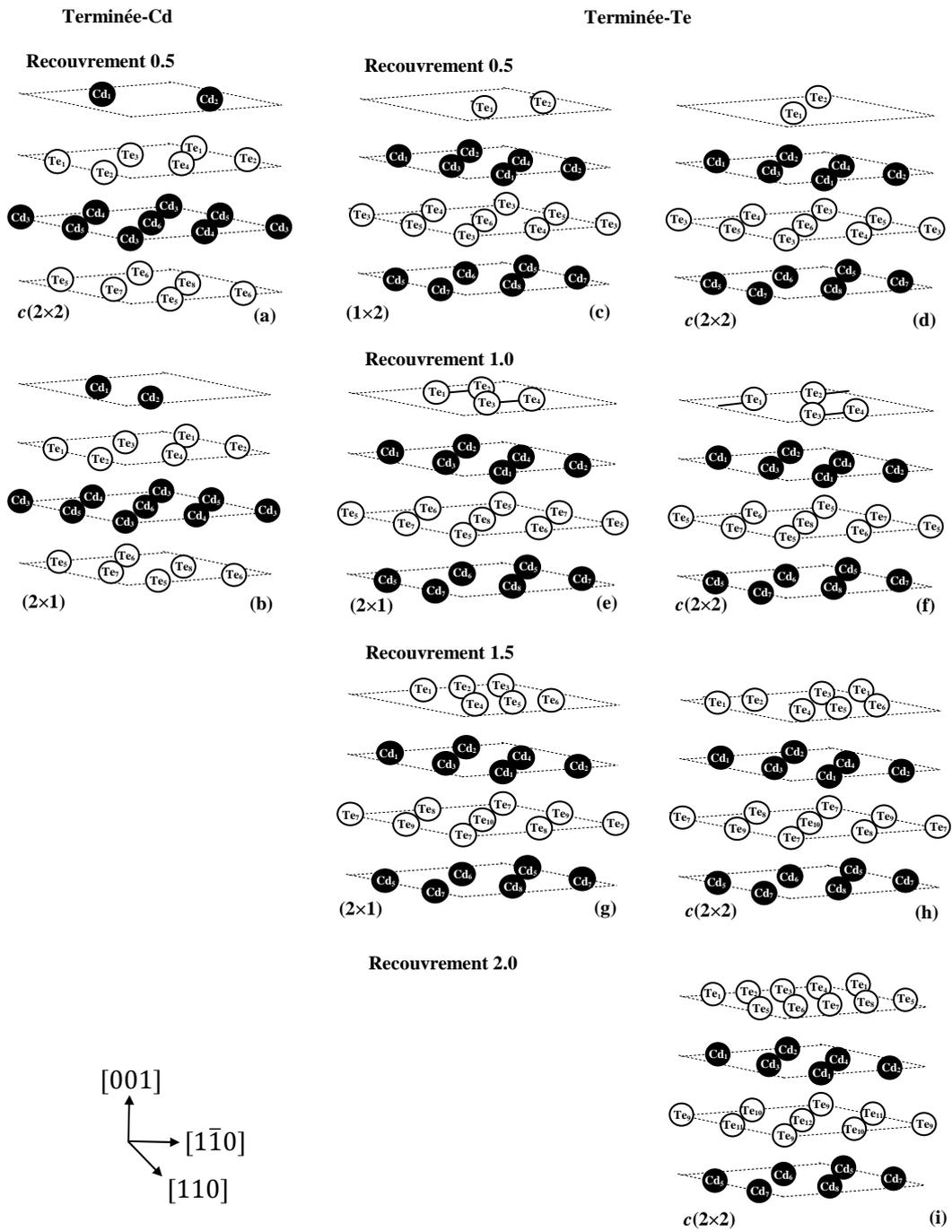


Figure V.4: Les différentes reconstructions de la surface CdTe(001).

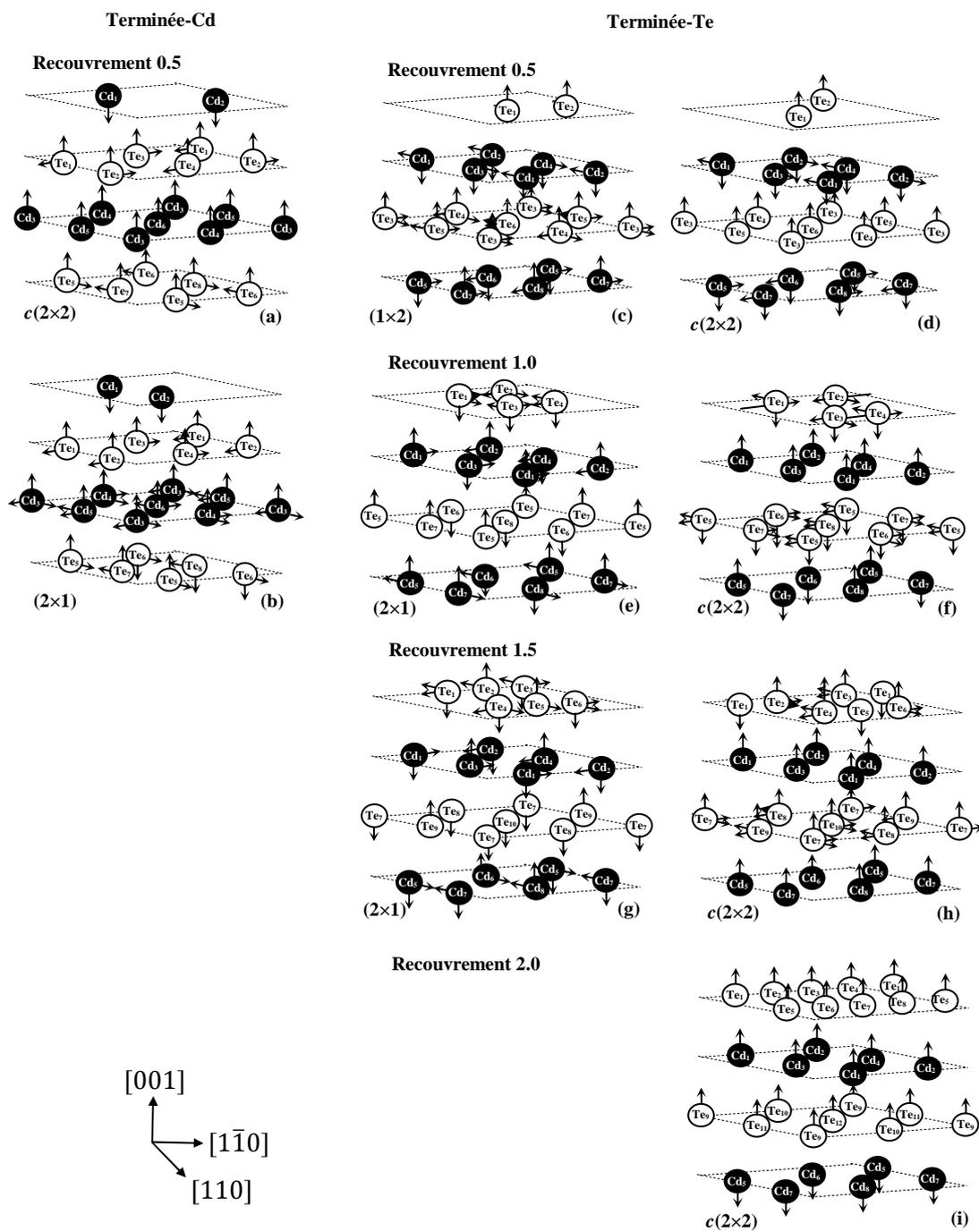


Figure V.5: Les directions des déplacements atomiques au niveau des différentes reconstructions de la surface CdTe(001).

On a reporté sur la figure V.6 la représentation schématique de Veron des déplacements atomiques dans les directions  $[1\bar{1}0]$  (fig. V.6 (a)) et  $[001]$  (fig. V.6 (b)). Un bon accord a été trouvé en comparant ces deux figures avec le résultat obtenu et représenté par la figure V.5 (a). On remarque une conservation de la distance anion-cation existante en bulk, soit 2.80 Å reportée par Veron [V.16], 2.83 Å pour Gundel [V.17] et 2.77 Å pour nos calculs. Cette conservation est due aux rotations des liaisons et des déplacements alternés dans les directions suivant Z et Y pour les couches successives en surface. Aussi, en accord avec les résultats de Veron [V.16] et Gundel [V.17], on n'a trouvé aucun déplacement latéral des atomes de Cd.

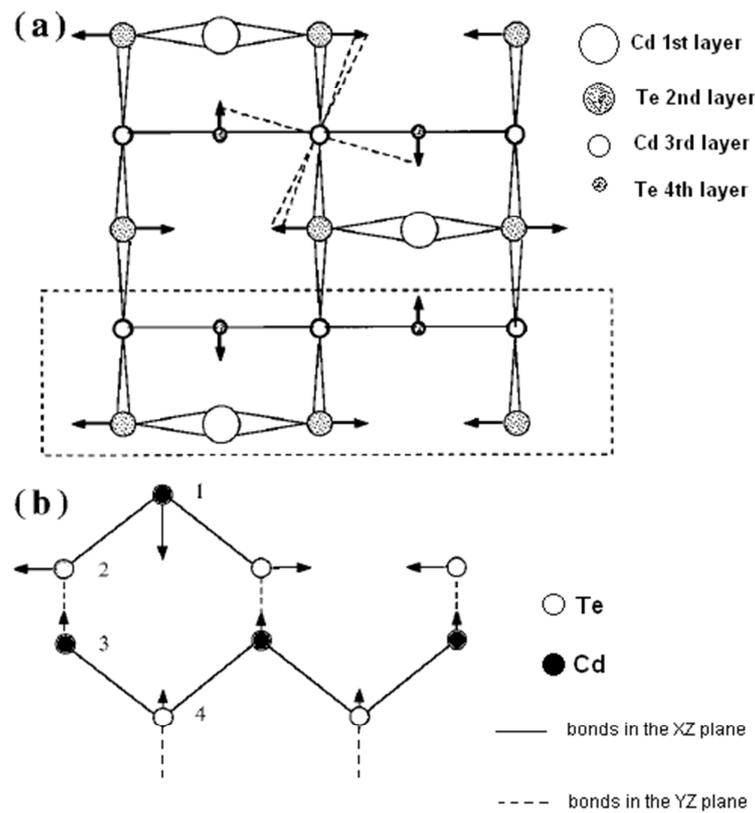


Figure V.6: (a) Représentation schématique des déplacements dans le plan (001), (b) Projection XZ des déplacements [V.16].

Sur la figure V.5 (a), on remarque un fort déplacement vers le bas de 0.229 Å des deux atomes Cd<sub>1</sub> et Cd<sub>2</sub> de la couche supérieure dans la direction [001]. Veron [V.16] et Gundel [V.17] trouvent respectivement 0.239 Å et 0.227 Å (tab. V.2). Ainsi, l'angle séparant les deux liaisons atomiques Cd-Te va s'étendre à 176°, Gundel [V.17] trouve 173°, indiquant une hybridation planaire de type  $sp^2$  au niveau de la surface. Par conséquent, les deux atomes de tellure (Te<sub>3</sub> et Te<sub>4</sub>) de la deuxième couche se déplacent latéralement dans des directions opposées de 0.039 Å chacun, cette valeur est en bon accord avec celle de Veron 0.036 Å [V.16] et de Gundel 0.035 Å [V.17]. Ces déplacements, opposés dans la direction X des deux atomes de Te, liés à la troisième couche de Cd, génèrent une rotation de ces orbitales atomiques. Puisque dans une structure zinc blende, les quatre liaisons sont en configuration tétraédrique, la rotation des deux liaisons supérieures autour de l'atome de Cd<sub>6</sub> de la troisième couche, implique une rotation similaire des deux liaisons inférieures (Te<sub>6</sub> et Te<sub>7</sub>) qui apparaissent lors des déplacements opposés le long de la direction Y des atomes de tellure de la quatrième couche.

Tableau V.2. Déplacements atomiques de la surface  $c(2 \times 2)_{\text{Cd}}$ .

	Nos calculs			Veron <i>et al.</i>			Gundel <i>et al.</i>		
	$\delta_x$	$\delta_y$	$\delta_z$	$\delta_x$	$\delta_y$	$\delta_z$	$\delta_x$	$\delta_y$	$\delta_z$
Cd <sub>1</sub>	0.0	0.0	-0.2291	0.0	0.0	-0.239	0.0	0.0	-0.227
Cd <sub>2</sub>	0.0	0.0	-0.2291						
Te <sub>1</sub>	-0.039	0.0	+0.0118	-0.036	0.0	0.0	-0.035	0.0	0.0
Te <sub>2</sub>	+0.039	0.0	+0.0118						
Te <sub>3</sub>	+0.039	0.0	+0.0118	+0.036	0.0	0.0	+0.035	0.0	0.0
Te <sub>4</sub>	-0.039	0.0	+0.0118						
Cd <sub>3</sub>	0.0	0.0	+0.005	0.0	0.0	+0.005	0.0	0.0	+0.002
Cd <sub>4</sub>	0.0	0.0	+0.005	0.0	0.0	+0.005	0.0	0.0	+0.002
Cd <sub>5</sub>	0.0	0.0	+0.005						
Cd <sub>6</sub>	0.0	0.0	+0.005						
Te <sub>5</sub>	0.0	+0.00748	+0.0002	0.0	+0.005	+0.008	0.0	-0.001	-0.005
Te <sub>6</sub>	0.0	-0.00748	+0.0002						
Te <sub>7</sub>	0.0	-0.00748	+0.0002	0.0	-0.005	+0.008	0.0	+0.001	-0.005
Te <sub>8</sub>	0.0	+0.00748	+0.0002						

D'autre part, on remarque aussi sur la figure V.5 (a), que les atomes de tellure de la deuxième couche (de Te<sub>1</sub> à Te<sub>4</sub>) se déplacent légèrement en direction de la couche supérieure de Cd de 0.011 Å (tab.V.2). Ceci réduit l'espacement, entre ces deux couches supérieures, à 0.059 Å qui est en bon accord avec la valeur trouvée par Veron qui est de 0.07 Å [V.16], réduisant ainsi le dipôle de surface. Un déplacement similaire, des atomes de Cd de la troisième couche (de Cd<sub>3</sub> à Cd<sub>6</sub>) de 0.005 Å, est provoqué. La même valeur a été trouvée par Veron [V.16].

Sur la figure V.5 (b), on a représenté les différents déplacements atomiques qui se produisent sur les quatre premières couches de la surface  $(2\times 1)_{\text{Cd}}$ , les mesures de ces déplacements sont représentées dans le tableau V.3.

Tableau V.3. Les déplacements atomiques de la surface reconstruite en  $(2\times 1)_{\text{Cd}}$ .

	$\delta_x$	$\delta_y$	$\delta_z$
Cd <sub>1</sub>	0.0	0.0	-0.24921
Cd <sub>2</sub>	0.0	0.0	-0.24921
Te <sub>1</sub>	-0.03921	0.0	+0.02075
Te <sub>2</sub>	-0.03921	0.0	+0.02075
Te <sub>3</sub>	+0.03921	0.0	+0.02075
Te <sub>4</sub>	+0.03921	0.0	+0.02075
Cd <sub>3</sub>	-0.01466	+0.00407	+0.00629
Cd <sub>4</sub>	+0.01466	+0.00407	+0.00629
Cd <sub>5</sub>	-0.01466	-0.00407	+0.00629
Cd <sub>6</sub>	+0.01466	-0.00407	+0.00629
Te <sub>5</sub>	0.0	+0.00651	+0.02116
Te <sub>6</sub>	0.0	+0.00651	-0.01956
Te <sub>7</sub>	0.0	-0.00651	+0.02116
Te <sub>8</sub>	0.0	-0.00651	-0.01956

Comme pour la surface  $c(2\times 2)_{\text{Cd}}$ , les résultats révèlent un fort déplacement vertical des atomes de Cd de la couche supérieure de 0.249 Å, et pas de déplacements suivant les axes X ou Y. Ceci cause des déplacements latéraux dans le même sens des atomes de tellure de la deuxième couche (Te<sub>1</sub> avec Te<sub>2</sub>) et (Te<sub>3</sub> avec Te<sub>4</sub>) de 0.039 Å. Ces atomes relaxent aussi vers la couche supérieure de Cd de 0.02 Å. Les atomes de cadmium de la troisième couche (de Cd<sub>3</sub> à Cd<sub>6</sub>) relaxent légèrement vers la 2<sup>ème</sup> couche Te de 0.006 Å, mais contrairement à la surface  $c(2\times 2)_{\text{Cd}}$ , on a trouvé des déplacements latéraux de ces atomes de 0.014 Å dans la même direction  $[1\bar{1}0]$  que les atomes de Te de la couche qui précède. On a relevé aussi un léger déplacement vertical de ces atomes en direction de la couche supérieure de 0.004 Å. Comme les atomes de Te de la quatrième couche sont influencés par les déplacements perpendiculaires à la surface (001) des atomes Cd<sub>1</sub> et Cd<sub>2</sub>, en direction de la couche inférieure, et suite à la présence des lacunes sur cette couche supérieure, les atomes Te<sub>5</sub> et Te<sub>7</sub> manifestent des déplacements verticaux en direction de la couche supérieure de 0.021 Å, et les atomes Te<sub>6</sub> et Te<sub>8</sub> manifestent des déplacements verticaux mais vers le bas d'une valeur asymétrique de 0.019 Å. Ainsi, contrairement à la surface  $c(2\times 2)_{\text{Cd}}$ , la reconstruction  $(2\times 1)_{\text{Cd}}$  par sa structure, ne montre pas des relaxations des tensions en surface grâce aux rotations des atomes autour de l'atome Cd<sub>6</sub> puisque ce

dernier présente à son tour un déplacement latéral. Par conséquent, les angles des liaisons tétraédriques entre les atomes de Te de la deuxième couche et les atomes de Cd de la troisième couche ne sont pas conservés. C'est la raison pour laquelle cette reconstruction est moins stable que la  $c(2\times 2)_{\text{Cd}}$  car elle subit plus de tensions entre les atomes au niveau de la surface et par conséquent va avoir une énergie de surface légèrement plus grande que celle de la reconstruction  $c(2\times 2)_{\text{Cd}}$ . Ces tensions de surface peuvent diminuer à cause de la dilatation thermique [V.18, V.19]. Ces deux reconstructions peuvent être interprétées par la loi ECR [V.20] (sec. IV.2.3). Pour une surface terminée Cd, le cas idéal serait qu'elle soit terminée par une monocouche complète de cadmium. Ainsi, on aura deux liaisons pendantes localisées sur les atomes de cadmium, et aucune sur les atomes de tellure (par cellule unitaire) ; mais dans ce cas, la loi ECR ne sera pas vérifiée. Cependant, pour une surface terminée par du Cd, si on supprime un atome de cadmium par cellule unité  $(2\times 1)$ , c'est à dire qu'on supprime une rangée d'atomes de Cd en surface le long de la direction  $[110]$  et si on supprime chaque atome de cadmium par cellule unité  $c(2\times 2)$  de coordonnées double alternées dans la direction  $[\bar{1}\bar{1}0]$ , la surface ne contiendra que 0.5 monocouche de cadmium. On aura alors un nombre égal de liaisons pendantes sur les anions et les cations par cellule unitaire : deux liaisons pendantes localisées sur les atomes de cadmium, et deux autres sur les atomes de tellure. Ainsi, les électrons localisés sur les liaisons pendantes de cadmium vont être déplacés vers les liaisons pendantes des atomes les plus électronégatifs qui sont les tellures. De cette façon, les liaisons pendantes des atomes Cd deviennent complètement vides, et celles de Te complètement remplies et par conséquent, la surface sera plus stable et la loi de comptage des électrons sera vérifiée. Pour étudier le déplacement des charges on a représenté, sur les figures V.7 (a) pour  $c(2\times 2)_{\text{Cd}}$  et V.7 (b) pour  $(2\times 1)_{\text{Cd}}$ , les contours des densités de charges de valence projetés sur le plan  $(010)$  et qui passe simultanément par les atomes  $\text{Cd}_1$ ,  $\text{Te}_1$ , et  $\text{Te}_3$ . On remarque au niveau de la surface que la majorité des charges sont localisées autour des atomes, avec un excès autour des atomes de Te, révélant ainsi un léger caractère ionique des liaisons. Ceci est dû au déplacement des charges des liaisons pendantes des atomes de  $\text{Cd}_1$  vers celles des atomes  $\text{Te}_1$  et  $\text{Te}_3$  comme cité précédemment.

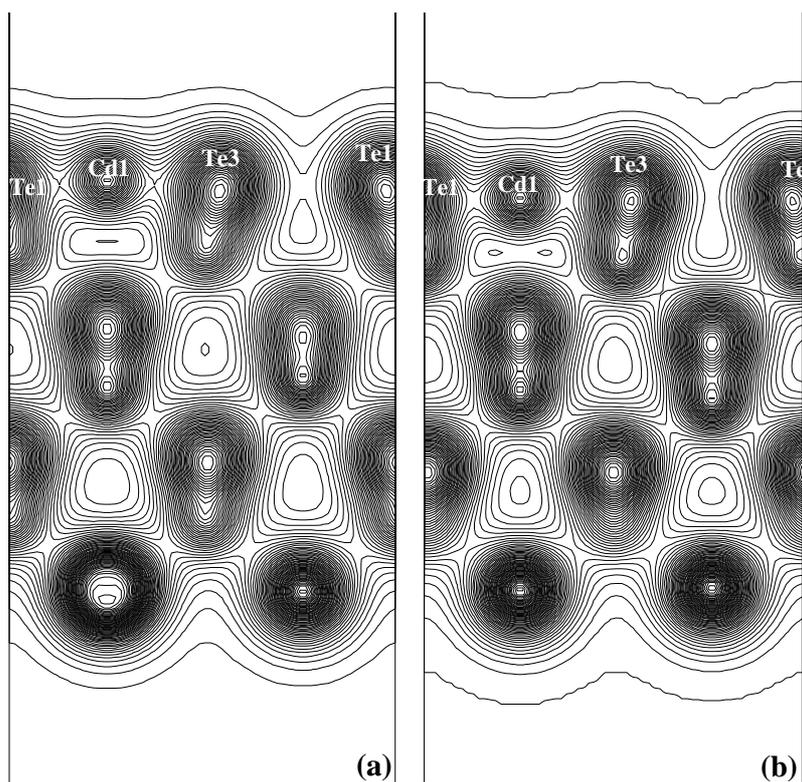


Figure V.7: Contours de la densité de charge projetés sur le plan (010) des surfaces : (a)  $c(2\times 2)_{0.5}$  et (b)  $(2\times 1)_{0.5}$ .

Les surfaces terminées par du tellure avec  $\theta = 0.5$  ;  $(1\times 2)_{0.5\text{Te}}$  et  $c(2\times 2)_{0.5\text{Te}}$  (fig. V.5 (c) et (d)) sont prédites par Gundel comme étant les surfaces les plus instables parmi les surfaces terminées Te [V.17]. Les valeurs des déplacements des atomes après relaxation sont résumées sur le tableau V.4. Sur les figures V.8 (a) et V.8 (b) sont représentés, les contours des densités de charges de valence, de  $(1\times 2)_{0.5\text{Te}}$  et  $c(2\times 2)_{0.5\text{Te}}$  respectivement, projetés sur le plan (010). On remarque en premier lieu, une nette répulsion entre les atomes  $\text{Te}_1$  et  $\text{Te}_2$  de la couche supérieure de la surface et ceux de cadmium de la couche voisine ; la distance entre les deux couches devient égale à  $1.679 \text{ \AA}$  pour  $(1\times 2)_{0.5\text{Te}}$  et  $1.676 \text{ \AA}$  pour  $c(2\times 2)_{0.5\text{Te}}$ , comparées à celle en volume qui est de  $1.605 \text{ \AA}$ . L'angle qui sépare les deux liaisons atomiques Cd-Te est de  $90^\circ$ , révèle une géométrie pyramidale à la surface caractérisée par l'hybridation  $s^2p^3$ .

Tableau V.4. Les déplacements atomiques des surfaces reconstruites  $(1 \times 2)_{0.5\text{Te}}$  et  $c(2 \times 2)_{0.5\text{Te}}$ 

	$(1 \times 2)_{0.5\text{Te}}$			$c(2 \times 2)_{0.5\text{Te}}$		
	$\delta_x$	$\delta_y$	$\delta_z$	$\delta_x$	$\delta_y$	$\delta_z$
Te <sub>1</sub>	0.0	0.0	+0.0623	0.0	0.0	-0.0582
Te <sub>2</sub>	0.0	0.0	+0.0508	0.0	0.0	-0.0582
Cd <sub>1</sub>	0.0	-0.0712	-0.0126	0.0	-0.0679	+0.0131
Cd <sub>2</sub>	0.0	-0.0706	-0.0231	0.0	+0.0679	+0.0131
Cd <sub>3</sub>	0.0	+0.0712	-0.0126	0.0	+0.0679	+0.0131
Cd <sub>4</sub>	0.0	+0.0706	-0.0231	0.0	-0.0679	+0.0131
Te <sub>3</sub>	+0.0024	+0.0061	+0.0047	0.0	0.0	-0.0025
Te <sub>4</sub>	-0.0024	+0.0061	+0.0047	0.0	0.0	-0.0025
Te <sub>5</sub>	+0.0024	-0.0061	+0.0047	0.0	0.0	-0.0025
Te <sub>6</sub>	-0.0024	-0.0061	+0.0047	0.0	0.0	-0.0025
Cd <sub>5</sub>	+0.0038	0.0	-0.0090	+0.0084	0.0	+0.0001
Cd <sub>6</sub>	-0.0038	0.0	-0.0090	-0.0084	0.0	+0.0001
Cd <sub>7</sub>	+0.0038	0.0	+0.0099	-0.0084	0.0	+0.0001
Cd <sub>8</sub>	-0.0038	0.0	+0.0099	+0.0084	0.0	+0.0001

Ceci est bien visible sur la figure V.8, où on ne voit pas de saturation de l'environnement électronique autour des atomes Te<sub>1</sub> et Te<sub>2</sub> de la couche supérieure, car on suppose qu'il n'y a pas eu de déplacement de charges des liaisons pendantes des atomes de Cd vers celle de Te, et ceci est dû à la répulsion entre les atomes des deux couches. De ce fait, la loi ECR n'est pas vérifiée, ce qui rend ces deux reconstructions instables.

Gundel parle vaguement de ces deux reconstructions [V.17]. Il trouve que l'angle séparant deux liaisons atomiques Te-Cd du haut de la surface varie entre 76 et 77°, alors que selon lui il devrait valoir 90° et que cette diminution est due à la rigidité des liaisons étendue par l'hybridation  $sp^2$  des atomes de Cd de la deuxième couche. Aussi, cette explication est soutenue par les déplacements latéraux de ces atomes en direction des atomes de Te de surface. Dans notre cas, on a observé justement un déplacement latéral des atomes de Cd de la deuxième couche en direction des atomes de Te de surface d'environ 0.07 Å (tab. V.4).

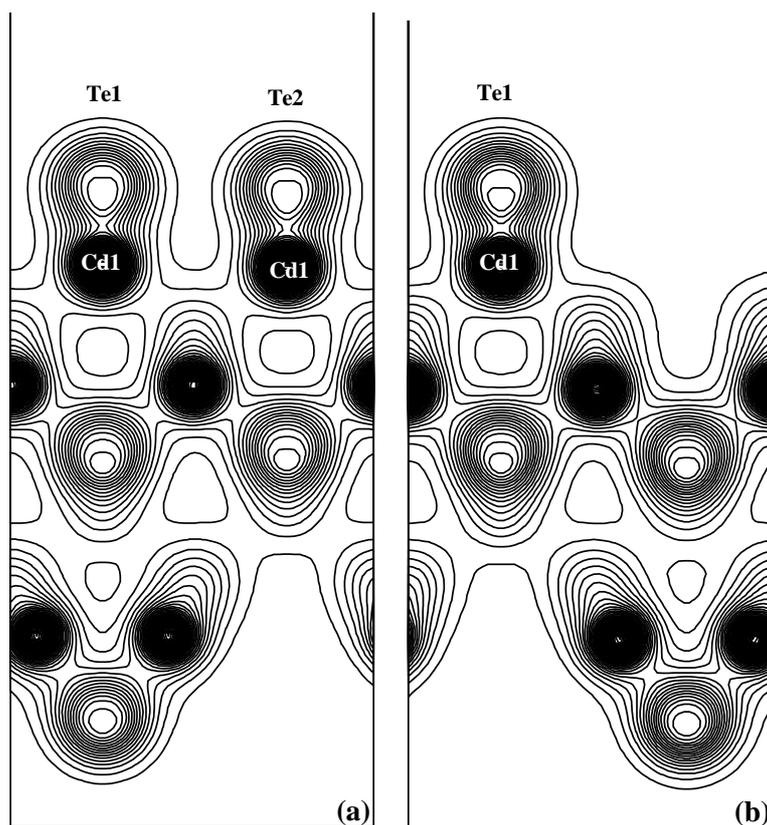


Figure V.8: Contours de la densité de charge projetés sur le plan (010) des surfaces  $c(1 \times 2)_{\text{Te}}$  (a) et  $c(2 \times 2)_{0.5\text{Te}}$  (b)

En augmentant le nombre d'atomes de tellure déposés en surface jusqu'à atteindre un recouvrement de 1.0, deux reconstructions différentes sont probables,  $(2 \times 1)_{1.0\text{Te}}$  et  $c(2 \times 2)_{1.0\text{Te}}$ . Les différents déplacements atomiques sont représentés sur les figures V.5 (e) pour  $(2 \times 1)_{1.0\text{Te}}$  et V.5 (f) pour  $c(2 \times 2)_{1.0\text{Te}}$ , et leurs valeurs sont regroupées dans le tableau V.5.

La reconstruction  $(2 \times 1)_{1.0\text{Te}}$  est relative à la formation de dimères de Te au niveau de la surface. Le phénomène commun pour toutes ces structures, est l'extrême buckling des atomes de la deuxième couche d'éléments de la colonne VI, dans notre cas le Te (les atomes  $T_5$ - $T_8$  sur la figure V.5 (e)). Les atomes de  $Te_6$  et  $Te_7$  sont sensiblement poussés vers le bas de  $0.037 \text{ \AA}$ , tandis que les atomes  $Te_5$  et  $Te_8$  sont poussés vers le haut de  $0.066 \text{ \AA}$ . Au niveau de la couche supérieure de Te, on remarque une petite relaxation des dimères vers le bulk de  $0.0058 \text{ \AA}$ , et une très légère attraction entre les dimères de  $0.0001 \text{ \AA}$  dans la direction  $[1\bar{1}0]$  est trouvée ; ceci veut dire que la pré-relaxation qu'on a faite de la longueur de liaison entre les dimères a été suffisante. Cette pré-relaxation consistait à mettre deux atomes de Te dans une boîte vide et les laisser relaxer. Ainsi, la longueur de la liaison optimisée entre les dimères est de  $2.765 \text{ \AA}$ , en accord avec celle calculée par Gundel  $2.79 \text{ \AA}$  [V.17]. Pour préserver la longueur de liaison avec les dimères, les atomes de Cd de la deuxième couche ( $Cd_1$ - $Cd_4$ ) suivent les mêmes déplacements des dimères de la couche supérieure dans la direction  $[1\bar{1}0]$ .

Tableau V.5. Les déplacements atomiques des surfaces reconstruites  $(2 \times 1)_{1.0\text{Te}}$  et  $c(2 \times 2)_{1.0\text{Te}}$ 

	$(2 \times 1)_{1.0\text{Te}}$			$c(2 \times 2)_{1.0\text{Te}}$		
	$\delta_x$	$\delta_y$	$\delta_z$	$\delta_x$	$\delta_y$	$\delta_z$
Te <sub>1</sub>	+0.0001	+0.0049	-0.0058	+0.0008	-0.0009	-0.0074
Te <sub>2</sub>	-0.0001	+0.0049	-0.0058	-0.0008	+0.0009	-0.0074
Te <sub>3</sub>	+0.0001	-0.0049	-0.0058	-0.0008	+0.0009	-0.0074
Te <sub>4</sub>	-0.0001	-0.0049	-0.0058	+0.0008	-0.0009	-0.0074
Cd <sub>1</sub>	+0.0301	0.0	+0.0083	0.0	0.0	+0.0007
Cd <sub>2</sub>	-0.0301	0.0	+0.0083	0.0	0.0	+0.0059
Cd <sub>3</sub>	+0.0306	0.0	-0.0151	0.0	0.0	+0.0059
Cd <sub>4</sub>	-0.0306	0.0	-0.0151	0.0	0.0	+0.0007
Te <sub>5</sub>	0.0	0.0	+0.0661	-0.0018	-0.0154	-0.0007
Te <sub>6</sub>	0.0	0.0	-0.0371	+0.0018	+0.0154	-0.0007
Te <sub>7</sub>	0.0	0.0	+0.0371	+0.0018	+0.0154	-0.0007
Te <sub>8</sub>	0.0	0.0	-0.0661	-0.0018	-0.0154	-0.0007
Cd <sub>5</sub>	0.0	-0.0089	+0.0394	0.0	0.0	+0.0280
Cd <sub>6</sub>	0.0	-0.0081	-0.0423	0.0	0.0	-0.0274
Cd <sub>7</sub>	0.0	+0.0089	+0.0394	0.0	0.0	-0.0274
Cd <sub>8</sub>	0.0	+0.0081	-0.0423	0.0	0.0	+0.0280

Sur les figures V.9(a) pour  $(2 \times 1)_{1.0\text{Te}}$  et V.9(b) pour  $c(2 \times 2)_{1.0\text{Te}}$ , sont représentés les contours des densités de charges de valence projetés sur le plan (010). On remarque sur les deux figures la forte liaison entre les dimères et les atomes de Cd de la couche qui leur est inférieure, révélant un caractère fortement ionique (en accord avec [V.19]) et d'autre part le renforcement de la liaison entre les dimères, révèle un caractère fortement covalent polaire de la liaison. L'attraction entre ces dimères et les atomes Cd<sub>1</sub> et Cd<sub>2</sub> et le renforcement de leurs liaison est dû au transfert de charges des atomes de Cd vers les liaisons pendantes des atomes de Te amenant à leur saturation. Les liaisons pendantes des atomes Cd vont changer d'hybridation pour devenir de type  $sp^2$ , et celle des atomes de Te vont être réduites et acquièrent ainsi plus de caractère  $p_z$  (double liaison  $\pi$ ) amenant ainsi les dimères à s'attirer entre eux dans la direction  $[1\bar{1}0]$  et former des dimères de Te.

Sur la figure V.10, sont représentés les contours des densités de charges projetées sur le plan (001) qui passe à travers les atomes Te<sub>1</sub>, Te<sub>2</sub>, Te<sub>3</sub>, Te<sub>4</sub> (fig. V.5 (e)). Sur la figure V.10 (a), ce sont ceux de la surface  $(2 \times 1)_{1.0\text{Te}}$  reconstruite en dimère, et sur la figure V.10 (b) ceux de la même surface mais non reconstruite en dimères, c'est-à-dire qu'on n'a pas introduit de pré-relaxation sur les dimères.

La figure V.10 (b) révèle la nature fortement covalente de la liaison  $\pi$  entre les dimères par rapport aux liaisons entre les atomes de Te de la surface non-dimérisée. La dimérisation des atomes de Te va

réduire le nombre des liaisons pendantes grâce au transfert de charges, et de ce fait, va avoir probablement une énergie plus basse que la surface non-reconstruite en dimères.

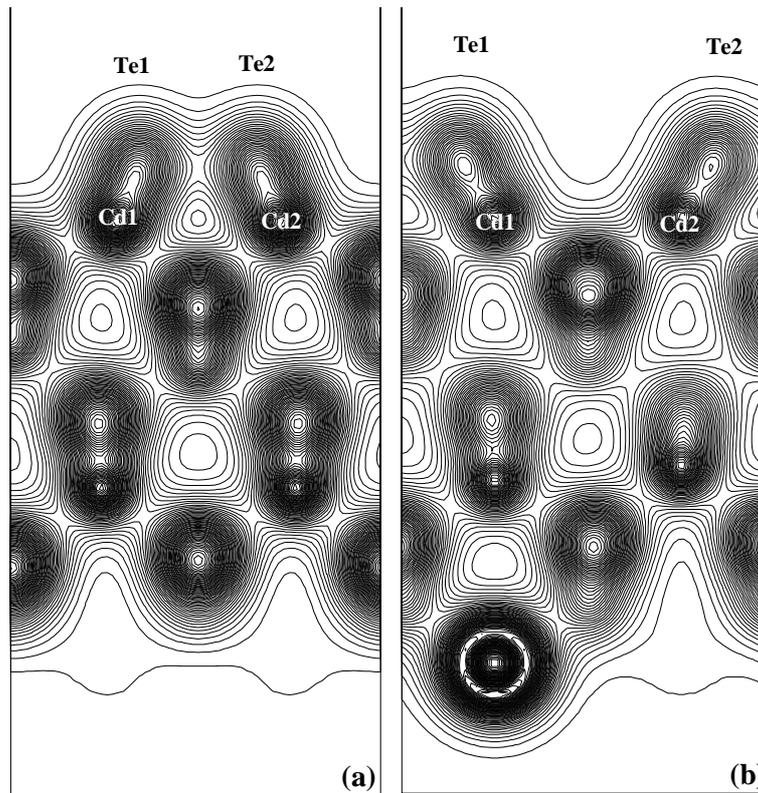


Figure V.9: Contours de la densité de charge projetés sur le plan (010) des surfaces  $(2 \times 1)_{1.0\text{Te}}$ : (a) dimérisée, (b) non dimérisée.

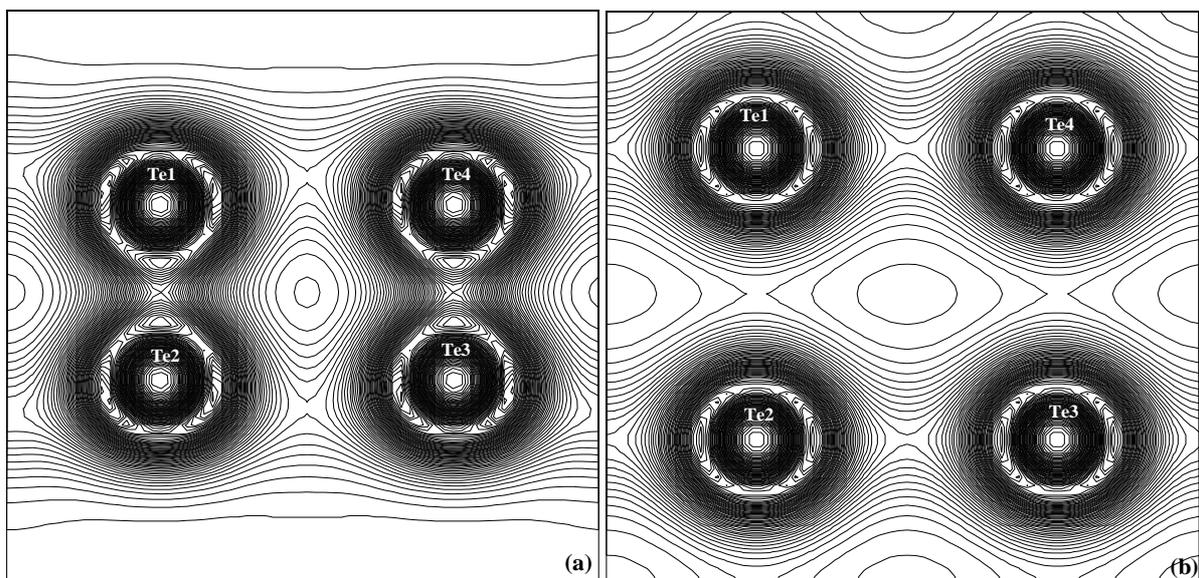


Figure V.10: Contours des densités de charges projetées sur le plan (001) qui passe à travers les atomes de Te: (a) surface dimérisée, (b) surface non-dimérisée.

Pour la deuxième reconstruction  $c(2 \times 2)_{1.0\text{Te}}$ , elle est caractérisée par une surface de dimères alternés, où chaque ligne de dimères est décalée par 1/2 cellule unité dans la direction  $[1\bar{1}0]$  par rapport à la ligne adjacente. On ne retrouve aucune relaxation latérale des atomes de Cd due à la symétrie  $c2mm$  de la cellule.

Pour la surface terminée Te avec un recouvrement de 1.5, on retrouve aussi les deux types de reconstruction :  $(2 \times 1)_{1.5\text{Te}}$  et  $c(2 \times 2)_{1.5\text{Te}}$ . Leurs déplacements atomiques sont respectivement schématisés sur les figures V.5 (g) et V.5 (h), et reportés dans le tableau V.6.

Tableau V.6. Déplacements atomiques de la surface  $(2 \times 1)_{1.5\text{Te}}$ .

	$(2 \times 1)_{1.5\text{Te}}$			$c(2 \times 2)_{1.5\text{Te}}$		
	$\delta_x$	$\delta_y$	$\delta_z$	$\delta_x$	$\delta_y$	$\delta_z$
Te <sub>1</sub>	-0.00478	-0.00420	-0.0024	0.0	0.0	-0.0570
Te <sub>2</sub>	0.0	-0.00953	+0.2254	+0.0669	+0.0007	+0.0295
Te <sub>3</sub>	+0.00478	-0.00420	-0.0024	-0.0669	-0.0007	+0.0295
Te <sub>4</sub>	-0.00478	+0.00420	-0.0024	-0.0669	-0.0007	+0.0295
Te <sub>5</sub>	0.0	+0.00953	+0.2254	0.0	0.0	-0.0570
Te <sub>6</sub>	+0.00478	+0.00420	-0.0024	+0.0669	+0.0007	+0.0295
Cd <sub>1</sub>	+0.00016	0.0	-0.0063	0.0	0.0	+0.0250
Cd <sub>2</sub>	-0.00016	0.0	-0.0063	0.0	0.0	+0.0214
Cd <sub>3</sub>	+0.00225	0.0	+0.0036	0.0	0.0	+0.0214
Cd <sub>4</sub>	-0.00225	0.0	+0.0036	0.0	0.0	+0.0250
Te <sub>7</sub>	0.0	0.0	-0.0094	+0.0008	+0.0013	+0.0048
Te <sub>8</sub>	0.0	0.0	-0.0083	-0.0008	-0.0013	+0.0048
Te <sub>9</sub>	0.0	0.0	+0.0026	-0.0008	-0.0013	+0.0048
Te <sub>10</sub>	0.0	0.0	-0.0006	+0.0008	+0.0013	+0.0048
Cd <sub>5</sub>	0.0	+0.00316	-0.0078	0.0	0.0	+0.0003
Cd <sub>6</sub>	0.0	+0.00295	+0.0035	0.0	0.0	+0.0040
Cd <sub>7</sub>	0.0	-0.00316	-0.0078	0.0	0.0	+0.0040
Cd <sub>8</sub>	0.0	-0.00295	+0.0035	0.0	0.0	+0.0003

Pour la première reconstruction, on remarque un fort buckling des atomes de Te en surface. Les atomes Te<sub>2</sub> et Te<sub>5</sub> sont fortement poussés vers le haut de 0.225 Å et les atomes Te<sub>1</sub>, Te<sub>3</sub>, Te<sub>4</sub> and Te<sub>6</sub> relaxent vers le bas de 0.002 Å. Par conséquent, les atomes Cd<sub>1</sub> et Cd<sub>2</sub> de la seconde couche relaxent vers le bas de 0.006 Å et Cd<sub>3</sub>, Cd<sub>4</sub> relaxent vers le haut de 0.003 Å. Ces atomes de Cd se déplacent aussi légèrement les uns vers les autres suivant la direction  $[1\bar{1}0]$ .

Pour une meilleure visibilité, on a représenté respectivement sur les figures V.11 (a) et V.11(b) les contours des densités de charges de valence projetés sur le plan (010), pour les reconstructions  $(2\times 1)_{1.5\text{Te}}$  et  $c(2\times 2)_{1.5\text{Te}}$ . Sur la figure V.11 (a), le buckling des atomes de Te en surface est particulièrement visible, ainsi que le partage des charges entre les atomes de Te aux extrémités des trimères ( $\text{Te}_1$  et  $\text{Te}_3$ ) et les atomes de cadmium ( $\text{Cd}_1$  et  $\text{Cd}_2$ ). Mais comme ces atomes de cadmium sont repoussés vers le bas par les trimères, on pense que le partage des charges entre eux n'est pas si important, et que les liaisons pendantes des trimères ne sont pas totalement remplies. Raison pour laquelle ce buckling, qui est dû au transfert de charges entre les atomes situés aux extrémités des trimères vers l'atome du centre des trimères, survient. Ceci va amener à des liaisons pendantes réduites à caractère  $p_z$  complètement remplies situées aux centres des trimères et à des liaisons pendantes  $p_z$  complètement vides sur les extrémités.

Les atomes de Te ayant des liaisons pendantes complètement remplies sont poussés loin de la surface, de sorte que la forme des liaisons de ces atomes devient pyramidale avec une hybridation de type  $s^2p^3$ , alors que les autres atomes se déplacent près de la surface rendant la forme de leurs liaisons presque planaire avec une hybridation  $sp^2$ .

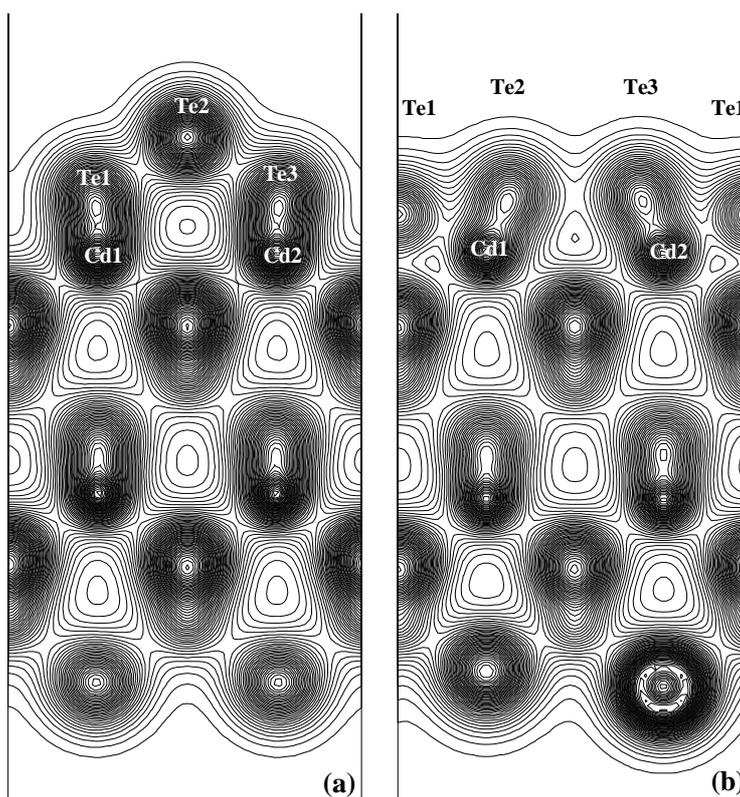


Figure V.11: Contours de la densité de charge parallèles au plan (010) de la surface  $(2\times 1)_{1.5\text{Te}}$  et  $c(2\times 2)_{1.5\text{Te}}$

Pour la surface  $c(2\times 2)_{1.5\text{Te}}$ , la situation est différente ; le centre des trimères est poussé vers le bas de  $0.057\text{\AA}$  et ceux aux extrémités sont poussés vers le haut de  $0.029\text{\AA}$ . Les atomes  $\text{Cd}_1$  et  $\text{Cd}_4$  de la

deuxième couche relaxent vers le haut de  $0.025\text{\AA}$  et  $\text{Cd}_2$ ,  $\text{Cd}_3$  relaxent dans la même direction de  $0.021\text{\AA}$ , et aucun déplacement dans la direction  $[1\bar{1}0]$  n'est trouvé. On peut dire que le renforcement des liaisons Cd-Te et Te-Te de la reconstruction  $(2\times 1)_{1.5\text{Te}}$  réduirait les tensions en surface et amènera à ce que cette reconstruction serait énergétiquement plus stable comparée à la reconstruction  $c(2\times 2)_{1.5\text{Te}}$ .

Finalement, pour un recouvrement en Te de 2.0 d'une surface reconstruite en  $(2\times 1)_{2.0\text{Te}}$ , les déplacements atomiques sont représentés sur le tableau V.7. On trouve que les relaxations atomiques s'opèrent exclusivement dans la direction  $[001]$ , avec un fort buckling vertical des adatoms de Te. On estime que cette reconstruction connaît beaucoup de tensions entre les atomes au niveau de la surface, car les atomes sont figés par rapport aux directions  $[1\bar{1}0]$  et  $[001]$ . Par conséquent on prévoit qu'elle va avoir une énergie de surface conséquente.

Tableau V.7. Déplacements atomiques de la surface  $c(2\times 2)_{2.0\text{Te}}$

	$\delta_x$	$\delta_y$	$\delta_z$
Te <sub>1</sub>	0.0	0.0	+0.2354
Te <sub>2</sub>	0.0	0.0	+0.0021
Te <sub>3</sub>	0.0	0.0	+0.2354
Te <sub>4</sub>	0.0	0.0	+0.0021
Te <sub>5</sub>	0.00	0.0	+0.2354
Te <sub>6</sub>	0.0	0.0	+0.0021
Te <sub>7</sub>	0.0	0.0	+0.2354
Te <sub>8</sub>	0.0	0.0	+0.0021
Cd <sub>1</sub>	0.0	0.0	+0.0013
Cd <sub>2</sub>	0.0	0.0	+0.0013
Cd <sub>3</sub>	0.0	0.0	+0.0013
Cd <sub>4</sub>	0.0	0.0	+0.0013
Te <sub>9</sub>	0.0	0.0	+0.0017
Te <sub>10</sub>	0.0	0.0	+0.0017
Te <sub>11</sub>	0.0	0.0	+0.0017
Te <sub>12</sub>	0.0	0.0	+0.0017
Cd <sub>5</sub>	0.0	0.0	-0.0001
Cd <sub>6</sub>	0.0	0.0	-0.0001
Cd <sub>7</sub>	0.0	0.0	-0.0001
Cd <sub>8</sub>	0.0	0.0	-0.0001

sur la figure V.12 sont représentés les contours des densités de charges de valence projetés sur le plan (010) de la surface  $c(2 \times 2)_{2,0\text{Te}}$ . On voit clairement le buckling entre les atomes de Te ( $\text{Te}_1$  et  $\text{Te}_3$ ) et les autres  $\text{Te}_2$  et  $\text{Te}_4$  qui sont les plus liés avec les atomes de Cd ( $\text{Cd1}$  et  $\text{Cd2}$ ) de la deuxième couche où on remarque le partage de charges.

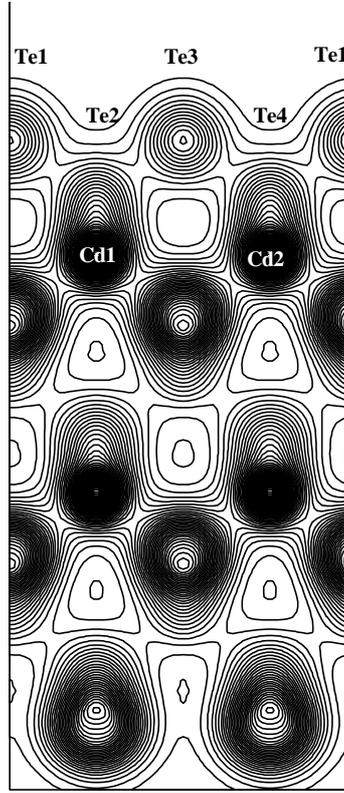


Figure V.12: Contours de la densité de charge projetés dans le plan (010) de la surface  $(2 \times 1)_{2,0\text{Te}}$

#### V.4. Les énergies libres des différentes reconstructions de la surface CdTe(001)

Pour le CdTe, l'énergie de surface est calculée par rapport aux potentiels chimiques du Cd et Te en utilisant le schéma introduit par Quian *et al.* [V.21]. En se basant sur l'équation (IV.31), l'énergie libre par unité de surface  $\gamma$  est calculée en fonction de la configuration et de la composition atomique de la cellule :

$$2A\gamma = E_{slab}^{tot} - N_{Cd}E_{CdTe}^{bulk} - (N_{Te} - N_{Cd})\mu_{Te} \quad (\text{V.3})$$

où  $A$  représente l'aire totale de la surface (elle est multipliée par 2 car on est en présence de deux surfaces),  $E_{slab}^{tot}$  ( $= F_s$ ) est l'énergie totale du slab considéré et  $E_{CdTe}^{bulk}$  correspond au potentiel chimique du CdTe dans sa structure en volume. Les énergies totales correspondant à ces espèces chimiques Cd et Te sont calculées dans leurs phases les plus stables. Le cadmium cristallise dans la structure hexagonale compacte dont le groupe d'espace est P63/mmc (numéro du groupe d'espace est : 194) [V.22]. Le tellure cristallise dans la structure trigonale, de groupe d'espace P3121 (numéro du groupe

d'espace: 152) [V.23]. Les variables  $\mu_{Cd}$  et  $\mu_{Te}$  sont les potentiels chimiques du Cd et du Te respectivement, et on a d'après (IV.30 et IV.34) :

$$\mu_{Cd} + \mu_{Te} = \mu_{CdTe}^{bulk} = \mu_{Cd}^{bulk} + \mu_{Te}^{bulk} + \Delta H \quad (V.4)$$

La limite supérieure de  $\mu_{Te}$  est  $\mu_{Te}^{bulk}$  et sa limite inférieure est  $(\mu_{Te}^{bulk} - \Delta H)$ , tel que  $H$  représente l'énergie de formation du CdTe dans structure en volume. La valeur calculée de  $\Delta H$  qui est de -0.73 eV, elle est inférieure à la valeur expérimentale -1.05 eV [V.22] et légèrement supérieure à la valeur calculée par Gundel, qui est de -0.67 eV [V.17].

Après avoir calculé les énergies totales des différents slab ayant les différentes reconstructions décrites auparavant, on peut étudier la stabilité thermodynamique de ces différentes reconstructions. Pour cela, on trace sur la figure V.13 les courbes des variations des énergies libres de surfaces en fonction du potentiel chimique  $\mu_{Te}$  en appliquant l'équation (V.3). On a aussi rajouté la variation de la surface terminée Te non-reconstruite de recouvrement 1.0 ( $C = 1$ , Te-non-rec.).

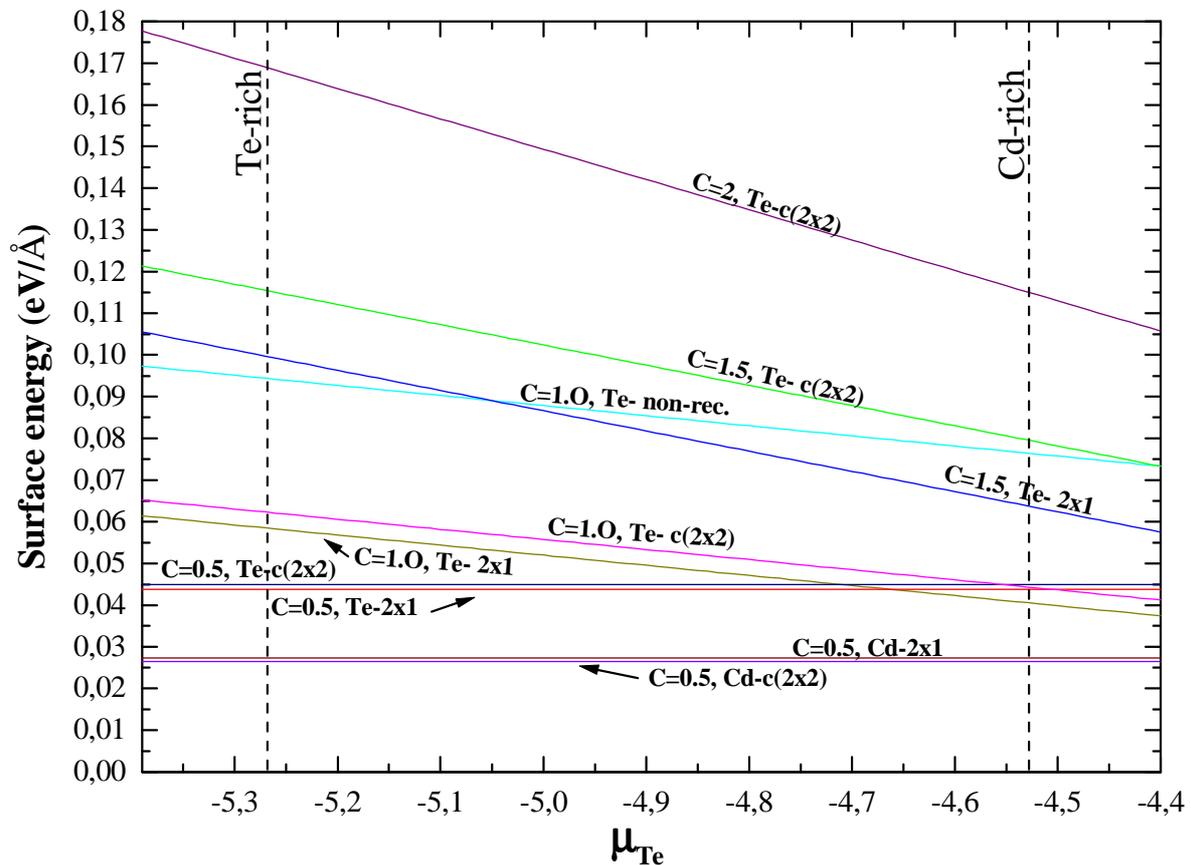


Figure V.13: Variation de l'énergie libre de surface en fonction du potentiel chimique du Te.

Il est à noter que les terminaisons les plus stables possèdent les valeurs minimales de l'énergie libre qui doit rester positive afin d'assurer l'équilibre entre la surface et l'état massif. On remarque que les courbes des reconstructions relatives aux recouvrements 0.5 sont des droites horizontales, ceci est dû au fait que le nombre des différentes espèces présentes dans le slab est le même et ainsi leurs énergies

libres ne vont plus dépendre du potentiel chimique. Ceci est en bon accord avec les résultats de Gundel [V.17].

On constate que la surface terminée-Cd reconstruite en  $c(2 \times 2)$  est la plus stable de toutes les reconstructions, y compris celle terminée-Cd et reconstruite  $(2 \times 1)$ . Ceci est en accord avec l'analyse de spectres XPS [V.24], car à basse température, cette reconstruction est considérée comme une surface de base à terminaison Cd [V.25]. Avec le même recouvrement pour la surface terminée-Te, nous avons trouvé un comportement inverse; la reconstruction  $(1 \times 2)$  est plus stable que celle  $c(2 \times 2)$ .

Par la suite, quand on insert les conditions au limites de  $\mu_{Te}$  dans l'équation (V.3), on obtient les deux équations suivantes, qui représentent les énergies de la surface riche-Cd ( $\gamma_{Cd}$ ) et riche-Te ( $\gamma_{Te}$ ) respectivement :

$$2A\gamma_{Cd} = E_{slab}^{tot} - N_{Cd}\mu_{CdTe}^{bulk} - [(N_{Te} - N_{Cd})(\mu_{CdTe}^{bulk} - \mu_{Cd}^{bulk})] \quad (V.5)$$

$$2A\gamma_{Te} = \gamma_{Cd} - (N_{Te} - N_{Cd})\Delta H \quad (V.6)$$

Sur le tableau V.8, on a représenté les différentes énergies de surface riches-Te et riches-Cd calculées à partir des excès en espèces chimiques Te, et Cd données par :

$$\Delta N_{Te} = N_{Te} - N_{Cd} \quad (V.7)$$

On trouve que les énergies de surface des deux reconstructions  $c(2 \times 2)_{0.5Cd}$  et  $(2 \times 1)_{0.5Cd}$ , diffèrent seulement par une petite valeur  $\Delta E$ . Dans la référence [V.26], les auteurs expliquent ceci qualitativement en termes d'interactions électroniques de Coulomb ; la distance entre les métaux voisins est plus petite dans la reconstruction  $(2 \times 1)_{0.5Cd}$ . Dans nos calculs, on trouve que  $\Delta E = 0.016$  eV, en accord avec le résultat de Gundel ( $\Delta E \approx 0.016$  eV) [V.17]. A titre de comparatif,  $\Delta E \approx 0.03$  eV pour le cas du ZnSe [V.26 - V.28].

Ce facteur joue un rôle crucial dans la transition de phase déjà étudiée pour le CdTe [V.29 - V.30]: dans le vide à température au-dessous de la valeur critique d'à peu près  $T_c = 270^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ , la surface révèle une reconstruction mixte  $c(2 \times 2)$ - $(2 \times 1)$  avec une prédominance claire de la reconstruction  $c(2 \times 2)$  proche (mais au-dessous) de la température critique  $T_c$ .

La surface  $c(2 \times 2)_{2.0Cd}$  possède la plus grande énergie de surface. Ceci est dû au fait que cette surface est la plus dure, parce qu'elle possède des liens plus forts. Par conséquent, la rupture des liaisons en surface serait plus coûteuse en énergie.

Tableau V.8: Les excès en espèces chimiques et énergies de surfaces calculées par la méthode basée sur l'énergie libre pour les différents types de surfaces et recouvrements.

Recouvrement	$\gamma_{Cd}(eV/\text{\AA}^2)$			$\gamma_{Te}(eV/\text{\AA}^2)$			
	$\Delta N_{Te}$	Rec. $c(2\times 2)$	Rec. $(2\times 1)$	$\Delta N_{Te}$	Rec. $(2\times 1)$	Rec. $c(2\times 2)$	Non-Rec
0.5	0.0	0.0271	0.0273	0.0	0.0434	0.0437	
1.0				4.0	0.0583	0.0621	0.0942
1.5				8.0	0.0993	0.1150	
2.0				12.0		0.1684	

Pour comparer les résultats obtenus, une autre méthode de calcul des énergies de surface a été utilisée, c'est celle qui concerne le cas des slab non stœchiométriques (sec. IV.5.2). En utilisant l'équation (IV.10), les énergies de surface  $\gamma$  sont calculées et reportées dans le tableau V.9.

Tableau V.9: Les énergies de surfaces calculées pour les différents types de surfaces et recouvrements.

Recouvrement	$\gamma_{Cd}(eV/\text{\AA}^2)$		$\gamma_{Te}(eV/\text{\AA}^2)$		
	Rec. $c(2\times 2)$	Rec. $(2\times 1)$	Rec. $(2\times 1)$	Rec. $c(2\times 2)$	Non-Rec
0.5	0.0267	0.0269	0.0429	0.0433	
1.0			0.0579	0.0627	0.0926
1.5			0.0981	0.1132	
2.0				0.1659	

Un bon accord a été trouvé entre les résultats obtenus par les deux méthodes de calcul. Le résultat le plus important concerne le fait que l'énergie de surface de la reconstruction  $(2\times 1)_{1.0Te}$ , qui vaut  $0,0583 eV/\text{\AA}^2$ , est plus importante que l'énergie de surface de la reconstruction  $c(2\times 2)_{0.5Cd}$  qui est de  $0,0271 eV/\text{\AA}^2$  (tab. V.8). Ainsi le coût en énergie de surface pour former les facette des îlots 3D (boîtes quantiques)  $\Delta\gamma = \gamma_{SK} - \gamma$  (sec. II.1.2.2) pour une surface riche-Te sera plus petit par rapport à celui d'une surface riche-Cd. D'après l'équation (II.13), la surface riche-Te va avoir donc un facteur  $\eta > 1$ , condition pour laquelle on peut obtenir la transition SK avant la transition plastique (voir sec.II.1.2.2). On remarque aussi qu'au fur et à mesure que la surface est riche-Te en passant de la reconstruction  $c(2\times 2)_{0.5Te}$  à la reconstruction  $c(2\times 2)_{2.0Te}$ , l'énergie de surface passe de  $0,0434 eV/\text{\AA}^2$  à  $0,1684 eV/\text{\AA}^2$ . En plus, lorsque le recouvrement en Tellure augmente par un facteur 4, l'énergie de surface augmente avec le même rapport. Enfin, la surface reconstruite  $(2\times 1)_{1.0Te}$  est plus stable en énergie par rapport à la même surface non-reconstruite ( $0,09419 eV/\text{\AA}^2$ ). Ceci confirme que la surface va se reconstruire pour minimiser son énergie de surface.

**V.5. Bibliographie**

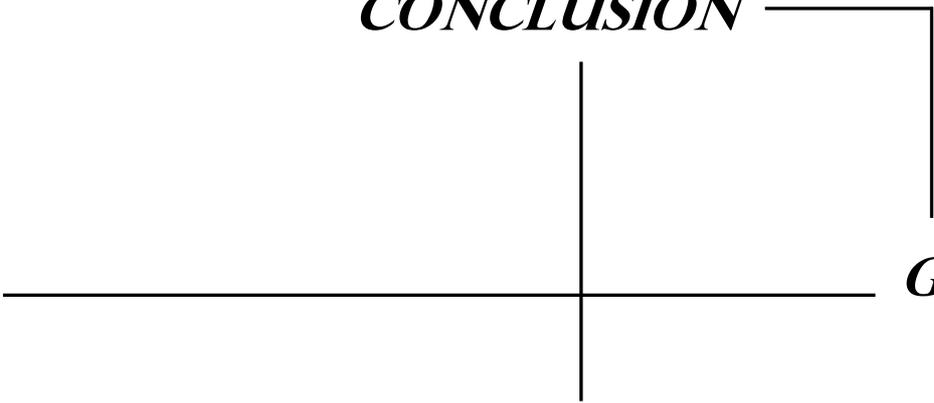
- [V.1] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892.
- [V.2] G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- [V.3] G. Kresse, J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15.
- [V.4] G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.
- [V.5] D. M. Ceperley, B.I. Adler, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [V.6] E.-Zuo Liu, C.-Yu Wang, Surf. Sci. 600 (2006) 2007.
- [V.7] L. Zhu, K.L. Yao, Z.L. Liu, Y.B. Li, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 095001.
- [V.8] D. Alfè, M.J. Gillan, J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) L435.
- [V.9] F.D. Murnaghan, Proc Natl. Acad. Sci. USA, 30 (1944) 5390.
- [V.10] S. -H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev. B **60**, 5404 (1999).
- [V.11] J. R. Mei and V. Lemos, Solid State Commun. 52 (1984) 785.
- [V.12] N. E. Christensen and O. B. Christensen, Phys. Rev. B **33** (1986) 4739.
- [V.13] in *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, edited by O. Madelung and M. Schulz, Landolt- Börnstein, New Series, Group III, Vol. 22 Pt. a (Springer-Verlag, Berlin, 1987).
- [V.14] C. Noguera, 'Physics and Chemistry at oxides surfaces', Cambridge University press, (2005).
- [V.15] H. J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [V.16] M.B. Veron, M. Sauvage-Simkin, V.H. Etgens, S. Tatarenko, H.A. Van Der Vegt, S. Ferrer, App. Phys. Lett. 67 (1995) 3957
- [V.17] S. Gundel, A. Fleszar, W. Faschinger, W. Hanke, Phys. Rev. B 59 (1999) 15261.
- [V.18] M. Ahr, M. Biehl, T. Volkmann, Comp. Phys. Comm. **147**, 107 (2002)
- [V.19] M. Ahr, M. Biehl, Surface Science **505** (2002) 124.
- [V.20] M. D. Pashley, Physical Review B 40 (1989) 10481.
- [V.21] G.-Xin Qian, R.M. Martin, D.J. Chadi, Phys. Rev. B 38 (1988) 7649.
- [V.22] D. A. Edwards, W. E. Wallace, and R. S. Craig, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 5256
- [V.23] P. Cherin, and P. Unger, *Acta Crystallogr.*, 1967, **23**, 670.
- [V.24] L. Seehofer, G. Falkenberg, R. L. Johnson, V. H. Etgens, S. Tatarenko, D. Brun and B. Daudin, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 1680.
- [V.25] S. Tatarenko, F. Bassani, J. C. Klein, K. Saminadayar, J. Cibert, and V. H. Etgens, *J. Vac. Sci. Technol.*A 12, 140 (1994).
- [V.26] A. Garcia and J. Northrup, *J. Vac. Sci. Technol.* B **12** (1994) 2678.
- [V.27] C.H. Park, D.J. Chadi, Phys. Rev. B **49** (1994) 16647.
- [V.28] S. Gundel, thèse de doctorat, Université de Würzburg (1997).
- [V.29] J. Cibert and S. Tatarenko : dans "The Surface Structure of a II-VI Compound: CdTe", Defect and Diffusion Forum **150–151** (1997) 1–34.

[V.30] S. Tatarenko, B. Daudin, D. Brun, V. H. Etgens, and M. B. Veron, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 18479–18488.

[V.31] H. Neureiter, S. Tatarenko, S. Spranger, and M. Sokolowski, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 2542.

*CONCLUSION*

*GÉNÉRALE*



Dans ce travail, on a effectué des calculs *ab initio* sur la surface du CdTe afin de décrire le concept de formation des boîtes quantiques réalisées expérimentalement par la technique de croissance MBE du CdTe sur un substrat de ZnTe. Contrairement aux hétérostructures de type III-V, où les îlots 3D se forment spontanément grâce au désaccord de maille, pour les II-VI, un traitement spécifique en surface lors de la croissance est nécessaire et qui concerne le dépôt du Tellure amorphe au niveau de la surface. Par ailleurs, une surface de CdTe qui est enrichie en cadmium ne révèle pas une telle transition 2D-3D. Ainsi, d'après le modèle d'équilibre, le calcul des énergies de surfaces du CdTe, riche-Cd et riche-Te s'est avéré nécessaire.

La surface CdTe(001), est caractérisée par les deux terminaisons Cd et Te. Avant d'entamer cette étude, il était nécessaire de déterminer le nombre de couches atomiques que contient le slab de surface. Pour cela, on a relaxé une supercellule de CdTe-(1×1) constituée de 31 couches atomiques et qui est terminée par du tellure ou du cadmium. On a remarqué alors, que les oscillations sont plus importantes au niveau des cinq couches atomiques de la surface, ce qui veut dire que le slab de surface peut contenir 9 couches atomiques. Par la suite, un total de dix reconstructions ont été optimisées en utilisant l'approche de minimisation des forces de Hellman-Feymann sur les structures en slabs. Pour une surface terminée-Cd, reconstruite en  $c(2 \times 2)$  avec un taux de recouvrement de 0.5, les valeurs et les sens de déplacements atomiques calculés à la surface sont en bon accord avec les données expérimentales de GIXD et les résultats de calcul de Gundel et *al.* Une conservation de la distance anion-cation a été observée, ce qui va procurer plus de stabilité à cette surface par rapport à celle terminée-Cd, reconstruite en  $(2 \times 1)$  et avec un taux de recouvrement de 0.5. Ces deux reconstructions montrent une hybridation planaire de type  $sp^2$  au niveau de la surface, mise en évidence par les contours des densités de charges correspondantes, qui révèlent aussi que les relaxations ainsi que les reconstructions atomiques en surface dépendent fortement des transferts de charge entre les anions et les cations ainsi que pour leurs liaisons pendantes correspondantes.

La reconstruction  $(1 \times 2)$  d'une surface terminée Te avec un taux de recouvrement 0.5 montre une géométrie pyramidale qui est caractérisée par l'hybridation  $s^2p^3$ . En augmentant le taux de recouvrement à 1, la reconstruction  $(2 \times 1)$  est caractérisée par la formation des dimères. Les contours de la densité de charge correspondante montrent la forte liaison entre les dimères et aussi avec les atomes de Cd, révélant ainsi un caractère fortement ionique de cette surface.

Sur la surface caractérisée par un taux de recouvrement de 1.5 de Te, un fort buckling des atomes de Te est révélé sur le tracé des contours de densité de charge. Ce buckling est dû au transfert de charges entre les atomes situés aux extrémités des trimères vers l'atome du centre.

Les énergies de surfaces sont calculées en utilisant deux méthodes de calcul, celle basée sur le schéma introduit par Quian et *al* et celle qui est caractéristique des slab de surfaces non stœchiométriques. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont en bon accord.

On trouve que l'énergie de surface de la reconstruction  $(2 \times 1)_{1.0\text{Te}}$  est plus importante que l'énergie de surface de la reconstruction  $c(2 \times 2)_{0.5\text{Cd}}$ . Il en résulte que le coût en énergie de surface pour former les facettes des îlots 3D pour une surface riche-Te sera plus petit que celui d'une surface riche-Cd. La surface riche-Te va avoir donc un facteur  $\eta > 1$ , condition pour laquelle on peut obtenir la transition SK avant la transition plastique. Expérimentalement (par dépôts de tellure amorphe), l'hétérostructure CdTe/ZnTe devient riche en Te. Ceci favorise la transition 2D-3D et fait apparaître des boîtes quantiques de CdTe.

Cependant la difficulté de formation des boîtes quantiques dans les semiconducteurs II-VI ne concerne pas uniquement les boîtes CdTe déposées sur du ZnTe. En effet, les boîtes de CdSe déposées sur du ZnSe ne se forment pas spontanément malgré le désaccord de maille des deux semiconducteurs. Comme pour le cas des boîtes de CdTe, celles de CdSe peuvent se former grâce au dépôt de Sélénium amorphe sur la couche contrainte de CdSe. Un calcul des énergies de surface du CdSe sous excès de Cd et de Se serait nécessaire pour décrire l'apparition de ces boîtes.

D'autre part, la formation des boîtes n'est pas évidente aussi pour le cas des nitrures. La synthèse des boîtes quantiques de GaN/AlN ou alors AlGaN/AlN et InGaN/GaN peut être réalisée par deux méthodes: soit par dépôt de GaN sous riches conditions d'azote riches-N ou de Gallium riches-Ga suivies par des interruptions de croissances. Dans les deux cas, les boîtes quantiques de GaN auront une forme pyramidale de facettes  $\{1-103\}$ , et aucune interdiffusion des atomes Ga-Al n'est observée. L'application de conditions de croissance riches-N provoque une réduction de la mobilité des espèces adsorbées au cours de la croissance qui se traduit, en règle générale, en une densité élevée ( $10^{11}$ - $10^{12}\text{cm}^{-2}$ ) des petites boîtes quantiques (1-2 nm de hauteur). Par contre, les conditions riches-Ga, améliorent la mobilité des atomes en surface, conduisant à la diminution de la densité des boîtes ( $10^{10}$ - $10^{11}\text{cm}^{-2}$ ) et une élongation de leurs tailles (2-5 nm de haut). Une étude ab initio de ces dispositifs s'avère donc nécessaire aussi.

Comme perspectives, on s'intéressera à l'étude ab initio sur la croissance des fils quantiques de ZnTe qui sont très utiles pour l'étude des mécanismes de spintronique à 1 Dimension. En plus, ces fils quantiques peuvent incorporer en eux des boîtes quantiques de CdTe et être utilisés comme sources de photons uniques plus performantes ou alors comme sondes optiques très sensibles des propriétés de spin.

### Résumé

Les hétérostructures de semi-conducteurs III-V montrent sous des conditions de croissance bien spécifiques une transition Stranski–Krastanow 2D-3D due au désaccord entre les paramètres de maille des matériaux. Pour les hétérostructures II-VI telles que CdTe/ZnTe, ceci est beaucoup moins évident malgré le désaccord de maille ; une transition plastique apparaît aux dépends de la transition élastique 3D. Cependant, par un procédé de croissance, qui consiste à couvrir les couches 2D de CdTe fortement contraintes par des couches minces de tellure amorphe, va favoriser l'apparition des boîtes quantiques. Ceci est dû au fait que la surface riche en Tellure va voir une énergie plus grande et donc un coût en énergie de surface des facettes des îlots 3D plus petit. Ceci peut être décrit par une étude ab initio en utilisant le code VASP, qui consistera à calculer les énergies de surface du CdTe en fonction des taux de couverture en atomes de Tellure.

*Mots clés : boîtes quantiques de CdTe, Tellure amorphe, code VASP, énergies de surface.*

### Abstract

Heterostructures of semiconductors III-V show under specific growth conditions, a Stranski-Krastanow 2D-3D transition due to the combination of lattice-mismatched semiconductors. For II-VI heterostructures such as CdTe/ZnTe, this is much less obvious in spite of the dissension of mesh and a plastic transition appears with depend on the elastic transition 3D. However, by a process of growth which consists to cover the highly strained 2D CdTe layers by thin films of amorphous Tellurium will support the appearance of the small islands 3D. This is due to the fact that the surface rich in Tellurium will obtain a larger energy and thus a smaller cost in surface energy of the 3D islands facets. This can be described by an ab initio study by using the code VASP, which will consist in calculating energies of surface of CdTe according to the rates of Tellurium coverage.

*Keywords : CdTe quantum dots, amorphous tellurium, VASP code, surface energies.*

### ملخص

المركبات المتعددة لأنصاف النواقل III-V في ظل ظروف نمو محددة جدا، تظهر نوع من الإنتقال مسمي Stranski-Krastanow ثنائي و ثلاثي الأبعاد بسبب الإختلاف بين المعايير الشبكية للمواد.

بالنسبة للمركبات المتعددة II-VI مثل CdTe/ZnTe ، هذا أقل وضوحا بكثير على الرغم من عدم تطابق المعايير الشبكية مع إنتقال بلاستيكي ينتج عنه تحول مرن ثلاثي الأبعاد. ومع ذلك، فإن طريقة نمو ثنائية الأبعاد تغطي طبقات من CdTe مقيدة بشدة بطبقات رقيقة من التيلوريوم غير متبلور التي تظهر على شكل كتل ثلاثية الأبعاد وذلك لأن السطح المشبع ب Ti سوف يكتسب المزيد من الطاقة وبالتالي التكلفة في الطاقة على جوانب السطح ثلاثي الأبعاد تكون أصغر. هذا يمكن وصفه من خلال دراسة باستخدام VASP ، وهو لحساب معدلات طاقات السطح بدلالة معدل عنصر Te.

### الكلمات المفتاحية:

العلب الكمية لأكاديميوم/ تيلوريوم , التيلوريوم غير متبلور , برنامج VASP , طاقات السطح

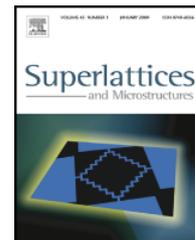




ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

## Superlattices and Microstructures

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/superlattices](http://www.elsevier.com/locate/superlattices)

## Review

## Ab initio investigation of the CdTe (001) surface

B. Rerbal<sup>a,\*</sup>, G. Merad<sup>a</sup>, H. Mariette<sup>b</sup>, H.I. Faraoun<sup>a</sup>, J.-M. Raulot<sup>c</sup><sup>a</sup> Laboratoire d'Etude et Prédiction de Matériaux, URMER, Faculté des Sciences, Université A.Belkaïd, B.P. 119, Tlemcen, Algérie<sup>b</sup> CEA-CNRS group "Nanophysique et semiconducteurs", Institut Néel/CNRS and CEA/INAC/SP2M, 25 avenue des martyrs, 38054 Grenoble, France<sup>c</sup> UMR CNRS 7078, Institut Supérieur de Génie Mécanique et Productique (ISGMP) Bat. B, Ile de Saulcy, F57045 Metz, Cedex 1, France

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 16 June 2009

Received in revised form

21 July 2009

Accepted 25 July 2009

Available online 8 August 2009

## Keywords:

CdTe

Ab initio calculations

Surface energy

## ABSTRACT

Based on first-principles density functional pseudopotential calculations, the CdTe (001) surface has been studied. Atomic configurations of different reconstructions are obtained with good accuracy. This reveals the efficiency of the force calculation for the surface relaxations. The surface energies were calculated on relaxed surface slabs as a function of the chemical potentials. The main result is that the energy of the Te-terminated dimerized surface with a  $(2 \times 1)$  reconstruction is larger than the Cd-terminated  $c(2 \times 2)$  reconstructed surface. This is in agreement with what was suspected by the equilibrium model introduced by F. Tinjod et al., which explains the formation of the quantum dots in CdTe/ZnTe superstructures.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## Contents

1. Introduction.....	734
2. Computational method.....	734
3. Results and discussions .....	735
3.1. Surface relaxation and reconstructions.....	735
3.2. Surface energies .....	742
4. Conclusions.....	743
Acknowledgement .....	744
References.....	744

\* Corresponding author. Tel.: +213 43215887; fax: +213 43215887.  
E-mail address: [b\\_rerbal@mail.univ-tlemcen.dz](mailto:b_rerbal@mail.univ-tlemcen.dz) (B. Rerbal).

## 1. Introduction

Quantum dots (QDs) have attracted much attention due to the potential advantages of QD-based electronic and optoelectronic devices such as QD lasers [1–3] and infrared photodetectors [4–6]. Due to recent progress in the realization of single-photon sources based on single QDs, they are implemented in the field of quantum information processing devices [7,8].

The formation of coherent QDs during epitaxial growth was observed in lattice mismatched systems in Stranski–Krastanov (SK) growth mode [9]. This growth mode allows the relaxation of highly strained 2D layers through the stress-free facets of 3D islands instead of generating misfit dislocations (MDs) [10]. Among the various kinds of QDs, III–Vs are the most extensively studied systems [11–13]. However, relatively few works have been performed on the growth of II–VI QDs due to the difficulty of clearly observing a 2D–3D transition [14–16]. Indeed, the formation of QDs by epitaxy is well established for the III–V semiconductors systems, for example the InAs layers grown on GaAs [17]. The large mismatch ( $\Delta a/a \approx 7\%$ ) between these two semiconductors is seen as the driving force which induces the 2D–3D change of the surface morphology with the formation of SK islands. In the case of II–VI systems, such as CdTe/ZnTe, which can exhibit mismatch as large as  $\Delta a/a = 6.3\%$ , the 2D–3D transition is much less obvious; no clear 3D reflection high-energy electron diffraction (RHEED) pattern has been reported during growth, although zero-dimensional behaviour was obtained [18,19]. Indeed, above a critical thickness, MDs form easier than in III–Vs, as clearly observed by Cibert et al. [20] corresponding to the plastic relaxation [10].

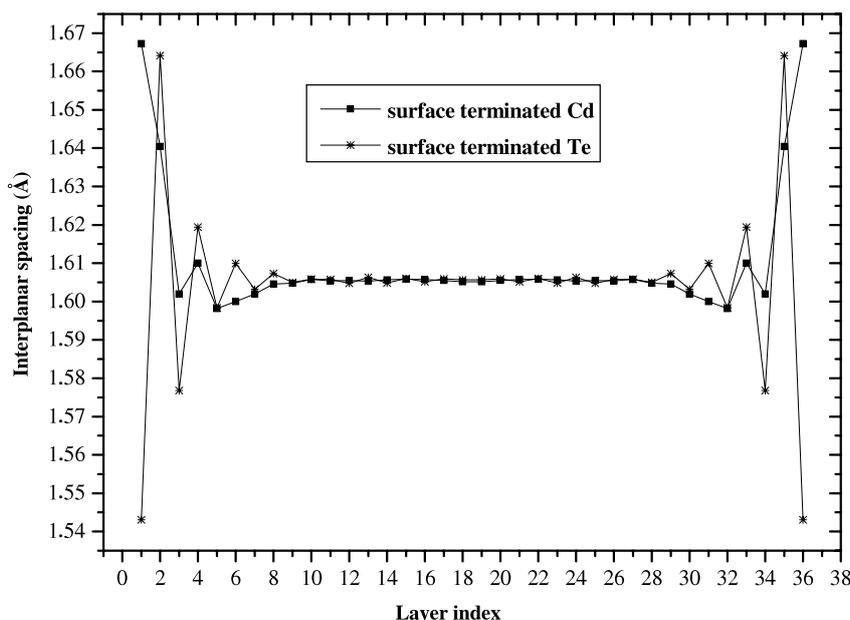
A new growth process has been developed to have a clear 2D–3D transition [21]. It consists to cover the highly strained 2D CdTe layers with thin films of amorphous Tellurium. After desorbing all the Te by heating the sample for a few minutes at 220 °C (below the CdTe growth temperature), the RHEED pattern reappears and is completely spotty, revealing a clear 3D morphology. Thus, this 2D–3D transition does not correspond to the standard description of the SK growth mode, but involves a rearrangement of the surface that is induced after the growth by exposing the II–VI layers to its group-VI element.

To explain the occurrence of this 2D–3D morphology transition, an equilibrium model was proposed by Tinjod et al. [22,23], which takes into account not only the lattices mismatch but also the misfit dislocation and the surface energy. It was reported that it is possible to induce the 2D–3D transition before the plastic transition by decreasing the surface energy cost  $\Delta\gamma$  for creating island facets ( $\Delta\gamma = \gamma_{SK} - \gamma_{2D}$ ), where  $\gamma_{SK}$  is the energy of the 3D surface and  $\gamma_{2D}$  is the film surface energy. This interpretation explains the experimental result of depositing amorphous Te onto 2D CdTe strained layer. The expected decrease of  $\Delta\gamma$  by exposing the II–VI layers to a large quantity of the group-VI element corresponds to an increase of  $\gamma_{2D}$  (in the first order  $\gamma_{SK}$  is not expected to vary as much as  $\gamma_{2D}$  due to the similar shape and aspect ratio of all self-assembled QDs). This can be understood qualitatively as follows: under an excess of Te, the surface reconstruction of CdTe corresponds to a Te coverage equal to 1.0, in contrast to the coverage of a Cd-rich surface which equals 0.5 [24]. Therefore, a Te-rich surface can be considered to be more ionic and is expected to have a larger surface energy. Thus, the energy cost  $\Delta\gamma$  for creating facets is lowered, favouring the 3D transition [22,23].

Such an idea is ascertained in this work by calculating the CdTe surface energies  $\gamma_{2D}$  for different configurations of Cd and Te coverage. The surface energies are calculated via ab initio calculations. The paper is organised as follows; Section 2 describes the calculation method and parameters. In Section 3, we present the different CdTe (001) surface reconstructions, their calculated atomic displacements under relaxation, the valence charge densities and the surface energies. A summary of the most important points is given at the end.

## 2. Computational method

We performed ab initio calculations based on the density functional theory [25] (DFT). Our calculations were performed using the Vienna ab initio simulation package (VASP) [26–28]. The ultrasoft pseudopotentials of Vanderbilt type [29] of the VASP library with a plane wave basis set were utilised. The exchange-correlation potential was treated with the local density approximation (LDA)



**Fig. 1.** Interplanar spacing of a  $(1 \times 1)$  slab geometry terminated with Cadmium (squares) and by Tellurium (stars).

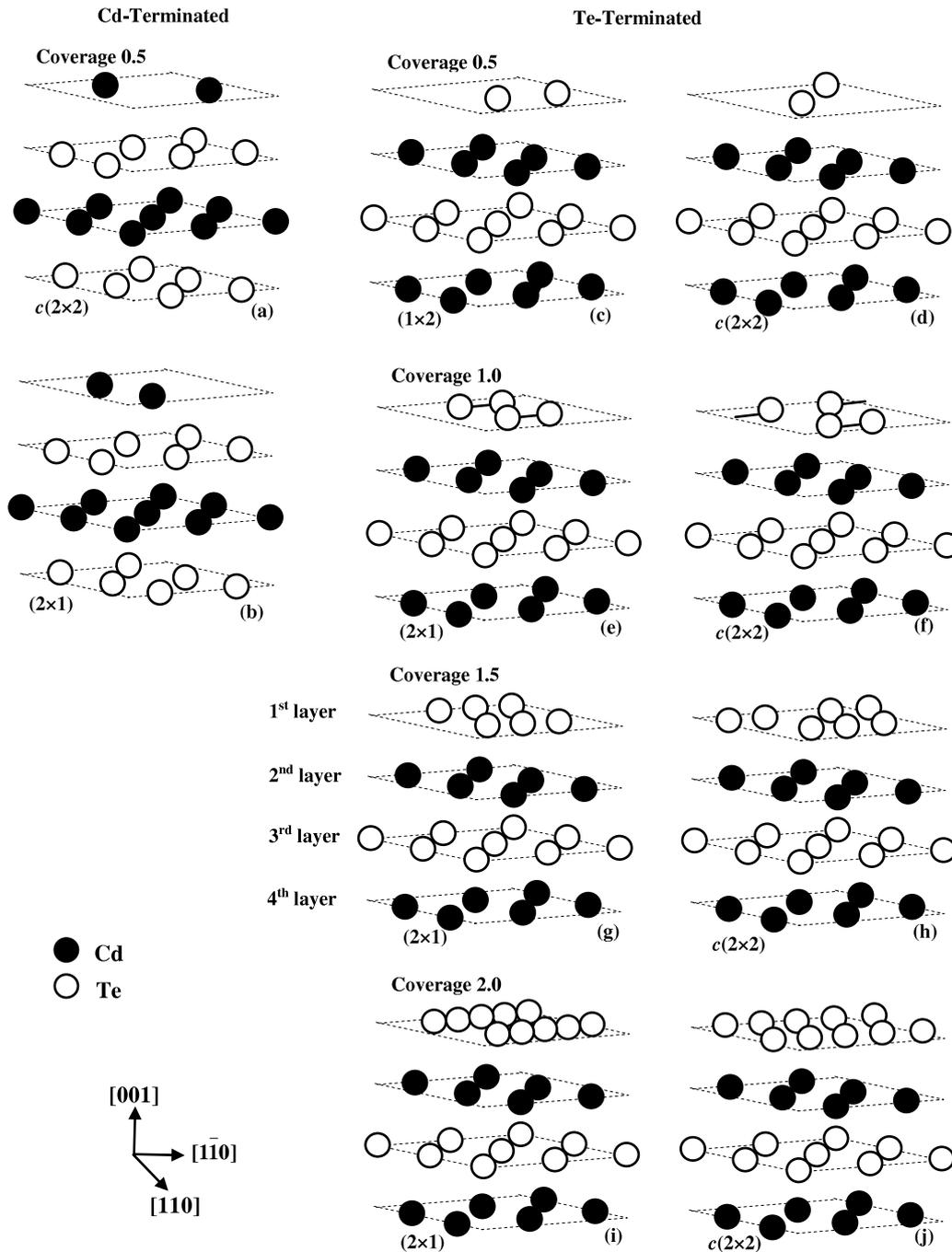
of Ceperley–Adler approximation [30]. We have chosen to use the LDA rather than the generalised gradient approximation (GGA), since it seems to be more accurate for the calculations of surface bond lengths and free energies for a wide range of materials, including in particular oxides [31] and semiconductors [32,33]. In the pseudopotential approach, core electrons that do not participate in the bonding character of the material are frozen and for a given configuration of the ions, the valence electron wave functions are obtained using self-consistent cycle to solve the Kohn–Sham equations. To perform surface calculations, we have considered a supercell with slab geometry containing 32 to 42 atoms, depending on the surface type termination and the population of the adatoms. This structure consists of 9 monoatomic layers plus at least 10 Å of vacuum. Besides the outermost s and p electrons, the shallow semicore Cd 4d electrons are also taken into account. In this work, the chosen kinetic energy cutoff was 170 eV and the Brillouin zone summations are restricted to  $7 \times 7 \times 3$  meshes of special points according the Monkhorst–Pack grid of k-points [34]. All the atomic positions have been relaxed to their ground state by minimizing their Hellmann–Feynman forces using the conjugate gradient algorithm such that all inter-atomic forces were less than 0.02 eV/Å. We left the cell dimensions fixed. The chosen atomic Wigner–Seitz radii of the Cd and Te atoms are respectively 1.577 and 1.535. The calculated CdTe lattice constant is 6.422 Å which is in good agreement with the experimental value of 6.477 Å [35].

We have considered ten (001) surface configurations. In each case the initial positions and distances between adatoms were chosen following geometric considerations. In the case of dimers, a pre-relaxation has been carried out to optimize the inter-dimer distance using a cubic cell of  $10 \text{ \AA}^3$  containing only two Te atoms.

### 3. Results and discussions

#### 3.1. Surface relaxation and reconstructions

There are several ways to minimize the energy of cleaved surfaces, such as surface relaxations and reconstructions to name a few. The relaxation refers to the case when adatoms are displaced from their vertical bulk positions, but with no change in the surface periodicity [36]. As a first step, we perform a relaxation calculation on a supercell of  $(1 \times 1)$  37-layers slab geometry for both cases (Cd and Te-terminated surfaces). The interplanar spacing of the layers is plotted on Fig. 1. We can see for both types of surfaces, starting from the 5th layer, this distance is almost equal to the bulk spacing, meaning that surface effect is significant only for the four last layers.



**Fig. 2.** Reconstructions of the CdTe (001) surface. Unit cell is indicated by dashed lines. Solid lines between atoms in (e) and (f) represent the dimers bond. The positions of the atoms in one layer lie on a regular lattice with its axes oriented in the  $[110]$  direction and the  $[1\bar{1}0]$  direction.

Beyond surface relaxation, reconstruction also plays a key role in surface formation and stability. Actually, surface reconstruction refers to the atomic displacements leading to a change of the surface periodicity and to further relaxations, thus lowering the surface symmetry [36]. CdTe (001) surfaces exhibit various reconstructions depending on experimental growth conditions, such as substrate temperature and stoichiometry. Several of the most elementary CdTe (001) surface reconstructions are shown in Fig. 2. Not all of these reconstructions were experimentally reported; additional configurations are considered to highlight the wide range of possibilities that could occur.

The CdTe (001) surface is polar. Under vacuum this surface is usually Cd terminated. At low temperature, this surface (Fig. 2(a)) is characterized by an adlayer composed of 50% Cd atoms in an alternating Cd-vacancy model leading to a  $c(2 \times 2)$  reconstructed surface [37] (labelled  $c(2 \times 2)_{\text{Cd}}$  in

the following). This is confirmed by XPS studies of thick (001) CdTe layers, which clearly suggest that the reconstructed  $c(2 \times 2)_{\text{Cd}}$  half covered surface is stable in a large range of temperatures [37]. It is also supported by scanning tunnelling microscopy (STM) [38,39] and surface core-level shifts (SCLS's) in photoemission data [40]. This can be understood from simple quantum-mechanical consideration like the electron counting rule (ECR) [41,42], which states that a surface terminated by a complete layer of Cd is excluded. This is the reason why we do not take into account in our calculations a Cd-terminated surface coverage higher than one half.

No change of the surface structure occurs below 300 °C, but under vacuum at the vicinity of 320 °C [37], a  $(2 \times 1)$  surface structure (noted  $(2 \times 1)_{\text{Cd}}$  in the following) is formed. In this reconstruction, the Cd atoms arrange in rows along the [110] direction, which alternate with rows of vacancies (Fig. 2(b)). This is confirmed by grazing incidence x-ray diffraction (GIXD) experiments [43] and reflection high-energy electron diffraction (RHEED) evolution [44,45] for a surface exposed to a Cd flux.

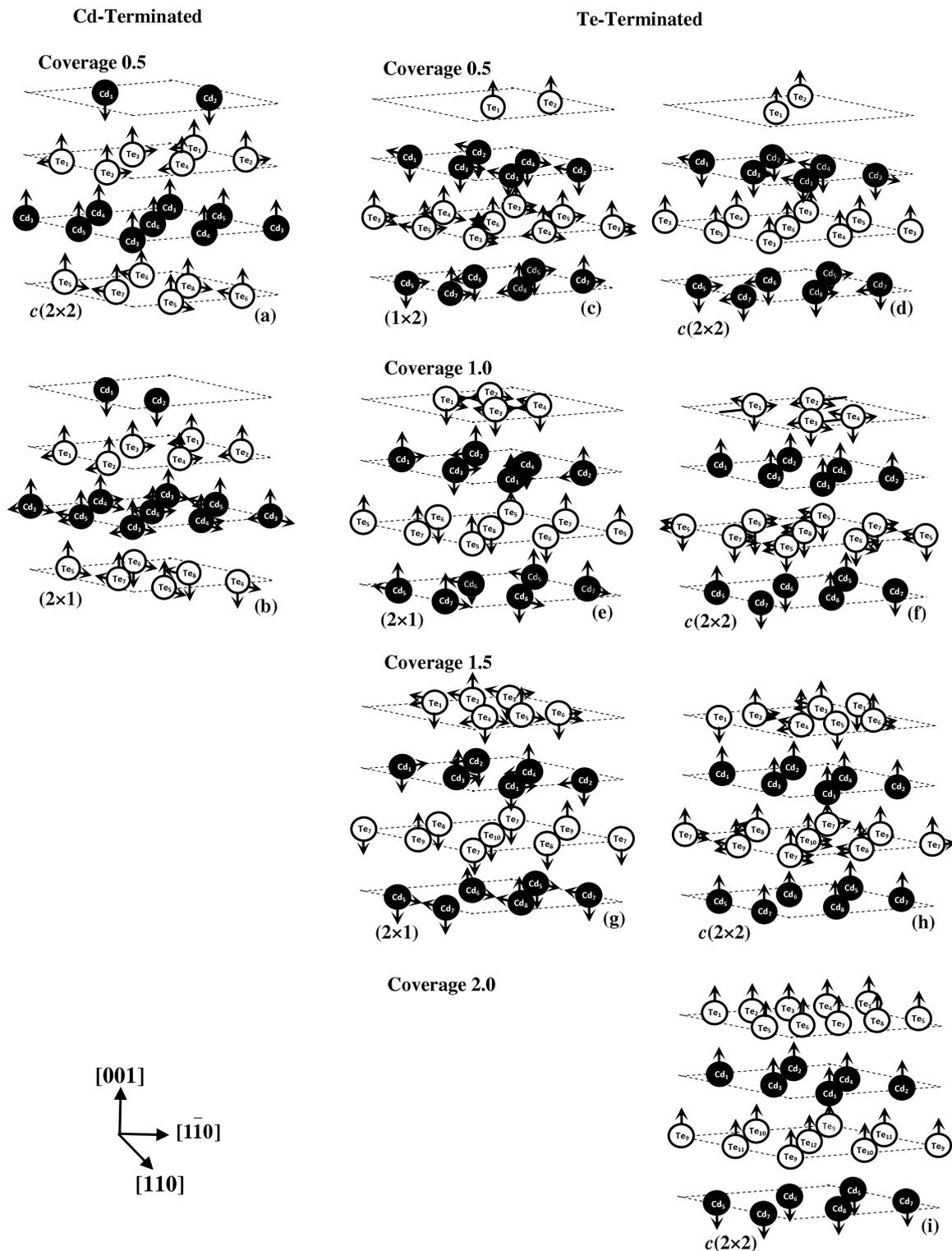
Under a small Te flux, the surface is terminated with a complete monolayer of Te arranged in rows of dimers along the [110] direction (Fig. 2(e)), corresponding to a  $(2 \times 1)$  reconstruction (noted  $(2 \times 1)_{1.0\text{Te}}$  in the following) as observed by STM [46].

At high Te flux and low temperature, one additional Te atom is incorporated into each dimer, such that the Te coverage of the surface becomes 1.5. Such coverage implies the existence of Te trimers formed by Te bridges bound to two underlying Te atoms [45,47]. The symmetry of this reconstruction is still  $(2 \times 1)_{1.5\text{Te}}$  (Fig. 2(g)), since the Te trimers tend to arrange in rows.

To show the impact of the ultrahigh Te flux on the surface energy, we introduce Te coverage equal to 2.0, assuming that all possible sites are occupied. Both reconstructions  $(2 \times 1)_{2.0\text{Te}}$  and  $c(2 \times 2)_{2.0\text{Te}}$  are represented respectively in Fig. 2(i) and (j). Such coverage is possible to obtain experimentally for the CdTe(100) surface below 240 °C, corresponding to a  $(2 \times 1)$  reconstruction [48].

All the reconstructions presented in Fig. 2 have been simulated, with the exception of the  $(2 \times 1)_{2.0\text{Te}}$  surface (Fig. 2(i)). For this case, the obtained high values of stress suggest that this configuration is unlikely to happen because of the high atomic packing that would result from the arrangement. For an understanding of the surface relaxation mechanisms, one can do a detailed structural analysis of the different surfaces described above. This is accomplished by relaxing all the atomic positions until the optimized reconstructed surface is reached. Fig. 3 represents all considered configurations with small arrows indicating the relaxation directions of atoms at the surface, obtained in each case. Moreover, in order to get a better insight into relaxation mechanisms, the valence charge density contours of the  $c(2 \times 2)_{\text{Cd}}$ ,  $(1 \times 2)_{0.5\text{Te}}$ ,  $(2 \times 1)_{1.0\text{Te}}$ ,  $(2 \times 1)_{1.5\text{Te}}$  and  $c(2 \times 2)_{2.0\text{Te}}$  reconstructions are plotted in the (010) plane and displayed in Fig. 4.

The calculated atomic displacements for the  $c(2 \times 2)_{0.5\text{Cd}}$  reconstruction (Fig. 3(a)) are summarized in Table 1 and compared to experimental values of GIXD [49] and calculations of Gundel et al. [50]. We can see a strong inward relaxation of the Cd adlayer (atoms labelled Cd<sub>1</sub> and Cd<sub>2</sub>) by 0.229 Å, experimentally a value of 0.239 Å is measured. As a consequence, Te atoms occupying the second layer (Te<sub>1</sub>–Te<sub>4</sub>) are pushed laterally away from their bulk positions (in the [110] direction) by 0.039 Å, in close agreement with the experimental value 0.036 Å. Also, we found that these Te atoms are relaxed toward the Cd adlayer by 0.011 Å, which is not observed experimentally. This disparity can be explained by the difference between the calculated and experimental values of vertical displacement of Cd adatoms (0.01 Å). The Cd atoms of the third layer (Cd<sub>3</sub> – Cd<sub>6</sub>) move outward by 0.005 Å, this value is identical to that which was found experimentally and slightly different from the values of 0.002 Å found by Gundel et al. [50]. We do not find any lateral displacement of Cd atoms, in agreement with the experimental results. Involved by the rotation of the upper two bonds (Te<sub>3</sub> and Te<sub>4</sub>) on Cd<sub>6</sub>, Te atoms occupying the fourth layer (Te<sub>5</sub> – Te<sub>8</sub>) show a rotation revealed by an opposite displacements by a value of 0.007 Å along the [110] direction, experimentally a value of 0.005 Å is found. This can be explained by the ECR [41,42]. Indeed, in the Cd-vacancy structure  $c(2 \times 2)$ , there are half as many Cd atoms as in a regular Cd atomic layer. Each surface Cd atom provides 2 electrons. The Cd-vacancy structure permits redistribution of these two electrons such that the dangling anion (Te) bonds are fully occupied and the cation (Cd) dangling bonds fully empty, thus leading to a semiconducting energy structure. The Cd dangling bonds become more sp<sup>2</sup>-like resulting



**Fig. 3.** Reconstructions of the CdTe (001) surface. Unit cell is indicated by dashed lines. Small black arrows indicate the direction of relaxation of the atoms.

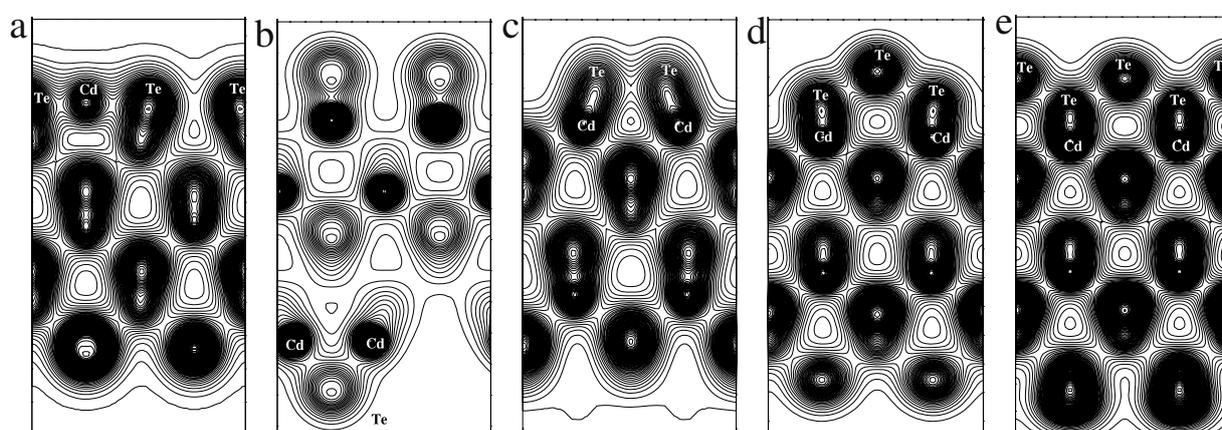
in a planar geometry, whereas the Te dangling bonds get more  $p_z$  character thus causing the inwards and outwards shifts of the corresponding atoms. The planar geometry is visible in the valence charge density contours plot (Fig. 4(a)).

To the best of our knowledge no experimental or theoretical results exist that permit a comparison with our calculations for the remaining considered configurations. Our results are therefore fully predictive.

**Table 1**

Calculated atomic displacements (in Å),  $\delta_x$  (in the  $[1\bar{1}0]$  direction),  $\delta_y$  (in the  $[110]$  direction) and  $\delta_z$  (in the  $[001]$  direction), for the  $c(2 \times 2)_{Cd}$  reconstructed surface, compared to experimental data of Veron et al. [49] and calculations of Gundel et al. [50].

	Present work			Exp. [49]			[50]		
	$\delta_x$	$\delta_y$	$\delta_z$	$\delta_x$	$\delta_y$	$\delta_z$	$\delta_x$	$\delta_y$	$\delta_z$
Cd <sub>1</sub>	0.0	0.0	−0.2291	0.0	0.0	−0.239	0.0	0.0	−0.227
Cd <sub>2</sub>	0.0	0.0	−0.2291						
Te <sub>1</sub>	−0.03906	0.0	+0.0118	−0.036	0.0	0.0	−0.035	0.0	0.0
Te <sub>2</sub>	+0.03906	0.0	+0.0118						
Te <sub>3</sub>	+0.03906	0.0	+0.0118	+0.036	0.0	0.0	+0.035	0.0	0.0
Te <sub>4</sub>	−0.03906	0.0	+0.0118						
Cd <sub>3</sub>	0.0	0.0	+0.0050	0.0	0.0	+0.005	0.0	0.0	+0.002
Cd <sub>4</sub>	0.0	0.0	+0.0050	0.0	0.0	+0.005	0.0	0.0	+0.002
Cd <sub>5</sub>	0.0	0.0	+0.0050						
Cd <sub>6</sub>	0.0	0.0	+0.0050						
Te <sub>5</sub>	0.0	+0.00748	+0.0002	0.0	+0.005	+0.008	0.0	−0.001	−0.005
Te <sub>6</sub>	0.0	−0.00748	+0.0002						
Te <sub>7</sub>	0.0	−0.00748	+0.0002	0.0	−0.005	+0.008	0.0	+0.001	−0.005
Te <sub>8</sub>	0.0	+0.00748	+0.0002						



**Fig. 4.** Contours plot of the valence charge density parallel to the (010) plane of the different configurations: (a)  $c(2 \times 2)_{Cd}$ , (b)  $(1 \times 2)_{0.5Te}$ , (c)  $(2 \times 1)_{1.0Te}$ , (d)  $(2 \times 1)_{1.5Te}$  and (e)  $c(2 \times 2)_{2.0Te}$ .

For the  $(2 \times 1)_{Cd}$  surface (Fig. 3(b)), atomic displacements are summarized in Table 2. Similar to what is found for the  $c(2 \times 2)_{Cd}$  reconstruction, we can see a strong inward relaxation of Cd atoms of the top layer (atoms labelled Cd<sub>1</sub> and Cd<sub>2</sub>) by 0.249 Å. This causes a lateral displacement of Te atoms (Te<sub>1</sub> and Te<sub>4</sub>) from their bulk positions (in the  $[1\bar{1}0]$  direction) by 0.039 Å. These Te atoms are also relaxed by 0.02 Å toward the Cd adlayer. The Cd atoms of the third layer (Cd<sub>3</sub>–Cd<sub>6</sub>) move outward by 0.006 Å and unlike the  $c(2 \times 2)_{Cd}$  reconstruction, we find a lateral displacement of these atoms by 0.014 Å in the same direction as the above Te layer atoms (according to the  $[1\bar{1}0]$  direction). In the direction  $[110]$ , we see a small displacement of 0.004 Å. The Te atoms of the fourth layer (Te<sub>5</sub>–Te<sub>8</sub>) show a displacement of 0.006 Å in the same  $[1\bar{1}0]$  direction as the Cd atoms of the above layer. The atoms Te<sub>5</sub> and Te<sub>7</sub> situated in the same vertical plane as the Cd adatoms show an outward relaxation of 0.021 Å, whereas Te<sub>6</sub> and Te<sub>8</sub> atoms show an inward relaxation of 0.019 Å. However, contrary to the case for the  $c(2 \times 2)_{Cd}$  reconstruction, the  $(2 \times 1)_{Cd}$  reconstruction does not allow an effective relaxation of the surface strain by bond rotations around the Cd<sub>6</sub> atom, since the later moves laterally under relaxation. As a consequence, the binding geometry of the second layer Te atoms to the third layer Cd atoms cannot preserve the tetrahedral angles. Surface strain along the  $[110]$  direction is therefore expected. This suggests that the surface energy of the  $(2 \times 1)_{Cd}$  reconstruction should be more important compared to the surface energy of the  $c(2 \times 2)_{Cd}$  reconstruction.

The CdTe (001) surface terminated with 0.5 atomic layers of Te allows two types of reconstructions:  $(1 \times 2)_{0.5Te}$  and  $c(2 \times 2)_{0.5Te}$  schematised in Fig. 3(c) and (d) respectively. Table 3 summarizes the

**Table 2**

Calculated atomic displacements (in Å),  $\delta_x$  (in the  $[1\bar{1}0]$  direction),  $\delta_y$  (in the  $[110]$  direction) and  $\delta_z$  (in the  $[001]$  direction) for the  $(2 \times 1)_{\text{Cd}}$  reconstructed surface.

	$\delta_x$	$\delta_y$	$\delta_z$
Cd <sub>1</sub>	0.0	0.0	−0.2492
Cd <sub>2</sub>	0.0	0.0	−0.2492
Te <sub>1</sub>	−0.0392	0.0	+0.0207
Te <sub>2</sub>	−0.0392	0.0	+0.0207
Te <sub>3</sub>	+0.0392	0.0	+0.0207
Te <sub>4</sub>	+0.0392	0.0	+0.0207
Cd <sub>3</sub>	−0.0146	+0.0041	+0.0063
Cd <sub>4</sub>	+0.0146	+0.0041	+0.0063
Cd <sub>5</sub>	−0.0146	−0.0041	+0.0063
Cd <sub>6</sub>	+0.0146	−0.0041	+0.0063
Te <sub>5</sub>	0.0	+0.0065	+0.0211
Te <sub>6</sub>	0.0	+0.0065	−0.0195
Te <sub>7</sub>	0.0	−0.0065	+0.0211
Te <sub>8</sub>	0.0	−0.0065	−0.0195

**Table 3**

Calculated atomic displacements (in Å),  $\delta_x$  (in the  $[1\bar{1}0]$  direction),  $\delta_y$  (in the  $[110]$  direction) and  $\delta_z$  (in the  $[001]$  direction), for the  $(1 \times 2)_{0.5\text{Te}}$  and  $c(2 \times 2)_{0.5\text{Te}}$  reconstructed surfaces.

	$(1 \times 2)_{0.5\text{Te}}$			$c(2 \times 2)_{0.5\text{Te}}$		
	$\delta_x$	$\delta_y$	$\delta_z$	$\delta_x$	$\delta_y$	$\delta_z$
Te <sub>1</sub>	0.0	0.0	+0.0623	0.0	0.0	−0.0582
Te <sub>2</sub>	0.0	0.0	+0.0508	0.0	0.0	−0.0582
Cd <sub>1</sub>	0.0	−0.0712	−0.0126	0.0	−0.0679	+0.0131
Cd <sub>2</sub>	0.0	−0.0706	−0.0231	0.0	+0.0679	+0.0131
Cd <sub>3</sub>	0.0	+0.0712	−0.0126	0.0	+0.0679	+0.0131
Cd <sub>4</sub>	0.0	+0.0706	−0.0231	0.0	−0.0679	+0.0131
Te <sub>3</sub>	+0.0024	+0.0061	+0.0047	0.0	0.0	−0.0025
Te <sub>4</sub>	−0.0024	+0.0061	+0.0047	0.0	0.0	−0.0025
Te <sub>5</sub>	+0.0024	−0.0061	+0.0047	0.0	0.0	−0.0025
Te <sub>6</sub>	−0.0024	−0.0061	+0.0047	0.0	0.0	−0.0025
Cd <sub>5</sub>	+0.0038	0.0	−0.0090	+0.0084	0.0	+0.0001
Cd <sub>6</sub>	−0.0038	0.0	−0.0090	−0.0084	0.0	+0.0001
Cd <sub>7</sub>	+0.0038	0.0	+0.0099	−0.0084	0.0	+0.0001
Cd <sub>8</sub>	−0.0038	0.0	+0.0099	+0.0084	0.0	+0.0001

different displacements of the relaxed atoms for both reconstructions. We can see in both cases a net repulsion between the Te adatoms and the Cd atoms of the layer immediately below; indeed the vertical distance between these two layers is about 1.679 Å for  $(1 \times 2)_{0.5\text{Te}}$  and 1.676 Å for  $c(2 \times 2)_{0.5\text{Te}}$  compared to 1.605 Å in the non-relaxed lattice. The angle formed by the two Cd–Te bonds at the surface is close to 90°, which reveals a pyramidal geometry of the surface. This is evident in the valence charge density contours plotted in Fig. 4(b). This corresponds to what is expected if we assume that the Te atoms at the surface are sp hybridized as proposed by Gundel et al. [50]; at the same time, our result contradicts their results.

When we increase the coverage to 1.0 for the Te-terminated surface, it can support two reconstructions:  $(2 \times 1)_{1.0\text{Te}}$  and  $c(2 \times 2)_{1.0\text{Te}}$ . Their atomic displacements after relaxation are schematised in Fig. 3(e) and (f) respectively and are summarized in Table 4.

In the first case ( $(2 \times 1)_{1.0\text{Te}}$ ), we can see a small inward relaxation (0.0058 Å) of Te adatoms (Te<sub>1</sub>–Te<sub>4</sub>) and a very slight attraction (0.0001 Å) between the dimers in the  $[1\bar{1}0]$  direction, indicating that the pre-relaxation of the dimer bond length was sufficient. Thus the optimized Te–Te dimer bond length is equal to 2.765 Å, in agreement with the value 2.79 Å calculated by Gundel et al. [50]. Moreover, the Te atoms of the third layer show a vertical buckling; indeed, Te atoms lying below the dimers, “Te<sub>6</sub>” on Fig. 3(e), are pushed downward by 0.0371 Å, when the atoms “Te<sub>5</sub>” are relaxed upward by 0.066 Å. Consequently, the Cd atoms (Cd<sub>1</sub>–Cd<sub>4</sub>) are laterally shifted away from the Te<sub>5</sub>

**Table 4**

Calculated atomic displacements (in Å),  $\delta_x$  (in the  $[1\bar{1}0]$  direction),  $\delta_y$  (in the  $[110]$  direction) and  $\delta_z$  (in the  $[001]$  direction), for the  $(2 \times 1)_{1.0\text{Te}}$  and  $c(2 \times 2)_{1.0\text{Te}}$  reconstructed surfaces.

	$(2 \times 1)_{1.0\text{Te}}$			$c(2 \times 2)_{1.0\text{Te}}$		
	$\delta_x$	$\delta_y$	$\delta_z$	$\delta_x$	$\delta_y$	$\delta_z$
Te <sub>1</sub>	+0.0001	+0.0049	−0.0058	+0.0008	−0.0009	−0.0074
Te <sub>2</sub>	−0.0001	+0.0049	−0.0058	−0.0008	+0.0009	−0.0074
Te <sub>3</sub>	+0.0001	−0.0049	−0.0058	−0.0008	+0.0009	−0.0074
Te <sub>4</sub>	−0.0001	−0.0049	−0.0058	+0.0008	−0.0009	−0.0074
Cd <sub>1</sub>	+0.0301	0.0	+0.0083	0.0	0.0	+0.0007
Cd <sub>2</sub>	−0.0301	0.0	+0.0083	0.0	0.0	+0.0059
Cd <sub>3</sub>	+0.0306	0.0	−0.0151	0.0	0.0	+0.0059
Cd <sub>4</sub>	−0.0306	0.0	−0.0151	0.0	0.0	+0.0007
Te <sub>5</sub>	0.0	0.0	+0.0661	−0.0018	−0.0154	−0.0007
Te <sub>6</sub>	0.0	0.0	−0.0371	+0.0018	+0.0154	−0.0007
Te <sub>7</sub>	0.0	0.0	+0.0371	+0.0018	+0.0154	−0.0007
Te <sub>8</sub>	0.0	0.0	−0.0661	−0.0018	−0.0154	−0.0007
Cd <sub>5</sub>	0.0	−0.0089	+0.0394	0.0	0.0	+0.0280
Cd <sub>6</sub>	0.0	−0.0081	−0.0423	0.0	0.0	−0.0274
Cd <sub>7</sub>	0.0	+0.0089	+0.0394	0.0	0.0	−0.0274
Cd <sub>8</sub>	0.0	+0.0081	−0.0423	0.0	0.0	+0.0280

atoms and toward each other along the dimerization direction by about 0.03 Å per atom. Fig. 4(c) presents the contours plot of the valence charge density of the  $(2 \times 1)_{1.0\text{Te}}$  reconstruction parallel to the (010) plane. We can see the very strong bond between Te and Cd atoms and the enhanced covalency of the Te–Te dimers bond. The vertical inward relaxation of the Te dimers and their covalency enhancement is due to the charge transfer from Cd atoms to Te dangling bonds that allow for their saturation. The dangling bonds will then acquire a more  $p_x$  character leading to the displacement of Te adatoms toward each other in the  $x$ -direction. The  $c(2 \times 2)_{1.0\text{Te}}$  reconstruction is characterized by the alternating dimers, where each row of dimers is shifted by one half of the unit cell in the  $[1\bar{1}0]$  direction compared to the adjacent row. We find that there is no lateral relaxation of any Cd atom due to the  $c2mm$  symmetry of the cell.

When the coverage of the Te-terminated surface is increased to 1.5, it supports also two reconstructions:  $(2 \times 1)_{1.5\text{Te}}$  and  $c(2 \times 2)_{1.5\text{Te}}$ . Their atomic displacements after relaxation are schematised in Fig. 3(g) and (h) and are summarized in Table 5. For the first case ( $(2 \times 1)_{1.5\text{Te}}$ ), we can see an extreme vertical buckling of the Te adatoms. In fact, the Te<sub>2</sub> and Te<sub>5</sub> atoms are strongly pushed upward by 0.225 Å and the Te<sub>1</sub>, Te<sub>3</sub>, Te<sub>4</sub> and Te<sub>6</sub> atoms are relaxed downward by 0.002 Å. As a consequence, the Cd<sub>1</sub> and Cd<sub>2</sub> atoms of the second layer are relaxed downward by 0.006 Å and Cd<sub>3</sub>, Cd<sub>4</sub> are relaxed upward by 0.003 Å. These Cd atoms move toward each other in the  $x$ -direction. This can be explained by the charge transfer from the extremity atoms in trimers to these of the centre, resulting in one fully occupied  $p_z$  dangling bond on the centre trimers and an empty  $p_z$  dangling bond on the others. The atoms with the fully occupied dangling bonds are pushed away from the surface (making the “up” atoms become nearly pyramidal or  $s^2p^3$  bonded), while the other atoms move closer to the surface (making the “down” atoms become nearly planar or  $sp^2$  bonded). For a better enlightenment, we represent in Fig. 4(d) the valence charge density contours, where the buckling of the Te adatoms is particularly visible. For the  $c(2 \times 2)_{1.5\text{Te}}$  reconstruction, the situation is opposite; the centre of the trimer is pushed downwards by 0.057 Å and those at the extremity are pushed upward by 0.029 Å. The Cd<sub>1</sub> and Cd<sub>4</sub> atoms of the second layer are relaxed upward by 0.025 Å and Cd<sub>2</sub>, Cd<sub>3</sub> are relaxed by 0.021 Å, and no displacements occur in the  $x$ -direction. This suggests that the reinforcement of the Cd–Te and Te–Te bonds of the  $(2 \times 1)_{1.5\text{Te}}$  reconstruction reduces the stress and makes the  $(2 \times 1)_{1.5\text{Te}}$  reconstruction energetically more stable compared to the  $c(2 \times 2)_{1.5\text{Te}}$  one.

Finally for Te coverage of 2.0, with a reconstruction  $c(2 \times 2)_{2.0\text{Te}}$ , the atomic displacements are summarized in Table 6. We found that the atomic relaxations occur exclusively in the vertical direction with an extreme vertical buckling of the Te adatoms, as seen in Fig. 4(e), where we have represented the contour plot of the valence charge density parallel to the (010) plane.

**Table 5**

Calculated atomic displacements (in Å),  $\delta_x$  (in the  $[1\bar{1}0]$  direction),  $\delta_y$  (in the  $[110]$  direction) and  $\delta_z$  (in the  $[001]$  direction), for the  $(2 \times 1)_{1.5\text{Te}}$  and  $c(2 \times 2)_{1.5\text{Te}}$  reconstructed surfaces.

	$(2 \times 1)_{1.5\text{Te}}$			$c(2 \times 2)_{1.5\text{Te}}$		
	$\delta_x$	$\delta_y$	$\delta_z$	$\delta_x$	$\delta_y$	$\delta_z$
Te <sub>1</sub>	−0.00478	−0.00420	−0.0024	0.0	0.0	−0.0570
Te <sub>2</sub>	0.0	−0.00953	+0.2254	+0.0669	+0.0007	+0.0295
Te <sub>3</sub>	+0.00478	−0.00420	−0.0024	−0.0669	−0.0007	+0.0295
Te <sub>4</sub>	−0.00478	+0.00420	−0.0024	−0.0669	−0.0007	+0.0295
Te <sub>5</sub>	0.0	+0.00953	+0.2254	0.0	0.0	−0.0570
Te <sub>6</sub>	+0.00478	+0.00420	−0.0024	+0.0669	+0.0007	+0.0295
Cd <sub>1</sub>	+0.00016	0.0	−0.0063	0.0	0.0	+0.0250
Cd <sub>2</sub>	−0.00016	0.0	−0.0063	0.0	0.0	+0.0214
Cd <sub>3</sub>	+0.00225	0.0	+0.0036	0.0	0.0	+0.0214
Cd <sub>4</sub>	−0.00225	0.0	+0.0036	0.0	0.0	+0.0250
Te <sub>7</sub>	0.0	0.0	−0.0094	+0.0008	+0.0013	+0.0048
Te <sub>8</sub>	0.0	0.0	−0.0083	−0.0008	−0.0013	+0.0048
Te <sub>9</sub>	0.0	0.0	+0.0026	−0.0008	−0.0013	+0.0048
Te <sub>10</sub>	0.0	0.0	−0.0006	+0.0008	+0.0013	+0.0048
Cd <sub>5</sub>	0.0	+0.00316	−0.0078	0.0	0.0	+0.0003
Cd <sub>6</sub>	0.0	+0.00295	+0.0035	0.0	0.0	+0.0040
Cd <sub>7</sub>	0.0	−0.00316	−0.0078	0.0	0.0	+0.0040
Cd <sub>8</sub>	0.0	−0.00295	+0.0035	0.0	0.0	+0.0003

**Table 6**

Calculated atomic displacements (in Å),  $\delta_x$  (in the  $[1\bar{1}0]$  direction),  $\delta_y$  (in the  $[110]$  direction) and  $\delta_z$  (in the  $[001]$  direction), for the  $c(2 \times 2)_{2.0\text{Te}}$  reconstructed surface.

	$\delta_x$	$\delta_y$	$\delta_z$
Te1	0.0	0.0	+0.2354
Te2	0.0	0.0	+0.0021
Te3	0.0	0.0	+0.2354
Te4	0.0	0.0	+0.0021
Te5	0.0	0.0	+0.2354
Te6	0.0	0.0	+0.0021
Te7	0.0	0.0	+0.2354
Te8	0.0	0.0	+0.0021
Cd1	0.0	0.0	+0.0013
Cd2	0.0	0.0	+0.0013
Cd3	0.0	0.0	+0.0013
Cd4	0.0	0.0	+0.0013
Te <sub>9</sub>	0.0	0.0	+0.0017
Te <sub>10</sub>	0.0	0.0	+0.0017
Te <sub>11</sub>	0.0	0.0	+0.0017
Te <sub>12</sub>	0.0	0.0	+0.0017
Cd <sub>5</sub>	0.0	0.0	−0.0001
Cd <sub>6</sub>	0.0	0.0	−0.0001
Cd <sub>7</sub>	0.0	0.0	−0.0001
Cd <sub>8</sub>	0.0	0.0	−0.0001

### 3.2. Surface energies

The formation energy of each of the surface structure models was calculated within the thermodynamically allowed range of Cd and Te chemical potentials using the scheme introduced by Quian et al. [51]. The surface free energy per unit area,  $\gamma$  is calculated as a function of atom configuration and composition for the computational cell. The specific surface energy is given by

$$2A\gamma = [E_{\text{slab}}^{\text{tot}} - N_{\text{Cd}}\mu_{\text{Cd}} - N_{\text{Te}}\mu_{\text{Te}}] = E_{\text{slab}}^{\text{tot}} - N_{\text{Cd}}\mu_{\text{CdTe}}^{\text{bulk}} - (N_{\text{Te}} - N_{\text{Cd}})\mu_{\text{Te}} \quad (1)$$

where  $A$  is the total surface area (both faces) involved in the computational cell,  $E_{\text{slab}}^{\text{tot}}$  is the calculated total energy of each slab,  $\mu_{\text{CdTe}}^{\text{bulk}}$  corresponds to the chemical potential of the bulk phase CdTe. Also  $\mu_{\text{Cd}}$

**Table 7**

Surface energies of Cd-rich and Te-rich relaxed CdTe(001) surfaces.

Coverage (C)	$\gamma_{\text{Cd}}$ (eV/Å <sup>2</sup> )		$\gamma_{\text{Te}}$ (eV/Å <sup>2</sup> )		
	Rec. (2 × 1)	Rec. c(2 × 2)	Rec. (2 × 1)	Rec. c(2 × 2)	Unrec.
0.5	0.0273	0.0271	0.0434 <sup>a</sup>	0.0437	
1.0			0.0583	0.0621	0.0942
1.5			0.0993	0.1150	
2.0				0.1684	

Rec: Reconstruction surface. Unrec: Unreconstructed surface. C: Coverage.

<sup>a</sup> Surface energy of the (1 × 2)<sub>0.5Te</sub> reconstruction.

and  $\mu_{\text{Te}}$  are the Cd and Te chemical potentials in the slab respectively. The upper limit for  $\mu_{\text{Te}}$  is  $\mu_{\text{Te}}^{\text{bulk}}$  and its lower limit is given by  $\mu_{\text{Te}}^{\text{bulk}} - \Delta H$ , where  $\Delta H$  is the calculated heat of formation of bulk CdTe from bulk Cd and bulk Te. Our estimate of  $\Delta H$  was  $-0.73$  eV which is lower than the experimental value  $-1.05$  eV of Ref. [52] and slightly larger than that calculated by Gundel et al.  $-0.67$  eV [50], but in good agreement with the recent theoretical result  $-0.72$  eV [53]. Then, if we insert the  $\mu_{\text{Te}}$  limit conditions, we obtain the two following equations, representing the energies of the Cd-rich surface ( $\gamma_{\text{Cd}}$ ) and the Te-rich surface ( $\gamma_{\text{Te}}$ ):

$$2A\gamma_{\text{Cd}} = E_{\text{slab}}^{\text{tot}} - N_{\text{Cd}}\mu_{\text{CdTe}}^{\text{bulk}} - [(N_{\text{Te}} - N_{\text{Cd}})(\mu_{\text{CdTe}}^{\text{bulk}} - \mu_{\text{Cd}}^{\text{bulk}})] \quad (2)$$

$$2A\gamma_{\text{Te}} = \gamma_{\text{Cd}} - (N_{\text{Te}} - N_{\text{Cd}})\Delta H. \quad (3)$$

The calculated surface energies  $\gamma_{\text{Cd}}$  and  $\gamma_{\text{Te}}$  are summarized in Table 7. In order to show the impact of the surface reconstruction on the energetic stability, we also represent the surface energy of the unreconstructed Te surface with the coverage equal to 1.0.

As a first remark, the surface energy of the (2 × 1)<sub>Cd</sub> reconstruction is slightly larger than that of the c(2 × 2)<sub>Cd</sub> one. The energy difference is about 0.2 meV/Å<sup>2</sup>. This confirms what was discussed in Section 3.1 and is in agreement with the calculations of Gundel et al. [50]. The small energy difference was explained by the STM analysis, where a fast evolution of the domain boundaries is shown, corresponding to an easy motion of the Cd atoms from the c(2 × 2) arrangement to the (2 × 1) one and vice versa [38]. On the other hand, we found that the energy of the Te-rich surface (2 × 1)<sub>1.0Te</sub> reconstructed (0.0583 eV/Å<sup>2</sup>), is more important than the energy of the Cd-rich surface c(2 × 2)<sub>Cd</sub> reconstructed (0.0271 eV/Å<sup>2</sup>). This gives a quantitative argument to the qualitative interpretation expected from the equilibrium model [22,23].

For Te-terminated surfaces, we can see that the energy increases with the amount of Te coverage. Actually the surface energy increases from 0.0437 eV/Å<sup>2</sup> for a coverage 0.5 to 0.1684 eV/Å<sup>2</sup> for a coverage 2. We note that by increasing the Te coverage by a factor 4, the surface energy is increased in the same proportion. For the Te-terminated surface reconstructed in dimers (0.0583 eV/Å<sup>2</sup>) is energetically more favourable than the c(2 × 2)<sub>1.0Te</sub> surface (0.0621 eV/Å<sup>2</sup>) and both these are more favourable compared to the unreconstructed one (0.0942 eV/Å<sup>2</sup>). This confirms that the dimer formation by reducing the number of dangling bonds significantly lowers the surface energy. Finally, we found that the surface energy of the c(2 × 2)<sub>1.5Te</sub> reconstruction (0.1150 eV/Å<sup>2</sup>) is more important than the (2 × 1)<sub>1.5Te</sub> one (0.0993 eV/Å<sup>2</sup>), confirming what was discussed in Section 3.1.

#### 4. Conclusions

To conclude, we have carried out density functional calculations on Cd- and Te-terminated CdTe (001) surfaces. A total of ten reconstructions have been optimized using force minimization approach within the slab geometry technique. For a Cd-terminated surface and c(2 × 2) reconstructed, the calculated atomic displacements at the surface are in good agreement with experimental GIXD data. Valence charge density contours are presented and we found that the tendencies in atomic relaxations and reconstructions depending on charge transfer from the cations to the anions are well described. Finally, as suspected by the equilibrium model, the dimerized Te-rich surface was found to have a larger surface energy than the Cd-rich c(2 × 2) reconstructed surface.

## Acknowledgement

This work was supported by the Algerian–French Interuniversity cooperation accord (CMEP-Tassili) project Nos. 03 MDU 585 and 09 MDU 769.

## References

- [1] L. Harris, D.J. Mowbray, M.S. Skolnick, M. Hopkinson, G. Hill, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 969.
- [2] A. Patanè, A. Polimeni, M. Henini, L. Eaves, P.C. Main, G. Hill, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 625.
- [3] O.B. Shchekin, G. Park, D.L. Huffaker, D.G. Deppe, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 466.
- [4] D. Pan, E. Towe, S. Kennerly, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 2719.
- [5] Z. Chen, O. Baklenov, E.T. Kim, I. Mukhametzhanov, J. Tie, A. Madhukar, Z. Ye, J.C. Campbell, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 4558.
- [6] L. Jiang, S.S. Li, N.-T. Yeh, J.-I. Chyi, C.E. Ross, K.S. Jones, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 1986.
- [7] E. Waks, K. Inoue, C. Santori, D. Fattal, J. Vuckovic, G.S. Solomon, Y. Yamamoto, *Nature* 420 (2002) 762.
- [8] M. Scholz, T. Aichele, S. Ramelow, O. Benson, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 180501.
- [9] I.N. Stranski, L. Krastanov, *Ber. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturwiss. Kl., Abt. IIb* 146 (1938) 797.
- [10] F.C. Frank, J.H. Van Der Merwe, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* 198 (1949) 216.
- [11] F. Heinrichsdorff, A. Krost, M. Grundmann, D. Bimberg, F. Bertram, J. Christen, A. Kosogov, P. Werner, *J. Crys. Grow.* 170 (1997) 568.
- [12] E.-T. Kim, Z. Chen, A. Madhukar, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3341.
- [13] L. Goldstein, F. Glas, J.Y. Marzin, M.N. Charasse, G. Le Roux, *Appl. Phys. Lett.* 47 (1985) 1099.
- [14] S. Kuroda, Y. Terai, K. Takita, T. Okuno, Y. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 2524.
- [15] S. Mackowski, *Thin Solid Films* 412 (2002) 96.
- [16] L. Marsal, L. Besombes, F. Tinjod, K. Kheng, A. Wasiela, B. Gilles, J.-L. Rouvière, H. Mariette, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 4936.
- [17] J.-Y. Marzin, J.-M. Gérard, A. Izrael, D. Barrier, G. Bastard, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 716;  
D. Leonard, K. Pond, P.M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* 50 (1994) 11687;  
R. Nötzel, *Semicond. Sci. Technol.* 11 (1996) 1365.
- [18] G. Karczewski, S. Mackowski, M. Kutrowski, T. Wojtowicz, J. Kossut, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 3011.
- [19] D. Schikora, S. Schwedhelm, D.J. As, K. Lischka, D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, M. Strassburg, A. Hoffmann, D. Bimberg, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 418.
- [20] J. Cibert, Y. Gobil, Le-Si Dang, S. Tatarenko, G. Feuillet, P.H. Jouneau, K. Saminadayar, *Appl. Phys. Lett.* 56 (1990) 292.
- [21] F. Tinjod, B. Gilles, S. Moehl, K. Kheng, H. Mariette, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 4340.
- [22] F. Tinjod, I.-C. Robin, R. André, K. Kheng, H. Mariette, *J. Alloys Compd.* 371 (2004) 63.
- [23] H. Mariette, *C. R. Physique* 6 (2005) 23.
- [24] M.B. Veron, M. Sauvage-Simkin, V. Etgens, S. Tatarenko, H. Van Der Vegt, S. Ferrer, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 3957.
- [25] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (B 864) (1964);  
W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133.
- [26] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- [27] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15.
- [28] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [29] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [30] D.M. Ceperley, B.I. Adler, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [31] D. Alfè, M.J. Gillan, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) L435.
- [32] E.-Zuo Liu, C.-Yu Wang, *Surf. Sci.* 600 (2006) 2007.
- [33] L. Zhu, K.L. Yao, Z.L. Liu, Y.B. Li, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 095001.
- [34] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [35] D.R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 88th ed., CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2008.
- [36] G.P. Srivastava, *Rep. Prog. Phys.* 60 (1997) 561.
- [37] S. Tatarenko, F. Bassani, J.C. Klein, K. Saminadayar, J. Cibert, V.H. Etgens, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12 (1994) 140.
- [38] L. Seehofer, V.H. Etgens, G. Falkenberg, M.B. Veron, D. Brun, B. Daudin, S. Tatarenko, R.L. Johnson, *Surf. Sci.* 347 (1995) L55.
- [39] L. Seehofer, G. Falkenberg, R.L. Johnson, V.H. Etgens, D. Brun, B. Daudin, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 689.
- [40] C. Heske, U. Winkler, G. Held, R. Fink, E. Umbach, C. Jung, P.R. Bressler, C. Hellwig, *Phys. Rev. B* 56 (13) (1997) 335.
- [41] M.D. Pashley, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 10481.
- [42] W.A. Harrison, *J. Vac. Sci. Technol.* 16 (1979) 1492.
- [43] M.B. Veron, V.H. Etgens, M. Sauvage-Simkin, S. Tatarenko, B. Daudin, D. Brun-Le Cunff, *J. Crys. Grow.* 159 (1996) 694.
- [44] W. Faschinger, P. Juza, H. Sitter, *J. Cryst. Grow.* 115 (1991) 692.
- [45] S. Tatarenko, B. Daudin, D. Brun, V. Etgens, M.B. Veron, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 18479.
- [46] D. Martrou, J. Eymery, N. Magnea, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 2366.
- [47] J. Cibert, S. Tatarenko, *Defect Diffus. Forum* 150–151 (1997) 1.
- [48] B. Daudin, D. Brun-Le Cunff, S. Tatarenko, *Surf. Sci.* 352–354 (1996) 99.
- [49] M.B. Veron, M. Sauvage-Simkin, V.H. Etgens, S. Tatarenko, H.A. Van Der Vegt, S. Ferrer, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 3957.
- [50] S. Gundel, A. Fleszar, W. Faschinger, W. Hanke, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 15261.
- [51] G.-Xin Qian, R.M. Martin, D.J. Chadi, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 7649.
- [52] *Semiconductors: Technology of III-V, II-VI and Non-Tetrahedrally Bonded Compounds*, in: O. Madelung, *Landolt-Börnstein* (Eds.), New Series, Group III, vol. 17, Pt. d, Springer, Berlin, 1982.
- [53] M.-H. Du, H. Takenaka, D. Singh, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 944122.