

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique



Université Mustapha Stambouli – Mascara

Faculté des Sciences Exactes

Département de Physique



Laboratoire de Physique Quantique, de la Matière et de la Modélisation Mathématique
(LPQ3M)

THÈSE

Présentée par: Mr Monir Mohammed El Amine

Pour obtenir le grade de **Docteur en Physique**

Spécialité: Sciences des Matériaux

Sur le thème

Etude des Propriétés Physico-chimiques des Semi-conducteurs II-VI dopés par un Elément de Transition

Devant le jury

Président de jury:

Mr KHENATA Rabah

Professeur à l'université de Mascara

Directeur de thèse:

Mr BALTACH Hadj

Professeur à l'université de Mascara

Examineurs:

Mr KHACHAI Houari

Professeur à l'université de Sidi Bel Abbès

Mr MERADJI Hocine

Professeur à l'université d'Annaba

Mr GHEMID Sebti

Professeur à l'université d'Annaba

Mascara, le 02 Octobre 2016

Remerciements

Ce modeste travail a été effectué au sein du Laboratoire de Physique Quantique, de la Matière et de la Modélisation Mathématique (*LPQ3M*) à l'université de Mascara. Mes remerciements s'adressent tout d'abord à Monsieur le Professeur **Rabah Khenata**, directeur du laboratoire (*LPQ3M*) qui m'a accueillie au sein de son laboratoire, qui m'a orienté et aidé tout au long de mon travail ainsi que pour l'honneur qui m'a fait de présider mon jury de thèse.

Je suis extrêmement sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur **Hadj Baltach**, Professeur à l'université de Mascara, en acceptant d'être rapporteur de ma thèse, je lui exprime toute ma sincère reconnaissance pour son guide et ses suggestions tout au long des quatre années de thèse ainsi que pour le temps et l'intérêt qu'il m'a apporté notamment ces critiques constructives. Son savoir scientifique, son extrême gentillesse et le soutien permanent qu'il m'a témoigné m'ont permis d'obtenir des riches connaissances en sciences des matériaux et de conduire ce travail vers le bon sens.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur **Houari Khachai**, Professeur à l'université de Sidi Bel Abbès, Monsieur **Hocine Meradji**, Professeur à l'université d'Annaba et Monsieur **Sebti Ghemid**, Professeur à l'université d'Annaba, d'avoir accepter tous d'examiner mon travail et pour leurs honorables participations à mon jury de thèse.

Je tiens également à remercier Monsieur **Tayeb Seddik**, Maître de conférences à l'université de Mascara, pour son aide à maîtriser et à manipuler le code WIEN2k.

J'adresse mes vifs remerciements à mes parents (**Ma mère et notamment Mon père**) pour leur soutien moral et financier ainsi que pour leurs conseils durant de si longues années.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à mes amis **Kamel, Louafi, Benhalima, Mohammed Abdelsamed** et **Sid-ahmed**.

Dédicace

Je dédie ce modeste manuscrit à

- ✓ **Mes chers parents.**
- ✓ **A la mémoire de mes grands-pères (paternel et maternel).**
- ✓ **A la mémoire de ma grand-mère paternelle.**
- ✓ **A ma grand-mère maternelle.**
- ✓ **A mes chères frères Abdelkrim et Ryadh.**
- ✓ **A mes chers amis Kamel, Louafi, Benhalima, Mohammed Abdelsamed et Sid-ahmed.**
- ✓ **Et à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.**

Table des Matières

Introduction Générale	1
1 Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	4
1.1 Introduction	5
1.2 Approximations basées sur la fonction d'onde	5
1.2.1 Méthodes de Hartree	5
1.2.2 L'approche de Hartree-Fock	6
1.2.3 L'approximation de Hartree-Fock-Slater.....	7
1.3 Formalisme de la mécanique quantique non-relativiste	8
1.3.1 Principe des calculs DFT	8
1.3.2 L'équation de Schrödinger d'un cristal	8
1.4 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité	9
1.4.1 L'état fondamental	9
1.4.2 L'approche de Thomas-Fermi	9
1.4.3 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	10
1.4.4 L'approche de Kohn et Sham	11
1.5 Fonctionnelle d'échange et de corrélation	12
1.5.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)	12
1.5.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	13
Bibliographie	14
2 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)	15
2.1 Introduction	16
2.2 Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)	16
2.3 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)	18

2.4 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées avec Orbitales Locales (FP-LAPW+lo)	19
2.5 Méthode APW+lo	19
2.6 L'effet de l'énergie de linéarisation.....	20
2.7 Construction des fonctions radiales	21
2.8 Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	21
2.8.1 Les fenêtres d'énergie multiples	22
2.8.2 Développement en orbital local	22
2.9 Code WIEN2k.....	23
Bibliographie	25
3 Théorie des Alliages Semi-conducteurs	26
3.1 Introduction	27
3.2 Préparation des alliages semi-conducteurs.....	27
3.3 Les méthodes utilisées pour l'étude des alliages semi-conducteurs.....	28
3.3.1 Approximation du cristal virtuel (VCA)	28
3.3.2 Etudes des alliages ternaires	29
3.3.3 LA V.C.A Améliorée	32
3.3.3.1 Introduction.....	32
3.3.3.2 Le potentiel effectif du désordre	33
3.3.4 Les alliages quaternaires quadratiques de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$	33
3.3.4.1 Constante du réseau de l'alliage quaternaire $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$	34
3.3.4.2 Gaps d'énergie des alliages quaternaires $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$	34
Bibliographie	36
4 Résultats et Discussion	38
4.1 Introduction	39
4.2 Détail de calcul	39

4.3 Etude des propriétés structurales et élastiques	40
4.3.1 Propriétés structurales	40
4.3.2 Propriétés élastiques	47
4.4 Etude des propriétés électroniques et magnétiques	49
4.4.1 Propriétés électroniques	49
4.4.1.1 Structures de bandes	49
4.4.1.2 Densités d'états électroniques	66
4.4.2 Propriétés magnétiques	75
4.4.2.1 Couplage d'échange.....	75
4.4.2.2 Moment magnétique	76
4.5 Etude des propriétés thermodynamiques	78
4.5.1 Model quasi-harmonique de Debye.....	78
4.5.2 Propriétés thermodynamiques.....	79
Bibliographie	83
Conclusion Générale et Perspectives.....	85

Table des Figures

Figure 2-1: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle	17
Figure 2-2: Exemple de fenêtre avec un état semi-cœur	22
Figure 2-3: La structure du programme WIEN2k	24
Figure 4-1: Variation de l'énergie totale optimisée en fonction du volume de zinc blende $Zn_{1-x}Ti_xTe$ à (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$, (c) $x = 0.75$ et (d) $x = 1$	41
Figure 4-2: Variation de l'énergie totale optimisée en fonction du volume de zinc blende $Cd_{1-x}Ti_xTe$ à (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$, (c) $x = 0.75$ et (d) $x = 1$	41
Figure 4-3: Variation de l'énergie totale optimisée en fonction du volume de zinc blende $Zn_{1-x}V_xSe$ à (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$, (c) $x = 0.75$ et (d) $x = 1$	42
Figure 4-4: Variation de l'énergie totale optimisée en fonction du volume de zinc blende $Zn_{1-x}V_xTe$ à (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$, (c) $x = 0.75$ et (d) $x = 1$	42
Figure 4-5: Comparaison de Paramètre de maille (a_0) et de module de compressibilité (B_0) obtenus avec ceux déduits par la loi de Vegard des alliages $Zn_{1-x}Ti_xTe$	45
Figure 4-6: Comparaison de Paramètre de maille (a_0) et de module de compressibilité (B_0) obtenus avec ceux déduits par la loi de Vegard des alliages $Cd_{1-x}Ti_xTe$	45
Figure 4-7: Comparaison de Paramètre de maille (a_0) et de module de compressibilité (B_0) obtenus avec ceux déduits par la loi de Vegard des alliages $Zn_{1-x}V_xSe$	46
Figure 4-8: Comparaison de Paramètre de maille (a_0) et de module de compressibilité (B_0) obtenus avec ceux déduits par la loi de Vegard des alliages $Zn_{1-x}V_xTe$	46
Figure 4-9: Spin-polarisé structures de bandes du $Zn_{0.75}Ti_{0.25}Te$ obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U	51
Figure 4-10: Spin-polarisé structures de bandes du $Zn_{0.50}Ti_{0.50}Te$ obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U	52
Figure 4-11: Spin-polarisé structures de bandes du $Zn_{0.25}Ti_{0.75}Te$ obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U	53
Figure 4-12: Spin-polarisé structures de bandes du $Cd_{0.75}Ti_{0.25}Te$ obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U	55

Figure 4-13: Spin-polarisé structures de bandes du $\text{Cd}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Te}$ obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.....	56
Figure 4-14: Spin-polarisé structures de bandes du $\text{Cd}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Te}$ obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.....	57
Figure 4-15: Spin-polarisé structures de bandes du $\text{Zn}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$ obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.....	59
Figure 4-16: Spin-polarisé structures de bandes du $\text{Zn}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{Se}$ obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.....	60
Figure 4-17: Spin-polarisé structures de bandes du $\text{Zn}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{Se}$ obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.....	61
Figure 4-18: Spin-polarisé structures de bandes du $\text{Zn}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Te}$ obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.....	62
Figure 4-19: Spin-polarisé structures de bandes du $\text{Zn}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{Te}$ obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.....	63
Figure 4-20: Spin-polarisé structures de bandes du $\text{Zn}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{Te}$ obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.....	64
Figure 4-21: Densités d'états totales de $\text{Zn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ à (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$ et (c) $x = 0.75$, obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.....	67
Figure 4-22: Densités d'états partielles de $\text{Zn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ à (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$ et (c) $x = 0.75$, obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.....	68
Figure 4-23: Densités d'états totales de $\text{Cd}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ à (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$ et (c) $x = 0.75$, obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.....	69
Figure 4-24: Densités d'états partielles de $\text{Cd}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ à (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$ et (c) $x = 0.75$, obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.....	70
Figure 4-25: Densités d'états totales de $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}$ à (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$ et (c) $x = 0.75$, obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.....	71
Figure 4-26: Densités d'états partielles de $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}$ à (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$ et (c) $x = 0.75$, obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.....	72
Figure 4-27: Densités d'états totales de $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{Te}$ à (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$ et (c) $x = 0.75$, obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.....	73
Figure 4-28: Densités d'états partielles de $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{Te}$ à (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$ et (c) $x = 0.75$, obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.....	74

Figure 4-29: Variation de (a) coefficient de dilatation thermique (α), (b) capacité calorifique à volume constant (C_v) et (c) température de Debye (θ_D) en fonction de la température pour $Zn_{1-x}Ti_xTe$ à $x = 0.25$, $x = 0.50$ et $x = 0.75$ 80

Figure 4-30: Variation de (a) coefficient de dilatation thermique (α), (b) capacité calorifique à volume constant (C_v) et (c) température de Debye (θ_D) en fonction de la température pour $Cd_{1-x}Ti_xTe$ à $x = 0.25$, $x = 0.50$ et $x = 0.75$ 81

Figure 4-31: Variation de (a) coefficient de dilatation thermique (α), (b) capacité calorifique à volume constant (C_v) et (c) température de Debye (θ_D) en fonction de la température pour $Zn_{1-x}V_xSe$ à $x = 0.25$, $x = 0.50$ et $x = 0.75$ 81

Figure 4-32: Variation de (a) coefficient de dilatation thermique (α), (b) capacité calorifique à volume constant (C_v) et (c) température de Debye (θ_D) en fonction de la température pour $Zn_{1-x}V_xTe$ à $x = 0.25$, $x = 0.50$ et $x = 0.75$ 82

Liste des Tableaux

Tableau 4-1 : Présentation du paramètre de réseau à l'équilibre (a_0), le module de compressibilité (B) et sa première dérivée par rapport à la pression (B') des alliages $Zn_{1-x}Ti_xTe$, $Cd_{1-x}Ti_xTe$, $Zn_{1-x}V_xSe$ et $Zn_{1-x}V_xTe$ obtenus par la PBE-GGA approximation.	44
Tableau 4-2 : Présentation des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} des alliages $Zn_{1-x}Ti_xTe$, $Cd_{1-x}Ti_xTe$, $Zn_{1-x}V_xSe$ et $Zn_{1-x}V_xTe$ obtenus par la PBE-GGA approximation	49
Tableau 4-3 : Calcul les valeurs de demi-métal gap E_{HM} (eV) et le gap des spins minoritaires E_g (eV) pour chaque site des alliages $Zn_{1-x}Ti_xTe$, $Cd_{1-x}Ti_xTe$, $Zn_{1-x}V_xSe$ et $Zn_{1-x}V_xTe$ obtenues par les méthodes PBE-GGA et PBE-GGA+U	67
Tableau 4-4 : Calcul de conduction et valence échange de fission $\Delta_x^c(pd)$, $\Delta_x^v(pd)$ et les constantes d'échange de $Zn_{1-x}Ti_xTe$, $Cd_{1-x}Ti_xTe$, $Zn_{1-x}V_xSe$ et $Zn_{1-x}V_xTe$ pour (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$ et (c) $x = 0.75$ par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U	76
Tableau 4-5 : Calcul du moment magnétique total (M_T en μ_B) par unité de l'élément dopant et moment magnétique atomique de chaque site de $Zn_{1-x}Ti_xTe$, $Cd_{1-x}Ti_xTe$, $Zn_{1-x}V_xSe$ et $Zn_{1-x}V_xTe$ pour (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$, (c) $x = 0.75$ et (d) $x = 1$ par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U	77
Tableau 4-6 : Valeurs obtenues de coefficient de dilatation thermique (α), capacité calorifique à volume constant (C_v) et température de Debye (θ_D) à $T = 300$ K et $p = 0$ GPa pour $Zn_{1-x}Ti_xTe$, $Cd_{1-x}Ti_xTe$, $Zn_{1-x}V_xSe$ et $Zn_{1-x}V_xTe$ à $x = 0.25$, $x = 0.50$ et $x = 0.75$	82

Introduction Générale

La physique des solides et la science des matériaux présentent un vaste domaine de recherche très important tel que l'étude des semi-conducteurs et des matériaux magnétiques. Elles jouent un rôle primordial dans les applications technologiques. Les matériaux magnétiques et les semi-conducteurs se sont développés séparément, ils ont été utilisés dans la fabrication des disques durs et les dispositifs à base des semi-conducteurs pour le stockage des informations. La combinaison des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs a permis la réalisation de nouveaux dispositifs multi-matériaux rapides et non volatiles dans le domaine de l'électronique de spin. L'application principale de la cette nouvelle discipline est d'obtenir des demi-métaux, où la demi-metallicité représente une propriété importante dans l'électronique de spin, c'est-à-dire les électrons de conduction sont complètement polarisés en spin. Le développement de ces matériaux demi-métaux a permis de générer une nouvelle catégorie appelée : les demi-métaux ferromagnétiques.

Les matériaux demi-métaux et les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) dans notre étude, basés sur les composés II-VI et leurs alliages ont subi une large application technologique en électronique de spin [1] et dispositifs photovoltaïques [2]. On peut citer entre autres : les cristaux électro-optiques et électro-acoustiques, les mémoires à haute densité optique, les photo-détecteurs, les cellules solaires et les lasers à courte longueur d'onde ; l'intérêt porté à ce type de matériaux est essentiellement due à leurs propriétés magnétiques et magnéto-optiques.

Les semi-conducteurs II-VI avec une structure zinc-blende dopés par des métaux de transition sont des demi-métaux ferromagnétiques ou antiferromagnétiques [3, 4]. En général, un demi-métal ferromagnétique a une structure électronique très particulière : il se comporte comme un conducteur dans le cas des spins-majoritaires ainsi sa nature pour les spins-minoritaires est un semi-conducteur où l'apparition de la bande interdite au dessus du niveau de Fermi est observée. Le matériau magnétique dilué est un demi-métal ferromagnétique où la concentration du métal de transition dopant est trop petite. Dès la première prédiction de Groot et al sur les alliages demi-

Heusler, NiMnSb et PtMnSb [5], depuis ; beaucoup de travaux théoriques ont été réalisés faisant inclure les métaux oxydes comme Fe₃O₄ [6] et CrO₂ [7], total-Heusler Co₂MnSi [8] et Co₂FeSi [9], alliages perovskites La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ [10] et Sr₂FeMoO₆ [11] et semi-conducteurs II-VI et III-V dopés par des métaux de transitions qui ont la structure cristalline zinc-blende comme le BeSe et le BeTe dopés par le Cr [12, 13] et GaN et AlSb dopés par Mn [14, 15]. Pour exception, une seule étude expérimentale a été réalisée sur le ZnTe [16, 17] dopé par le Mn et le Cr.

Les semi-conducteurs II-VI, cristallisent généralement dans la structure zinc-blende avec le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (Numéro 216), les atomes cations occupent les positions (0, 0, 0) et les atomes anions sont aux positions ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$), l'alliage est construit en substituant l'élément de transition par l'atome cation. Pour une concentration de $x = 0.25$ et 0.75 , les atomes de l'élément de transition occupent les sommets et les centres des faces du cube, respectivement avec le groupe d'espace $P\bar{4}3m$ (Numéro 215) et pour la concentration $x = 0.50$, les atomes du métal de transition sont localisés aux quatre centres de faces dans la maille élémentaire du système cristallin et le groupe d'espace devient $P\bar{4}m2$ (Numéro 115).

Dans cette thèse, nous présentons notre travail comme suit : Le chapitre 1 donne un aperçu général de la théorie sur laquelle nous avons basé nos calculs prédictifs, le chapitre 2, présente la définition de la méthode employée, les approximations utilisées ainsi que le code avec lequel nous avons performé notre étude, le chapitre 3 illustre l'explication détaillée de la théorie des alliages et le chapitre 4 met en évidence nos résultats obtenus avec une discussion des propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques et thermiques des alliages Zn_{1-x}Ti_xTe, Cd_{1-x}Ti_xTe, Zn_{1-x}V_xSe et Zn_{1-x}V_xTe ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$), finalement, une conclusion générale est présentée dans la dernière partie de cette thèse.

Bibliographie

- [1] H. Ohno, Science 281(1998) 951.
- [2] Q. Li, X.Gong, C.Wang, J.Wang, K.Ip, S.Hark, Adv.Mater. 16 (2004) 1436.
- [3] T.Dietl, Semicond.Sci.Technol. 17 (2002) 377.
- [4] F.Matsukura, H.Ohno, T.Dietl, Hand book of Magnetic Materials, in K.H. J. Buschow (Ed.), 2002, p.1.
- [5] R.A. deGroot, F.M.Mueller, P.G.vanEngen, K.H.J.Buschow, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 2024.

- [6] F.J.Jedema, A.T.Filip, B.V.Weese, Nature 410 (2001) 345.
- [7] S.P.Lewis, P.B.Allen, T.Sasaki, Phys. Rev. B 55 (1997) 10253.
- [8] I. Galanakis, Phys. Rev. B 71 (2005) 012413.
- [9] S. Wurmehl, G.H.Fecher, H.C.Kandpal, V.Ksenofontov, C.Felser H.JiLin, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 032503.
- [10] R.J. Soulen Jr., J.M.Byers, M.S.Osofsky, B.Nadgorny, T.Ambrose, A.Barry, J.M.D. Coey, Science 282 (1998) 85.
- [11] K.L. Kobayashi, T.Kimura, H.Sawada, K.Terakura and, Y.Tokura, Nature 395 (1998) 677.
- [12] S. Picozzi, T.Shishidou, A.J.Freeman, B.Delley, Phys. Rev. B 67 (2003) 165203.
- [13] S.M. Alay-e-Abbas, KinMunWong, N.A.Noor, A.Shaukat, Yong Lei, Solid State Sci. 14 (2012) 1525.
- [14] T.Jungwirth, J.Sinova, J.Mašek, J.Kučera, A.H. MacDonald, Rev. Mod. Phys. 78 (2006) 809.
- [15] G. Rahman, S.Cho, S.C.Hong, Phys. Status Solidi B 12 (2007) 4435.
- [16] T.M. Giebultowicz, P. Klosowski, N. Samarth, J.K. Furdyna, Phys. Rev. B 48 (1993) 12817.
- [17] H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, K. Ando, Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 207202.

Chapitre 1

1 Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

1.1 Introduction

Les méthodes de premiers principes de type *ab-initio* sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation...

La résolution de l'équation de Schrödinger multi-particule étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-particules est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations. Dans ce chapitre, les principales méthodes approximatives de résolution de ces équations seront brièvement exposées. Dans la suite, la méthode sur laquelle repose le code WIEN2K utilisé dans ce travail sera présentée.

1.2 Approximations basées sur la fonction d'onde

1.2.1 Méthodes de Hartree

En l'absence du terme d'interaction électron-électron, l'hamiltonien se réécrit comme une somme de termes mono-électroniques. L'approche développée par Hartree [1, 2] consiste à modéliser l'interaction de Coulomb par un potentiel effectif $V_{Hartree}$ agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons, défini par:

$$V_{Hartree} = \frac{1}{2} \sum_j \int dr' \frac{\psi_j(\vec{r})\psi_j^*(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (1)$$

Et à écrire la fonction d'onde comme le produit de fonctions d'onde mono-électroniques.

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=0}^{N_{\text{élé}}} \psi_i(\vec{r}) \quad (2)$$

Chaque fonction d'onde mono-électronique est alors solution de

$$H_{eff} \psi_i(\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2} \Delta + V_{Hartree} + V_{Ext} \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3)$$

Le potentiel de Hartree dépendant de l'orbitale i , la résolution de l'équation (3) doit se faire de manière auto-cohérente. L'état fondamental est obtenu en remplissant les n

premiers niveaux électroniques. Cette approche sert encore aujourd'hui de base pour résoudre le problème des électrons en interaction, en particulier via l'ansatz de Kohn-Sham présenté à la deuxième section. Elle souffre cependant de différents problèmes : l'hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions.

1.2.2 L'approche de Hartree-Fock

Dans cette approche, appliquée pour la première fois aux atomes en 1930 [3], on ne fait aucune approximation sur l'hamiltonien. En revanche, on suppose que la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater construit à partir de n fonctions d'onde mono-électroniques ψ_i pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli.

$$\psi_{\text{élé}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_n(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n) & \cdots & \psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (4)$$

La fonction d'onde étant normalisée, on peut montrer que l'énergie s'écrit:

$$E_{HF} = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (6)$$

Avec

$$\begin{cases} H_i = \int dr \psi_i(r)^* \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{él-nu}}(r) + V_{\text{ext}}(r) \right] \psi_i(r) \\ J_{ij} = \frac{1}{2} \iint dr dr' \psi_i(r) \psi_i^*(r) \frac{1}{|r'-r|} \psi_j^*(r') \psi_j(r') \\ K_{ij} = \frac{1}{2} \iint dr dr' \psi_i^*(r) \psi_j(r) \frac{1}{|r'-r|} \psi_i(r') \psi_j^*(r') \delta(\sigma_i - \sigma_j) \end{cases} \quad (7)$$

Le terme J_{ij} est l'intégrale de Coulomb, déjà présent dans l'approche de Hartree, tandis que K_{ij} est l'intégrale d'échange ou terme de Fock, qui découle de la nécessité d'anti symétriser la fonction d'onde. Pour déterminer les fonctions $\psi_i(\vec{r})$, on utilise le

principe de minimisation de Rayleigh-Ritz pour l'énergie $E_{HF}(r)$, avec comme contrainte la normalisation des fonctions d'onde.

$$\delta \left(E_{EF}(r) - \sum_{i,j} \lambda_{i,j} (\langle \psi_i(\vec{r}) | \psi_j(\vec{r}) \rangle - \delta_{i,j}) \right) = 0 \quad (8)$$

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

$$(\hat{T}_{\text{élé}} + \hat{V}_{\text{élé-nuc}} + \hat{V}_{\text{Hartree}} + \hat{V}_{\text{Ext}} + \hat{V}_{\text{Fock}}(\psi(\vec{r})))\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (9)$$

Avec

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{\text{Hartree}} = \sum_j \int dr' \psi_j(r) \psi_j(r') \frac{1}{|r-r'|} \\ V_{\text{Fock}} = \left[\sum_j \int dr' \psi_j(r) \psi_j(r') \frac{1}{|r-r'|} \right] \frac{\psi_j(r)}{\psi_i(r)} \delta(\sigma_i - \sigma_j) \end{array} \right. \quad (10)$$

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

1.2.3 L'approximation de Hartree-Fock-Slater:

Slater [4] approxime le terme d'échange en supposant qu'il possède un caractère local contrairement à l'AHF. Ce potentiel d'échange s'écrit sous la forme:

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (11)$$

Où α est un paramètre sans dimension et $\rho(\vec{r})$ la densité de charge. Dans ses calculs, Slater pose $\alpha = 1$, ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction.

De nos jours, l'une des plus importantes approximations dans le cadre du schéma mono-électronique est l'approximation locale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) que nous exposons ci-dessous.

1.3 Formalisme de la mécanique quantique non-relativiste

1.3.1 Principe des calculs DFT

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [5]. A des fins d'interprétation des mesures expérimentales, de prévoir des effets nouveaux, ou de concevoir des nouveaux matériaux, plusieurs modèles théoriques ont été proposés. D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple qui consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique, composé de noyaux atomiques (n) en interaction mutuelle et d'électrons de spin positionnés à \vec{r}_i et \vec{R}_i , respectivement.

1.3.2 L'équation de Schrödinger d'un cristal

Le point de départ pour étudier les propriétés électroniques des matériaux d'un point de vue théorique est la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, t) \quad (12)$$

Le système étant décrit à l'aide d'une fonction d'onde multi-particule, où l'ensemble $\{\vec{r}_i\}$ contient les variables décrivant la position des électrons, et $\{\vec{R}_i\}$ celles décrivant la position des noyaux, H est l'hamiltonien du système. La fonction d'onde du système comporte un grand nombre de degrés de liberté, et son état fondamental peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (état stationnaire) [6].

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, t) = E\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, t) \quad (13)$$

Où dans le cas simple, l'Hamiltonien se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux.

$$\hat{H} = \vec{T}(\vec{r})_e + \vec{T}(\vec{R})_N + \vec{V}(\vec{r})_{ee} + \vec{V}(\vec{R})_{NN} + \vec{V}(\vec{r}, \vec{R})_{Ne} \quad (14)$$

La solution d'un tel problème ainsi que son éventuelle représentation analytique s'annonce une tâche difficile compte tenu de la mémoire limitée des outils

informatiques. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations adaptés.

1.4 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité

La DFT s'est donné pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [7].

1.4.1 L'état fondamental

Le concept fondamental de la fonctionnelle de densité est que l'énergie d'un système électrique en interaction dans un potentiel est exprimé seulement en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [8] et de Fermi [9].

En 1920, Thomas et Fermi ont montré que l'énergie cinétique d'un gaz homogène d'électrons est en fonction de sa densité électronique [8, 9].

Cependant ce modèle comportait quelques points faibles, il manque de l'essentiel des principes de chimie et de physique car quantitativement il décrivait mal les propriétés des molécules et des solides. Environ quarante ans plus tard, d'autres pionniers comme Slater, Hohenberg et Kohn ont proposé une théorie exacte et plus élaborée. Ils ont formellement établi la densité électronique comme la quantité décrivant le système électronique, et ont établi la DFT comme étant la méthode qui détermine la densité de l'état fondamental.

1.4.2 L'approche de Thomas-Fermi

La théorie de la fonctionnelle de la densité considère l'énergie d'un système d'électron en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons.

Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi. La théorie de Thomas-Fermi considère un système d'électron en interaction dans un champ de coulomb $V_e(\vec{r})$ créé par l'ensemble des noyaux fixes.

L'énergie totale du système se constitue par :

1. L'énergie cinétique des électrons.
2. L'interaction coulombienne des électrons.
3. L'interaction des électrons avec les noyaux.
4. L'énergie d'échanger et de corrélation.

L'énergie totale est déterminée par la théorie qui a fait une approximation très draconienne, où représente l'énergie cinétique du système est représentée par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme.

L'énergie cinétique par unité de volume d'un gaz d'électron dépend seulement de la densité des électrons

$$E_c = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}\hbar^2}{10m} \rho^{3/5} \quad (15)$$

\hbar : La constante de Planck réduite.

m : La masse électronique.

ρ : La densité électronique.

1.4.3 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn [7] sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe $V_{ext}(\vec{r})$ tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants :

- **Théorème 1:** Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ est uniquement déterminé à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.
- **Théorème 2:** L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E(\rho)$ et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$ (principe variationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonction de cette densité électronique de l'état fondamental.

Une extension de ces propriétés à un système polarisé est faisable, à la condition que E devienne une fonctionnelle des deux états de spin $E[\rho] = E[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$. En revanche la

DFT dépend de la forme de la fonctionnelle de densité $E[\rho]$ où il est nécessaire de trouver des approximations exactes permettant de traiter $E[\rho]$.

1.4.4 L'approche de Kohn et Sham

En 1965 l'approche proposée par Kohn et Sham (KS) [10] a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes. Elle remplace le système à particules interagissantes entre elles qui obéit à l'Hamiltonien, par un système moins complexe facilement résolu. Kohn-Sham (KS) [10] ont écrit l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système en interaction dans un potentiel V_{ext} sous la forme d'une fonctionnelle dépendant seulement de la densité électronique en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$

$$E_{KS} = F[n] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) = T_s(n) + E_H(n) + E_{xc}(n) + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) \quad (16)$$

T_s est l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel.

E_H l'énergie de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par :

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r})n'(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (17)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (18)$$

Le principe variationnel appliqué à l'équation (5) donne

$$\frac{\delta E(n(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s(n(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + \int d^3r' \frac{n'(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}(n(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})} \quad (19)$$

Avec la contrainte d'ortho-normalisation $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ Ceci nous donne la forme de Kohn et Sham pour les équations de Schrödinger:

$$(\hat{H}_{KS} - \varepsilon_i)\varphi_i(\vec{r}) = 0 \quad (20)$$

ε_i représentent les valeurs propres et \widehat{H}_{KS} est l'Hamiltonien effectif.

$$\widehat{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \Delta + V_{KS}(\vec{r}) \quad (21)$$

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_H(n(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}(n(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})} \quad (22)$$

Les équations (9) et (11) sont connues sous le nom des équations de Kohn et Sham, avec la densité $n(\vec{r})$ et l'énergie totale E_{KS} résultantes.

Le potentiel d'échange-corrélation est défini par $V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}(n(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})}$

La résolution de ces équations permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition que $E_{XC}(n(\vec{r}))$ soit connue.

1.5 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange et de corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, Néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie E_{XC} peut être écrite sous la forme :

$$E_{XC}(n(\vec{r})) = \int d^3r n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}([n], \vec{r}) \quad (23)$$

$E_{XC}(n(\vec{r}))$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron au point \vec{r} , elle dépend de $n(\vec{r})$ dans le voisinage de \vec{r} .

1.5.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation introduite par Kohn et Sham repose sur la formulation d'un gaz électronique homogène en interaction, c'est l'approximation de la densité électronique locale, LDA '*Local Density Approximation*'. En supposant que l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz réel (a priori inhomogène) $\varepsilon_{XC}[n]$, soit égale à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz homogène de même densité $n(\vec{r})$ alors l'énergie totale d'échange-corrélation du gaz réel peut s'écrire :

$$E_{XC}^{LDA}(n(\vec{r})) = \int d^3r n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(n(\vec{r})) \quad (24)$$

Par exemple à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques. De nombreuses formes sont proposées dans la littérature [11-14].

Afin de rendre compte des effets de polarisation de spin, le principe de la LDA a été par la suite généralisé pour donner la LSDA '*Local Spin Density Approximation*', en modifiant la fonctionnelle de la densité pour prendre en compte les deux états de spin :

$$E_{XC}^{LSDA}(n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})) = \int d^3r n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})) \quad (25)$$

Le problème de l'approximation de la densité locale est qu'elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques, Cependant, on peut introduire ces fortes délocalisations électroniques en utilisant l'approximation du gradient généralisé.

1.5.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé, GGA pour '*Generalized Gradient Approximation*'. On considère alors un gaz d'électron uniformément variant, où cette approximation tient compte du gradient de la densité électronique, en remplaçant la fonction par une fonction $\varepsilon_{XC}(n)$ locale doublement paramétrée par la densité et l'amplitude de son gradient $\varepsilon_{XC}(n, |\nabla n|)$.

$$E_{XC}^{GGA}(n(\vec{r})) = \int d^3r n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|) \quad (26)$$

Ou encore

$$E_{XC}^{GGA}(n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})) = \int d^3r n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}((n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r}), |\nabla n_{\uparrow}(\vec{r})|, |\nabla n_{\downarrow}(\vec{r})|) \quad (27)$$

On retiendra plus particulièrement la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par (LYP) [15] et la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [16] ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91) [17]. L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas, notamment pour les systèmes magnétiques et les systèmes avec des fortes variations de densité électronique.

Plus récemment, des améliorations de la GGA ont été proposées pour mieux décrire les interactions à plus longue distance. En méta-GGA, le second ordre du gradient de la densité électronique est également introduit en tant que paramètre d'entrée [18].

Enfin, en hyper-GGA, l'échange exact est introduit dans le but de permettre un traitement de la corrélation plus fine.

Bibliographie

- [1] D. R. Hartree: The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. i. theory and methods. Proc. Cambridge Phil. Soc., 24 (1928) 89-110.
- [2] D. R. Hartree: The Calculation of Atomic Structure, John Wiley and Sons, New York, 86 (1957) 142-157.
- [3] V. Fock : Näherungsmethode zur losung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 61(1) (1930) 126-148.
- [4] J. C. Slater, Phys. Rev. 81 (1951) 385.
- [5] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, in Electronic States and Optical Transition in Solids, edited by B. Pamplin and R. Ballinger (Pergamon Press, 1975).
- [6] E. Schrödinger, An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, Phys. Rev. 28 (1926) 1049.
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn "Inhomogeneous Electron Gas". Phys. Rev. B136 (1964) 864–870.
- [8] L. H. Thomas, Pro. Combridge Philos. Soc. 23 (1927) 542.
- [9] E. Fermi, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [10] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [11] P.H.T. Philipsen, E.J. Baerends, Cohesive energy of 3d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations, Phys. Rev. B 54 (1996) 5326.
- [12] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, Phys. Rev. Lett. (1980) 566.
- [13] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200.
- [14] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [15] C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the density, Phys. Rev. B 37 (1988) 785.
- [16] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.
- [17] J.P. Perdew et al., Phys. Rev. B 46 (1992) 6671. .
- [18] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Accurate density functional with correct formal properties: a step beyond the generalized gradient approximation, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 2544.

Chapitre 2

2 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)

2.1 Introduction

Il existe plusieurs méthodes utilisant le formalisme de la DFT. Ces méthodes diffèrent par les représentations utilisées pour le potentiel, la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Elles se distinguent également par le traitement des électrons de cœur car elles utilisent le fait qu'on peut séparer les états électroniques en deux : les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls électrons de valence, les électrons de cœur sont traités soit par un calcul atomique séparé (méthodes tous électrons) soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur sont ainsi éliminés (méthode du pseudo-potentiel), parmi ces méthodes on rencontre celle utilisée dans nos calculs : la méthode des ondes planes augmentées linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP-LAPW) [1] ».

2.2 Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) [2], on considère que l'espace est divisé en deux types de régions, région de cœur (près de noyau) et région interstitielle. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_{MT} . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérées comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (voir Figure 2.1).

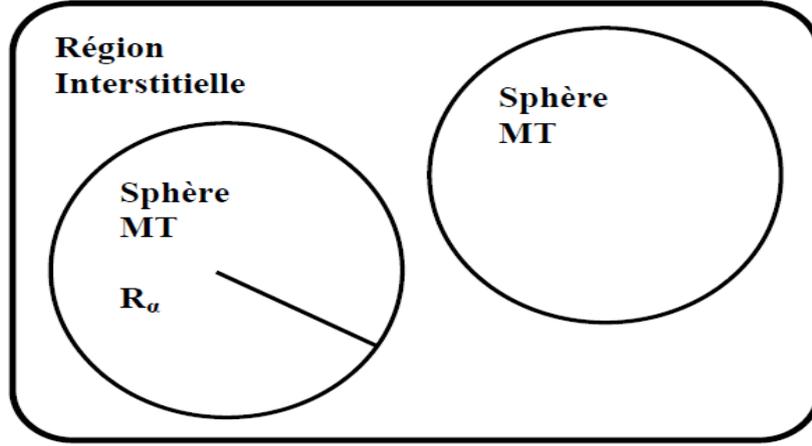


Figure 2-1: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle

La base de fonctions est définie comme suit :

$$\psi_{\vec{k}} = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^{\alpha}(r', E) Y_{lm}(r') & r < R_{MT}^{\alpha} \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (1)$$

Où R_{MT} représente le rayon de la sphère MT , Ω le volume de la cellule, A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (2)$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [3] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante:

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (3)$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (3) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_1 une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice \vec{K} . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$. En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [4] et par Andersen [3]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(r)$ l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U'(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

2.3 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP LAPW, (1993)) [1], est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Khon-Sham dans deux région arbitrairement définies de la maille élémentaire, la région I étant formée de sphères atomiques de rayon arbitraire R_{mt} ($mt = muffin-tin$), et la région II de l'espace interstitiel entre les sphères. Le potentiel $V(\vec{r})$ et la densité de charge $\rho(\vec{r})$ sont décrits par des séries de fonctions

radiales et angulaires pour les régions I et d'ondes planes pour la région II. Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP= Full potentiel) qui ne se restreint pas à la composante sphérique comme dans la méthode ASA-LMTO [5]. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau, ce qui permet le calcul des EFG et permettrait la détermination des déplacements isotropes en RMN par interaction de contact de Fermi. C'est la méthode la plus précise mais elle est lourde en temps de calcul, principalement parce que les ondes planes ne sont pas bien adaptées à la description d'une fonction d'onde. Il faut donc utiliser une base relativement grande. Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2k développé par Blaha et Schwarz [6], basé sur la méthode FP-LAPW.

2.4 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées avec Orbitales Locales (FP-LAPW+lo)

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [7], Smrcka [8], Petru [9] et Schanghnessy [10]. Récemment Singh [11] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

2.5 Méthode APW+lo

Le problème avec la méthode APW résultait en la dépendance en énergie de la base utilisée. Cette dépendance peut être écartée dans la méthode LAPW+LO, au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande. Dans la méthode APW+lo abordée à présent, la base utilisée est indépendante de l'énergie tout en préservant une taille identique à celle de la méthode APW. Dans ce sens, la base APW+lo combine les meilleures caractéristiques de celle des APW et LAPW+LO. La base APW+lo contient

deux types de fonctions. Le premier étant les APW's, avec un ensemble d'énergies fixées.

$$\psi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^{\alpha}(r', E) Y_m^l(\hat{r}') & r < S_{\alpha} \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (4)$$

Comme on a pu le constater avec l'utilisation d'énergies fixées, cette base ne permet pas une bonne description des fonctions propres. Elle est donc augmentée par un deuxième type de fonctions. Ces dernières ne sont autres que les orbitales locales (lo), cependant elles diffèrent de celles employées avec la base LAPW (LO). Elles sont définies comme suit :

$$\psi_{\alpha', l_0}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} \left(A_{l, m}^{\alpha', l_0} u_l^{\alpha'}(r', E_{l_0}^{\alpha'}) + B_{l, m}^{\alpha', l_0} u_l^{\alpha'}(r', E_{l_1}^{\alpha'}) \right) Y_m^l(\hat{r}') & r \in S_{\alpha'} \\ 0 & r \notin S_{\alpha'} \end{cases} \quad (5)$$

Les deux coefficients sont déterminés par normalisation, et en considérant que l'orbitale locale ait une valeur zéro en bord de sphère *muffin tin* (mais sa dérivée est non nulle). Désormais, l'APW ainsi que l'orbitale locale sont continues en bord de sphère, tandis que leurs dérivées ne le sont pas.

2.6 Effet de l'énergie de linéarisation

Pour obtenir de bons résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie E_l soit au centre de la bande du spectre d'énergie, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde, ainsi que dans les énergies de bandes sont de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et $(E-E_l)^4$ respectivement. Dans le cas où le paramètre d'énergie E_l est égal à la valeur E , la méthode LAPW est réduite à la méthode APW.

On optimise ce paramètre E_l , on calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l , et en sélectionnant le paramètre qui donne l'énergie la plus basse. La condition d'orthogonalité des fonctions radiales aux états du cœur est satisfaite que si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie de linéarisation, donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW dépend du choix de E_l .

Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW apparaitre des faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes, Cependant si le paramètre d'énergie de linéarisation est égal à l'énergie de l'état du cœur, ce problème sera résolu.

2.7 Construction des fonctions radiales

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle et elles sont développées numériquement sous la forme de fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT on tenir compte que les fonctions de base et leurs dérivées soient continuées à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer:

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$
- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites et aux conditions de normalisation.

2.8 Amélioration de la méthode FP-LAPW

L'objectif de la méthode FP-LAPW est d'acquérir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [3]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie: Par exemple, les matériaux avec des orbitales $4f$ [12, 13] et les éléments des métaux de transition [14, 15, 16]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation:

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

2.8.1 Fenêtres d'énergie multiples

La technique la plus couramment utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre d'énergie en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [13, 17]. Cette technique de traitement est illustrée dans la Figure 2.2. Dans cette procédure, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais simultanément sous le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est fondée sur le fait que les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a l'apparition des bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.



Figure 2-2: Exemple de fenêtre avec un état semi-coeur

2.8.2 Développement en orbital local

Le développement de la méthode LAPW est fondé sur une modification des orbitales locales de sa base afin d'éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulier l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites qui ont proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\varphi_{l,m} = [A_{l,m} U_l(r, E_{1,l}) + B_{l,m} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{l,m} U_l(r, E_{2,l})] Y_{l,m}(r) \quad (6)$$

Où les coefficients $C_{l,m}$ ont la même nature que $A_{l,m}$ et $B_{l,m}$. Par ailleurs, cette approche réduit l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

2.9 Code WIEN2k

Dans cette section sera présentés l'architecture et les différents programmes qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent effectué avec le code WIEN2k. En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, WIEN2k va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon auto cohérente. Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme *lapw0*), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (*lapw1*). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi (*lapw2*), ainsi que la densité de charge des états de cœur (*lcore*). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme *mixer* qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, de semi-cœur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, *lapw1*, *lapw2* et *lcore* sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin). La Figure 2.3 résumé le fonctionnement et la structure de WIEN2k.

Un paramètre essentiel est $R_{MTmin} * K_{Max}$ qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de K. Les vecteurs K qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon K_{Max} . Le paramètre $R_{MTmin} * K_{Max}$ permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important.

Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à WIEN2k d'avoir accès à diverses propriétés physiques (moments magnétiques, énergie totale....) ainsi que de tracer différents spectres, les densités d'états, la structure de bandes,.....

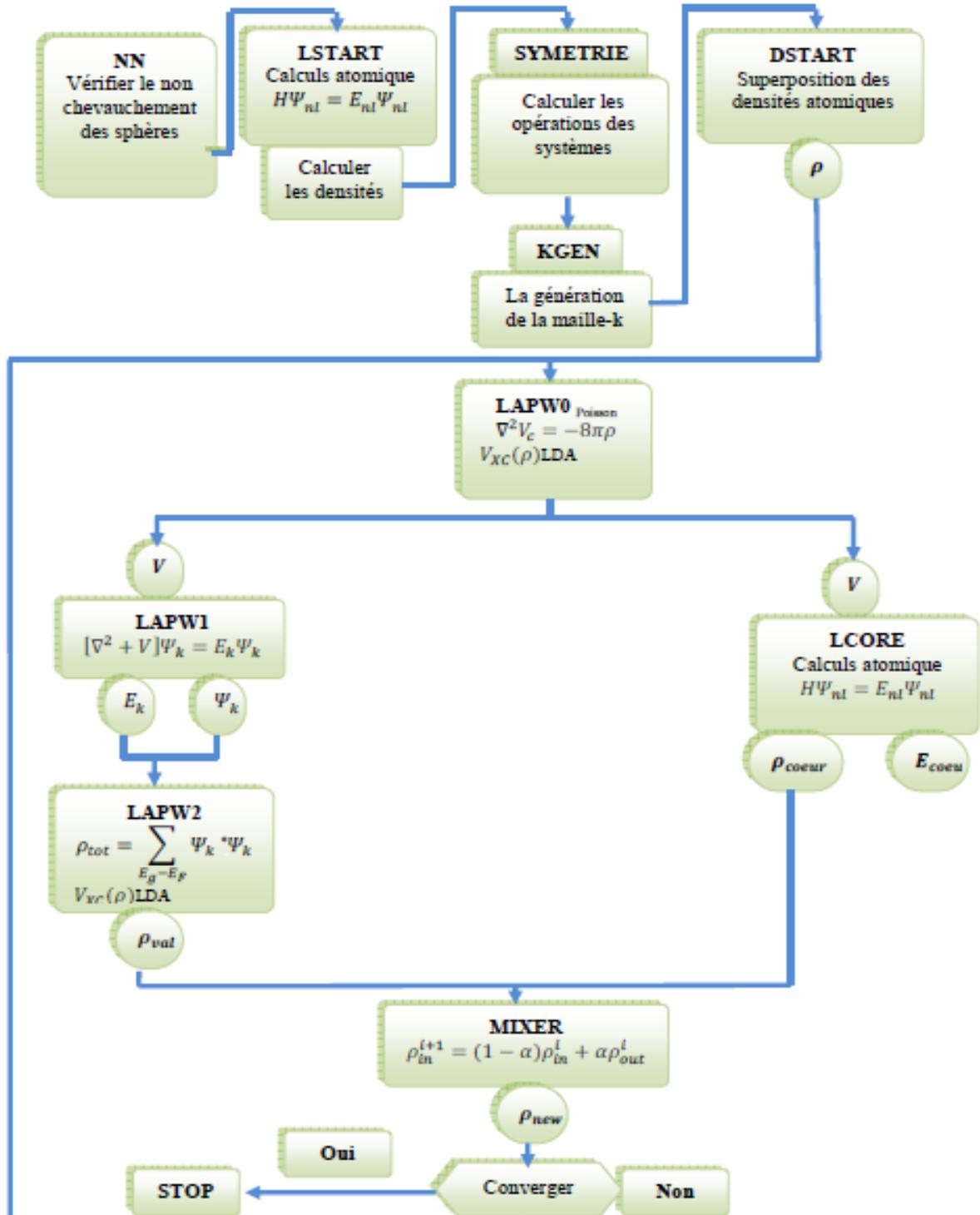


Figure 2-3: La structure du programme WIEN2k

Bibliographie

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [2] J. C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [3] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [4] F.Elhaj-Hassan, Thèse de doctorat, Université de Metz, (2000).
- [5] H.L. Skriver, the LMTO method, Springer, Berlin (1984)
- [6] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, Comp. Phys. Commun. 59 (1990) 399.
- [7] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5 (1979) 661.
- [8] L.Smrcka, Czech .J. Phys. B 34 (1984) 694.
- [9] J.Petru and L.Smrcka,Czech.J. Phys. B 35 (1985) 62.
- [10] D.J.Shaughnessy,G.R.Evans and M.I.Drby, J. Phys .F 14 (1987) 1671.
- [11] D.J. Singh, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
- [12] D.Singh, phys. Rev. B 44 (1991) 7451.
- [13] S.Goedecker and K .Maschke, Phys. Rev. B 42 (1990) 8858.
- [14] D.J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43 (1991) 1441.
- [15] P.Blaha, D.J Singh, P.I. Sorantin and K. Schwarz, Phys. Rev. B 46 (1992) 1321.
- [16] D.J.Singh, K.Schwarz and P.Blaha, Phys. Rev. B 46 (1992) 5849.
- [17] L.F.Mattheiss and D.R.Hamann, Phys. Rev. B 33 (1986) 823.

Chapitre 3

3 Théorie des Alliages Semi-conducteurs

3.1 Introduction

Le mot alliage, implique un mélange homogène de deux ou plusieurs éléments. Il fut un temps où le mot alliage était uniquement réservé aux métaux, pourtant cette définition s'est très vite associée à d'autres matériaux, notamment les céramiques et les polymères. Peu après le développement des techniques modernes de la croissance cristalline et la purification des semi-conducteurs, il a été réalisé plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires. L'utilisation de ces derniers dans les domaines de la microélectronique et l'optoélectronique a encouragé les chercheurs à développer le côté théorique ainsi que l'expérimental. En effet, le progrès fait par les chimistes, les physiciens des matériaux et les technologues ont contribué d'une manière efficace à l'étude et à la fabrication de nouveaux matériaux parmi eux les alliages semi-conducteurs II-VI, IV-IV et III-V.

3.2 Préparation des alliages semi-conducteurs

Nous pouvons classer les alliages semi-conducteurs en plusieurs groupes suivant le nombre de constituants [1].

- Alliage binaire de la forme $A^N B^{8-N}$
 - ❖ $A^I B^{VII}$: AgCl, CuBr, KBr, LiF, ...
 - ❖ $A^{II} B^{VI}$: CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnO, ZnSe, ZnTe, HgTe, HgSe, ...
 - ❖ $A^{III} B^V$: GaAs, InSb, BN, AlAs, InP, ...
 - ❖ $A^{IV} B^{IV}$: SiC, SiGe, ...
- Alliage binaire de la forme $A^N B^{10-N}$
 - ❖ $A^{IV} B^{VI}$: PbS, PbSe, PbTe, ...
- Alliage binaire de la forme $A^N B^{7-N}$
 - ❖ $A^I B^{VI}$: CuS, CuO, Cu₂O, ...

Lorsque les éléments binaires $A^N B^{8-N}$ et $A^N C^{8-N}$ sont associés, l'alliage formé peut être soit :

- Alliage ternaire anionique : $A^N B_x^{8-N} C_{1-x}^{8-N}$
- Alliage ternaire cationique : $A_x^N B_{1-x}^N C^{8-N}$

Ces alliages sont caractérisés par la concentration x . Cependant, il existe également un autre type d'alliages semi-conducteurs : il s'agit des matériaux "quaternaires". Ce type d'alliages semi-conducteurs fait intervenir quatre composés binaires et caractérisé par la présence de deux différentes concentrations x et y .

Un intérêt particulier a été porté récemment aux alliages quaternaires principalement grâce à l'avantage qu'ils offrent de concevoir des dispositifs avec les propriétés physiques souhaitées. Ces alliages peuvent être divisés en deux classes [2, 3].

- Les solutions quadratiques : ces alliages ont la forme $A_x^N B_{1-x}^N C_y^{8-N} D_{1-y}^{8-N}$.
- Les solutions triangulaires dans cette classe, deux cas se présentent, les solutions purement anioniques $A^N B_x^N C_y^{8-N} D_{1-x-y}^{8-N}$ et les solutions purement cationiques $A_x^N B_y^N C_{1-x-y}^{8-N} D^{8-N}$.

3.3 Les méthodes utilisées pour l'étude des alliages semi-conducteurs

Différentes méthodes ont été appliquées pour l'étude optique et électronique des alliages semi-conducteurs (III-V, II-VI, ...), ceci inclue les méthodes basées sur le modèle des liaisons fortes semi-empiriques [4], modèle semi-empirique pseudo-potentiel [5] et le modèle self-consistant de l'approximation de la densité locale (L.D.A) [6], la C.P.A [7] et l'approche du cristal virtuel (V.C.A) [8] etc...

3.3.1 Approximation du cristal virtuel (VCA)

La V.C.A considère que l'alliage est approximativement représenté par un réseau périodique monoatomique (virtuel) avec un potentiel atomique moyen [9]. Le semi-conducteur est supposé macroscopiquement uniforme, cependant, les fluctuations microscopiques de la composition $A_x B_{1-x}$ sont inévitables et elles viennent du fait que la substitution d'un atome A est plus probable qu'un atome B.

L'effet du désordre (fluctuation du composé) est considéré, généralement, comme une perturbation qui est calculée par le second ordre de l'approche V.C.A.

Dans le cas d'un alliage ternaire $A_x^{II} B_{1-x}^{II} C^{VI}$, même en supposant le cristal parfait, le désordre peut être dû à la différence des potentiels intrinsèques des atomes A et B qui se substituent mutuellement sur les sites correspondant aux atomes du groupe II dans la blende. La différence entre les potentiels intrinsèques des substituants (A et B) se traduit par des distorsions locales et les paramètres du nouveau matériau ainsi obtenus dépendront de l'amplitude de ces distorsions.

Dans l'approximation du cristal virtuel (VCA) [10, 11], on considère que ces distorsions sont suffisamment faibles (théorie de perturbation du premier ordre). Pour préserver la structure de bande du cristal parfait, ce qui permet de définir une nouvelle constante de réseau et un nouveau potentiel cristallin moyen. Ce modèle prévoit une variation linéaire des principaux paramètres dans l'alliage. En particulier, le potentiel cristallin est défini par interpolation linéaire entre ceux des composants constituant le cristal.

$$V(x) = xV_{AC} + (1 - x)V_{BC} \quad (1)$$

L'hamiltonien considéré dans la VCA est donné par :

$$H(x) = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (2)$$

Pour établir le calcul de la structure de bandes, il est nécessaire de construire le potentiel de l'alliage en fonction de la composition, en tenant compte de l'effet du désordre.

3.3.2 Etudes des alliages ternaires

Le cristal ternaire $A_xB_{1-x}C$ est composé des molécules AC avec une fraction molaire x et des molécules BC avec une fraction $(1-x)$. Ainsi, la propriété physique $F(x)$ peut être représentée comme une simple interpolation analytique des propriétés de ses composés binaires AC et BC [12].

La valeur moyenne de la propriété physique F étant :

$$\overline{F(x)} = xF_{AC} + (1 - x)F_{BC} \quad (3)$$

Avec
$$F(x) = \overline{F(x)} + Cx(1 - x) \quad (4)$$

Où :

F : étant une propriété physique quelconque.

x : fraction moléculaire (paramètre stœchiométrique).

C : est le paramètre de courbure (bowing).

Il a été montré expérimentalement que la constante du réseau obéit à la loi de Vegard à l'exception de certains alliages où très petites déviations ont été observées [13]. La constante est une moyenne pondérée linéairement en fonction de la composition sur les constantes du réseau des composés binaires (AC et BC) lui formant l'alliage.

Notons $a(x)$: La constante du réseau de l'alliage et a_{AC} , a_{BC} les constantes du réseau des composés binaires AC et BC respectivement, la constante du réseau de l'alliage est donnée par :

$$a(x) = \overline{a(x)} = xa_{AC} + (1 - x)a_{BC} \quad (5)$$

Avec a_{AC} est le paramètre du réseau du composé binaire AC et a_{BC} est le paramètre du réseau du composé binaire BC.

Il existe une grande quantité de données expérimentales sur la structure de bande des alliages semi-conducteurs, mais pratiquement il n'y a que deux approches théoriques expliquant ces données.

Le modèle diélectrique a été utilisé par Van-Vechten et Bergstresser (1970) [14] pour prédire la dépendance de la bande interdite dans les alliages, tandis que Jones et Lettington (1969) [15], et Richardson (1971,1972) [16,17] ont développé un modèle de calcul des structures de bandes pour les alliages en utilisant la méthode du pseudo-potential. Un grand intérêt a été accordé aux énergies de la bande interdite des alliages, et très spécialement au gap direct $E_{\Gamma\Gamma}$ (E_0), ceci en raison de l'utilisation de ces alliages dans les dispositifs optoélectroniques.

Contrairement à la tendance de la constante du réseau $a(x)$ qui est une moyenne pondérée $a(x)$, on a constaté que les gaps d'énergies deviennent considérablement de la moyenne des gaps d'énergies de ces constituants.

$$\overline{E_g(x)} = xE_{AC} + (1 - x)E_{BC} \quad (6)$$

Avec :

E_{AC} est le gap du composé AC

E_{BC} est le gap du composé BC

En effet, plusieurs mesures expérimentales de l'énergie $E_g(x)$ peuvent être interpolées sous la forme quadratique suivante:

$$E_g(x) = \overline{E_g} + Cx(1 - x) \quad (7)$$

Où C est le paramètre de courbure optique

Les équations (6) et (7) montrent que $E_g(x)$ atteint un extremum à la concentration.

$$x_m = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta E}{C} \right) \quad (8)$$

Où $\Delta E = E_{BC} - E_{AC}$

Correspond à une valeur de l'énergie

$$E_g(x_m) = \frac{E_{AC} + E_{BC}}{2} + \frac{\Delta E^2}{4C} - \frac{C}{4} \quad (9)$$

Le paramètre de courbure optique C des gaps d'énergie est généralement positif [17-23] sauf quelques exceptions pour quelques alliages où on le trouve négatif [24].

Il est utile de séparer les paramètres de courbures observés C_{exp} en une sommation d'une contribution intrinsèque notée C_I , due aux effets périodiques et une seconde contribution extrinsèque C_{II} due aux effets apériodiques [14], d'où on peut l'écrire sous la forme suivante :

$$C_{exp} = C_I + C_{II} \quad (10)$$

La contribution de l'ordre C_I a été décrite largement par les modèles empiriques de la VCA [25], tandis que la contribution C_{II} a été évaluée par la théorie des perturbations du second ordre [26] ou par la différence $C_{II} = C_{CPA} - C_{VCA}$, où C_{CPA} est le paramètre de courbure obtenu par l'approximation du potentiel cohérent incluant l'effet du désordre compositionnel et celui obtenu par le calcul de la VCA ($C_I - C_{VCA}$). Les résultats de calculs de la méthode de deux bandes diélectriques couplées avec la VCA de Van-Vechten et Bergstresser (VCA-D2BM) [14], ont montré que les effets de la VCA (C_I) pour les alliages $ZnSe_xTe_{1-x}$, et ZnS_xTe_{1-x} sont faibles.

Van-Vechten et ses collaborateurs [14] ont déterminé les paramètres de courbure de plusieurs alliages ternaires III-V. Ils ont appliqué la formule suivante pour un alliage MF_xG_{1-x} . Le paramètre de courbure C_{II} extrinsèque est donné par :

$$C_{II} = \frac{C_{FG}^2}{A} \quad (11)$$

C_{FG} est la différence d'électronégativité entre les éléments F et G et A est la largeur de bande appropriée (paramètre ajusté à l'expérience).

Avec

$$C_{FG} = be^2 Z \left(\frac{1}{R_F} - \frac{1}{R_G} \right) \exp\left[-K_S R_S\right] \quad (12)$$

Où

Z est le nombre de valence des ions inter-substitutionnels F et G.

R_F , et R_G sont les rayons covalents des éléments F et G.

$b \exp(-K_S R_S)$ est la fonction de Thomas-Fermi modifiée.

Suivant Thomson et Woolley [27], le paramètre de courbure pour plusieurs alliages est donne par:

$$C = 0.3 \left(\frac{E_{AC} + E_{BC}}{2} \right)^{1/2} \quad (13)$$

E_{AC} et E_{BC} sont respectivement les gaps d'énergie des éléments AC et BC.

Pour le calcul des paramètres de courbure des énergies $E_{\Gamma X}$ ($E_g(X)$) et $E_{\Gamma L}$ ($E_g(L)$) on peut utiliser les expressions suivantes [28] :

$$C_{\Gamma X} = 1/2 (C_0 + C_2) \text{ et } C_{\Gamma L} = 1/2 (C_0 + C_1) \quad (14)$$

Où C_0 , C_1 , et C_2 , représentent respectivement les paramètres de courbure des gaps d'énergies E_0 ($E_{\Gamma\Gamma}$), E_1 (E_{LL}) et E_2 (E_{XX}).

Les deux modèles théoriques utilisés pour l'interprétation des résultats expérimentaux diffèrent l'un de l'autre par leurs conclusions. En effet, les calculs par la méthode du pseudo-potentiel (EPM) sont basés sur son couplage avec l'approximation du cristal virtuel (VCA) et leur succès repose sur la validité de cette dernière, tandis que Van Vechten et Bergstresser ont montré que le paramètre de courbure est dû surtout au désordre chimique (compositionnel) dans les alliages [14].

Expérimentalement, le gap d'énergie peut être obtenu par des expériences d'électroréflectance ou bien par des mesures de photoluminescence.

3.3.3 V.C.A Améliorée

3.3.3.1 Introduction

Diverses approches [15-16] ont donné de meilleures valeurs concernant les structures de bandes, cependant la méthode du pseudo-potentiel empirique [EPM] avec l'approximation du cristal virtuel [VCA] offre une combinaison simple, raisonnable et de plus précise pour l'obtention des structures de bandes des alliages.

En même temps, la VCA est connue de rendre les paramètres du bowing du gap principal aussi faibles que ceux des résultats trouvés expérimentalement.

Pour y remédier à ce défaut, il est nécessaire d'introduire l'effet du désordre dans la VCA. Baldereschi et Maschke (1975) [24] ont traité l'effet du désordre compositionnel comme une perturbation et l'ont calculé jusqu'au second ordre avec l'approximation VCA. Cependant, cette approche de perturbation n'est pas complètement satisfaisante dans l'explication de la bande interdite du bowing [17].

La méthode du pseudo-potentiel empirique local EPM et inclut l'effet du désordre par l'introduction d'un potentiel effectif du désordre dans l'approximation du cristal virtuel

VCA. Puisque cette méthode est non perturbatrice, elle est aussi simple que les calculs originaux des EPM.

3.3.3.2 Potentiel effectif du désordre

Pour minimiser l'erreur produisant le paramètre de courbure, il est nécessaire d'introduire l'effet du désordre dans le potentiel total du cristal [8].

On considère le cristal mixte $A_xB_{1-x}C$ où on suppose que l'atome C occupe une position propre. Ainsi, dans ce qui suit, on traite le cristal composé de molécules AC de fraction x et de molécules BC de fraction 1-x.

Le principal Hamiltonien H considéré par la V.C.A est :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V_p(r) \quad (15)$$

Avec:
$$V_p(r) = V_{CA}(r) + V_{dés}(r) \quad (16)$$

Où $V_p(r)$ est le pseudo-potentiel du cristal.

V_{VC} est le potentiel périodique virtuel du cristal.

$V_{dés}$ est le potentiel non périodique, il est dû à l'effet du désordre du cristal.

Pour une distribution particulière des molécules AC et BC, $V_{dés}$ s'écrit [8]:

$$V_{dés}(r) = (1 - x) \sum_{jA} \Delta(r - R_j) + x \sum_{jB} \Delta(r - R_j) \quad (17)$$

Où
$$\Delta(r) = V_{AC}(r) - V_{BC}(r) \quad (18)$$

j_A indique que la sommation sur j porte sur tous les sites occupés seulement par la molécule AC de même j_B indique que la sommation sur j porte sur tous les sites, occupés par la molécule BC seulement.

3.3.4 Alliages quaternaires quadratiques de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$

Le système d'alliage quaternaire quadratique de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ est composé de quatre binaires. AC, AD, BC et BD. Si on utilise un schéma d'interpolation linéaire, le paramètre (Q) du quaternaire peut être obtenu à partir des paramètres des binaires (valeurs B) par :

$$Q(x, y) = (1-x)yB_{BC} + (1-x)(1-y)B_{BD} + xyB_{AC} + x(1-y)B_{AD} \quad (19)$$

Et si en plus, les relations relatives aux ternaires (valeurs T) sont disponibles, on écrit alors :

$$Q(x, y) = \frac{x(1-x)[(1-y)T_{ABD} + yT_{ABC}] + y(1-y)[xT_{ACD} + (1-x)T_{BCD}]}{x(1-x) + y(1-y)} \quad (20)$$

3.3.4.1 Constante du réseau de l'alliage quaternaire $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$

La constante du réseau est estimée à partir de la loi de Vegard [13], c'est à dire que pour un alliage quaternaire du type $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ elle est exprimée par :

$$a(x, y) = x \cdot (1-y)a_{AD} + (1-x) \cdot y \cdot a_{BC} + x \cdot y \cdot a_{AC} + (1-x) \cdot (1-y) a_{BD} \quad (21)$$

Où a_{AC} , a_{AD} , a_{BC} et a_{BD} sont les constantes du réseau des composés binaires constituant l'alliage.

3.3.4.2 Gaps d'énergie des alliages quaternaires $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$

Comme dans le cas des alliages ternaires, les gaps d'énergie des alliages quaternaires peuvent être calculés à partir de la moyenne des gaps d'énergie de ces constituants [26, 32, 33].

Akio Sasaki et ses collaborateurs [34] ont proposé un modèle pour calculer les gaps d'énergie des alliages quaternaires en se basant sur la formule proposée par Thomson et Woolley [27] appliquée aux ternaires.

$$E_{ABCD} = E_{ABD}y + E_{ABC}(1-y) - \frac{\alpha_{ABCD}}{\sqrt{(E_{ABD} + E_{ABC})/2}} \quad (22)$$

Avec

$$E_{ABC} = E_{AC}x + E_{BC}(1-x) - \frac{\alpha_{ABC}}{\sqrt{(E_{AC} + E_{BC})/2}} \quad (23)$$

Et

$$E_{ABD} = E_{AD}x + E_{BD}(1-x) - \frac{\alpha_{ABD}}{\sqrt{(E_{AD} + E_{BD})/2}} \quad (24)$$

Aussi
$$\alpha_{ABCD} = \alpha_{ACD}x + \alpha_{BCD}(1-x) \quad (25)$$

Dans ces formules les E_{ijk} correspondent à l'énergie de la bande interdite et les α_{ijk} sont les paramètres d'affaiblissement du gap d'énergie. Les indices AB, ABC et ABCD représentent respectivement les composés binaires, les alliages ternaires et les alliages quaternaires.

Bibliographie

- [1] P. Kiréev, « La Physique des semiconducteurs », édition Mir, Moscou (1975).
- [2] F. Aymerich, Phys. Rev. B26, 1968 (1982).
- [3] H. Abid, Thèse de doctorat d'état, Université de Sidi Bel-Abbes, (1997).
- [4] P. A. Fedders und C. W. Myles, Phys. Rev. 1129 (1984) 802.
- [5] T. Ito, J. Appl. Phys. 77 (1995) 4845.
- [6] J. E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B36 (1987) 3199.
- [7] A. N. Voloshinski, N. V. Ryzhanova, L. Yu. Vishnekov and A.G. Obukhov, Phys. Stat. Sol. (b) 133 (1986) 735.
- [8] S. J. Lee, T. S. Kown, K. Nahm and C. K. Kim, J. Phys. Condens. Matter. 2 (1990) 3253.
- [9] J. Mycielsky and A. M. Witowski, Phys. Stat. Sol. (b) 134 (1986) 675.
- [10] C. Nordheim, Phys. K9 (1931) 607.
- [11] R. Parmenter, Phys. Rev. 97 (1955) 587.
- [12] J. E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B36 (1987) 3199.
- [13] L. Vegard, Z.Phys. 5, 17 (1921).
- [14] J. A. Van Vechten and T. K. Bergstresser, Phys. Rev. B1 (1970) 3351.
- [15] D. Jones and A. H. Lettington, Solid Stat. Commun. 7 (1969) 1319.
- [16] D. Richardson, J. Phys.: Solid Stat. Phys. 4 (1971) L289.
- [17] D. Richardson, J. Phys.: Solid Stat. Phys. 5 (1972) 27.
- [18] N. K. Abrikosov, V. F. Bankina, L. V. Poretskaya, L. E. Shelimova and F. V. Shudnova, Semiconductor II-VI, IV-V and V-VI compounds, plenum, New-York (1969).
- [19] N. A. Gorunova, The chemistry of diamond like semiconductors, Cambridge (1963).
- [20] A. N. Pikhitin, Sov. Phys. Semicond. 11 (1977) 245.
- [21] S. S. Vishnubhatha, B Eyglunet and J. C. Wooly, Can. J. Phys. 47 (1968) 1661.
- [22] D. Long, In semiconductors and semimetals, edited by R. K. Willardson and A. C. Beer, vol. 1, 143, Academic, New-York (1966).
- [23] O. Madelung, Phys of III-V compound, 269, Wiley, New-York (1964).
- [24] A. Baldereschi and K. Maschke, Solid Stat. Commun. 16 (1975) 99; A. Zunger and J. E. Jaffe, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 662.
- [25] A. B. Chen and A. Sher, Phys. Rev. B 23 (1981) 5360; Phys. Rev. Lett. 40 (1978) 900; M. Bugajski, A. M. Kontkiewicz and H. Mariette, Phys. Rev. B28 (1983) 7105; H. Ehtenreich and K. C. Hass, J. Vac. Sci. Technol. 21 (1982) 133; D. Y. Ting and Y. C. Chang, Phys. Rev B30 (1984) 3309.
- [26] R. Hill, J. Phys. C.: Solid. Stat. Phys. 7 (1974) 521.
- [27] A. G. Thomson J. C. Wooly, Can. J. Phys. 45 (1967) 255.
- [28] S. Adachi, J. Appl. Phys. 61 (1987) 4869.
- [29] S. H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev. B39 (1989) 3279.
- [30] S. Krishnwllurthy, M. A. Berding, A. Sher and A.B. Chen, Phys. Rev. B37 (1988) 4254.
- [31] A. Baldereschi, E. Hese, K. Maschke, H. Neumann, K.-R. Schulze and K. Unger: J. Phys. C : Solid State Phys. 10 (1977) 4709.
- [32] Y. P. Feng, K. L. Teo, M. F. Li, H. C. Poon, C.K. Ong and J. B. Xia, J. Appl. Phys.74 (1993) 3948.
- [33] V. B. Gera, R. Gupta, and K. P. Jain, Phys. Rev. B36 (1987) 9657.

[34] A. Sasaki, M. Nishiuma and Y. Takeda, Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) 1698.

Chapitre 4

4 Résultats et Discussion

4.1 Introduction

Cette dernière partie contient les résultats et leurs discussions lors des études approfondies faites sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques et thermodynamiques des alliages $\text{Zn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}$ et $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{Te}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1). Dans cette approche, les calculs du premier principe basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) ainsi le potentiel d'échange et de corrélation est décrit par l'approximation du gradient généralisé (GGA). Toutes les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques ont été réalisées à l'aide de calcul inclus dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, par ailleurs, les propriétés électroniques et magnétiques sont étudiées comparativement en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité et cette même théorie avec la correction de Hubbard (DFT+U) où U est le terme de Hubbard.

4.2 Détail de calcul

Dans ce travail, l'étude de toutes les propriétés physiques des alliages est réalisée en employant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) qui est implémentée dans le code WIEN2k [1] et au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2]. Le potentiel d'échange et de corrélation est paramétré par l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE) [3]. Les calculs DFT (PBE-GGA) et DFT+U (PBE-GGA+U) [4-7] sont utilisés pour déterminer et obtenir les propriétés électroniques et magnétiques des composés. Le paramètre $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}}$ est choisi égale à 8, où R_{MT} est le plus petit rayon muffin-tin et K_{max} le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin. Les valeurs des RMT sont égales à 2.48, 2.50, 2.20, 2.08, 2.48 et 2.34 unité atomique (a.u) pour Zn, Cd, Te, Se, Ti et V respectivement. L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 35 k -points basés sur un maillage de $9 \times 9 \times 9$. Le processus des itérations self-consistant est répété jusqu'à l'énergie de convergence inférieure ou égale à la valeur de 10^{-4} Ry. Les propriétés thermodynamiques ont été calculées à l'aide du modèle quasi-harmonique de Debye,

implémenté dans le programme de Gibbs [8] qui nous a servis principalement à la détermination de tous les paramètres thermodynamiques ainsi l'obtention d'autres paramètres macroscopiques [8, 12].

4.3 Etude des propriétés structurales et élastiques

4.3.1 Propriétés structurales

Les semi-conducteurs II-VI cristallisent généralement dans la structure zinc-blende avec le group d'espace $F43m$ (No.216). L'anion est localisé à l'origine et le cation est localisé à la position $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Le dopage avec un élément de transition en $x = 0.25$ et 0.75 est réalisé par la substitution de l'atome anion avec un autre atome dopant aux sommets et aux centres des faces du cube, respectivement, sous le groupe d'espace $P43m$ (No.215), pour $x = 0.50$, les atomes dopants remplacent les anions aux quatre centres des sites du cube, la structure est devenue quadratique avec le groupe d'espace $P4m2$.

L'équation d'état empirique de Birch-Murnaghan [13] est utilisée pour déterminer les propriétés structurales des composés, notamment de minimiser l'énergie totale du système et de distraire les paramètres d'équilibre structuraux optimisés, comme le paramètre de réseau (a_0), le module de compressibilité (B_0) et la première dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression (B').

$$E_{Tot}(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'(B'-1)} \left[B_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (1)$$

Où, (V_0) est le volume à l'équilibre statique, (E_0) est l'énergie totale par unité de cellule, (B_0) est le module de compressibilité à l'équilibre et (B') la première dérivée de (B_0) par rapport à la pression.

Tous les alliages étudiés $Zn_{1-x}Ti_xTe$, $Cd_{1-x}Ti_xTe$, $Zn_{1-x}V_xSe$ et $Zn_{1-x}V_xTe$ sont optimisés en phase ferromagnétique avec l'approximation PBE-GGA. Les énergies totales du système des composés $Zn_{1-x}Ti_xTe$, $Cd_{1-x}Ti_xTe$, $Zn_{1-x}V_xSe$ et $Zn_{1-x}V_xTe$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) sont minimisées en fonction de paramètre du réseau (a) et sont présentées dans les Figures 4-1, 4-2, 4-3 et 4-4, respectivement.

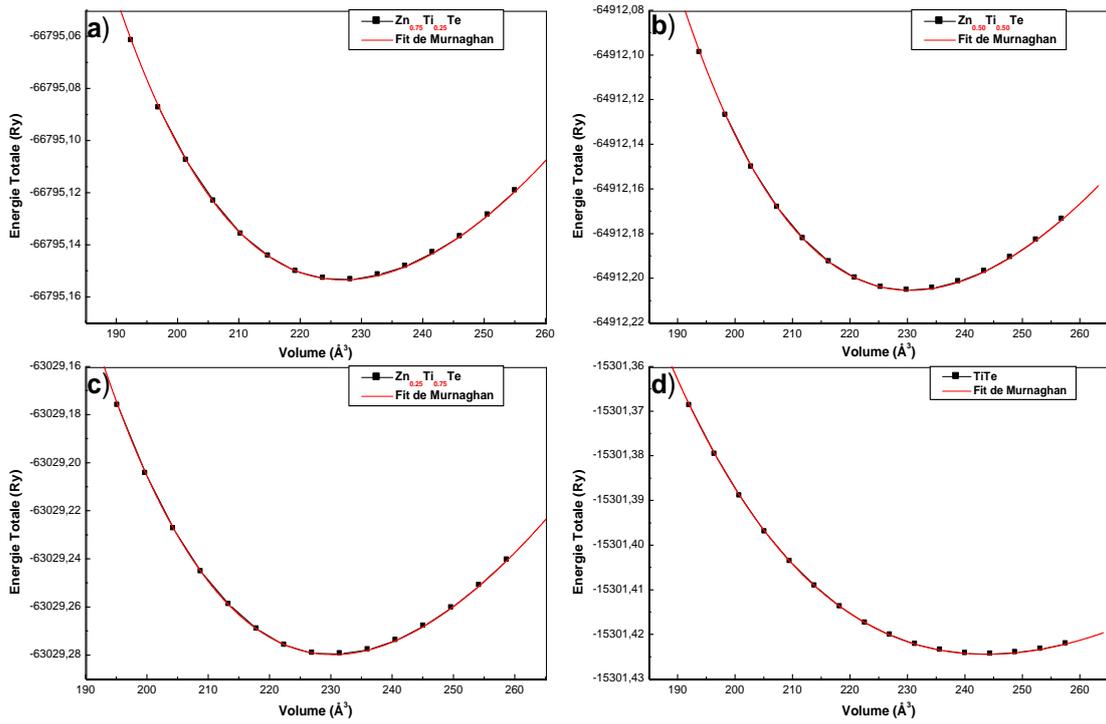


Figure 4-1: Variation de l'énergie totale optimisée en fonction du volume de zinc blende $Zn_{1-x}Ti_xTe$ à (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$, (c) $x = 0.75$ et (d) $x = 1$.

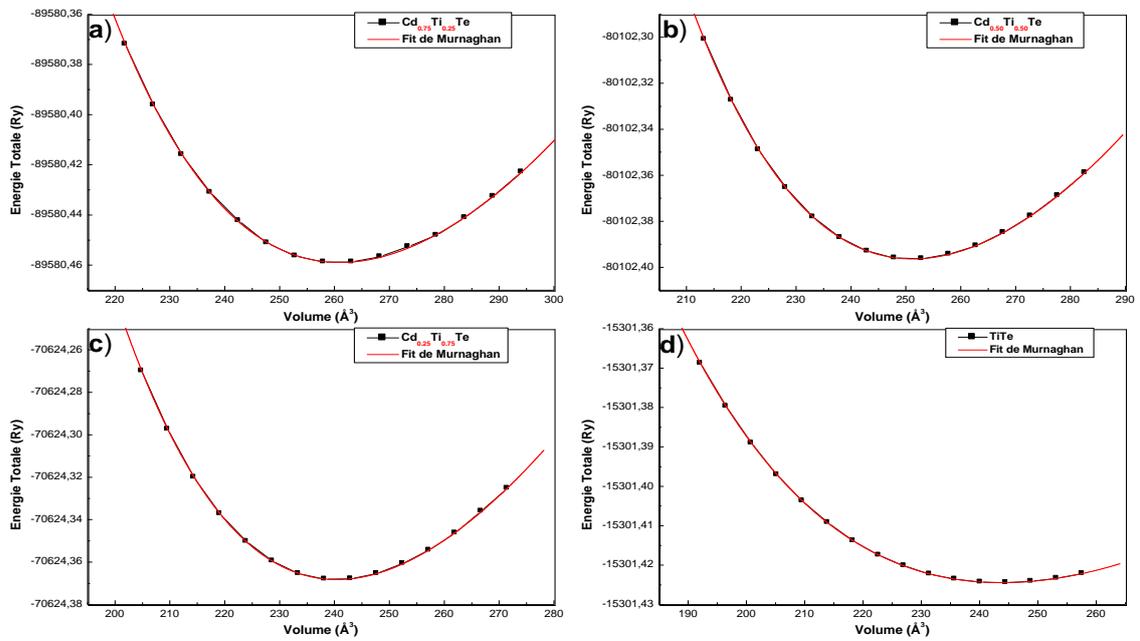


Figure 4-2: Variation de l'énergie totale optimisée en fonction du volume de zinc blende $Cd_{1-x}Ti_xTe$ à (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$, (c) $x = 0.75$ et (d) $x = 1$.

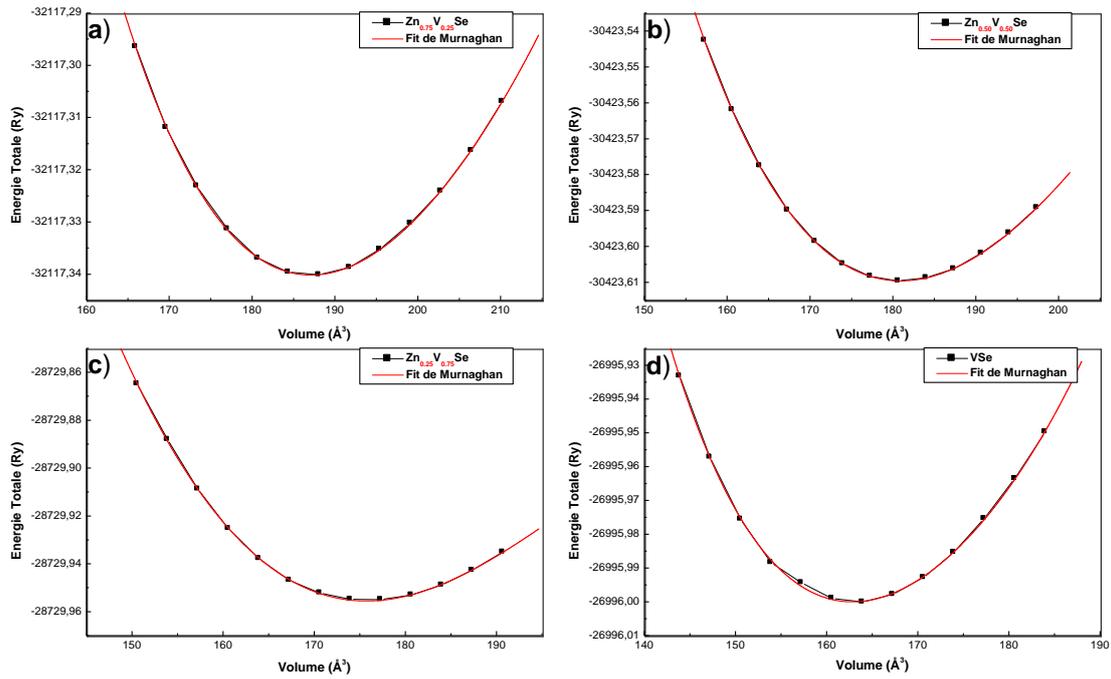


Figure 4-3: Variation de l'énergie totale optimisée en fonction du volume de zinc blende $Zn_{1-x}V_xSe$ à (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$, (c) $x = 0.75$ et (d) $x = 1$.

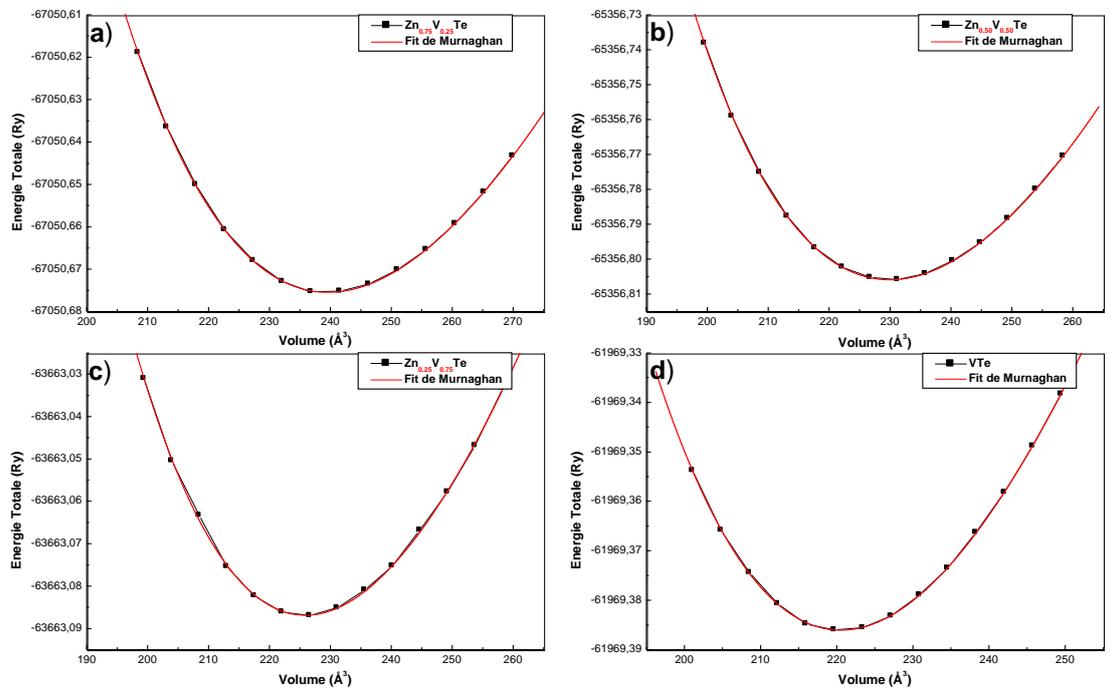


Figure 4-4: Variation de l'énergie totale optimisée en fonction du volume de zinc blende $Zn_{1-x}V_xTe$ à (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$, (c) $x = 0.75$ et (d) $x = 1$.

Les valeurs des paramètres structuraux à l'équilibre obtenues, comme le paramètre de réseau (a_0), le module de compressibilité (B_0) et sa première dérivée par rapport à la pression (B') sont rassemblées dans le Tableau 4-1 pour l'ensemble des alliages, où ces présents résultats sont comparés avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. Pour les composés binaires (ZnTe, CdTe, ZnSe, TiTe, VSe et VTe), les valeurs des paramètres structuraux obtenues dans le présent travail sont en bon agrément avec les données disponibles dans la littérature, le maximum d'erreurs relatives entre les valeurs du paramètre de réseau obtenues et les autres valeurs théoriques et expérimentales est de 2.15 % pour ZnTe, 0.66 % pour CdTe, 0.95 % pour ZnSe, 2.94 % pour VTe et 3.08 % pour VSe. D'un autre côté, les valeurs du module de compressibilité obtenues encore pour les binaires sont en accord avec les données expérimentales, on observe une légère divergence de -12.98 % pour le ZnTe.

Dans le cas des alliages ternaires, il n'existe pas d'autres données théoriques ou expérimentales pour comparer avec nos résultats.

Tableau 4-1

Présentation du paramètre de réseau à l'équilibre (a_0), le module de compressibilité (B) et sa première dérivée par rapport à la pression (B') des alliages $Zn_{1-x}Ti_xTe$, $Cd_{1-x}Ti_xTe$, $Zn_{1-x}V_xSe$ et $Zn_{1-x}V_xTe$ obtenus par la PBE-GGA approximation.

Composé	Composition x	Paramètre du réseau a_0 (Å)			Module de compressibilité B (GPa)			B'		
		Nos calculs	Autres calculs	Expérience	Nos calculs	Autres calculs	Expérience	Nos calculs	Autres calculs	Expérience
$Zn_{1-x}Ti_xTe$	0.00	6.220 ^f	6.029 ^b 6.183 ^c	6.089 ^a	44.29 ^f	55.9 ^b 43.7 ^c	50.9 ^a	4.78 ^f	5.1 ^b 6.01 ^c	5.04 ^a
	0.25	6.099 ^f	--	--	54.07 ^f	--	--	4.95 ^f	--	--
	0.50	6.130 ^f	--	--	56.50 ^f	--	--	4.76 ^f	--	--
	0.75	6.130 ^f	--	--	61.22 ^f	--	--	4.55 ^f	--	--
	1.00	6.245 ^f	6.39 ^d 6.41 ^e	--	58.23 ^f	58.7 ^d 56.4 ^e	--	4.14 ^f	5.01 ^d 5.18 ^e	--
$Cd_{1-x}Ti_xTe$	0.00	6.438 ^f	6.44 ^f 6.567 ^c	6.481 ^h	47.52 ^f	46.6 ^f 44.1 ^c	44.5 ^h	4.64 ^f	4.9 ^f 4.86 ^c	6.4 ^h
	0.25	6.389 ^f	--	--	47.03 ^f	--	--	4.70 ^f	--	--
	0.50	6.309 ^f	--	--	52.39 ^f	--	--	4.73 ^f	--	--
	0.75	6.217 ^f	--	--	59.32 ^f	--	--	4.71 ^f	--	--
	1.00	6.245 ^f	6.39 ^d 6.41 ^e	--	58.23 ^f	58.7 ^d 56.4 ^e	--	4.14 ^f	5.01 ^d 5.18 ^e	--
$Zn_{1-x}V_xSe$	0.00	5.721 ^g	5.578 ^k 5.618 ^l	5.667 ⁱ 5.667 ^j	62.43 ^g	61.84 ^k 67.6 ^l	64.7 ⁱ 69.3 ^j	4.67 ^g	4.599 ^k 4.67 ^l	4.77 ⁱ
	0.25	5.718 ^g	5.77 ^l	--	63.20 ^g	54.79 ^l	--	4.64 ^g	4.6 ^l	--
	0.50	5.655 ^g	5.77 ^l	--	71.13 ^g	56.62 ^l	--	4.73 ^g	4.68 ^l	--
	0.75	5.603 ^g	5.78 ^l	--	84.19 ^g	59.52 ^l	--	3.68 ^g	3.65 ^l	--
	1.00	5.563 ^g	5.74 ^l	--	90.55 ^g	48.64 ^l	--	3.52 ^g	3.5 ^l	--
$Zn_{1-x}V_xTe$	0.00	6.220 ^h	6.029 ^b 6.183 ^c	6.089 ^a	44.29 ^h	55.9 ^b 43.7 ^c	50.9 ^a	4.78 ^h	5.1 ^b 6.01 ^c	5.04 ^a
	0.25	6.210 ^h	--	--	46.00 ^h	--	--	4.74 ^h	--	--
	0.50	6.126 ^h	--	--	55.09 ^h	--	--	4.85 ^h	--	--
	0.75	6.087 ^h	--	--	62.77 ^h	--	--	4.55 ^h	--	--
	1.00	6.040 ^h	6.223 ^m 6.271 ⁿ	--	68.90 ^h	57.66 ^o	--	4.60 ^h	50.3 ^m	--

^a Ref.[15], ^b Ref.[16], ^c Ref.[17], ^d Ref.[18], ^e Ref.[19], ^f Ref.[20], ^h Ref.[21], ⁱ Ref.[22], ^j Ref.[23], ^k Ref.[24], ^l Ref.[25], ^m Ref.[26], ⁿ Ref.[27], ^o Ref.[42], ^f Ref.[43], ^g Ref.[44], ^h Ref.[45].

Les variations du paramètre de réseau et le module de compressibilité en fonction de la concentration de l'atome dopant pour les quatre alliages $Zn_{1-x}Ti_xTe$, $Cd_{1-x}Ti_xTe$, $Zn_{1-x}V_xSe$ et $Zn_{1-x}V_xTe$ sont illustrées sur les Figures 4-5, 4-6, 4-7 et 4-8, respectivement, on a trouvé au sein des deux alliages $Zn_{1-x}V_xSe$ et $Zn_{1-x}V_xTe$ que le paramètre du réseau régresse, tandis que le module de compressibilité progresse en fonction de la concentration de l'atome dopant, ceci confirme que l'augmentation de la concentration de l'élément de transition dopant augmente la dureté du cristal.

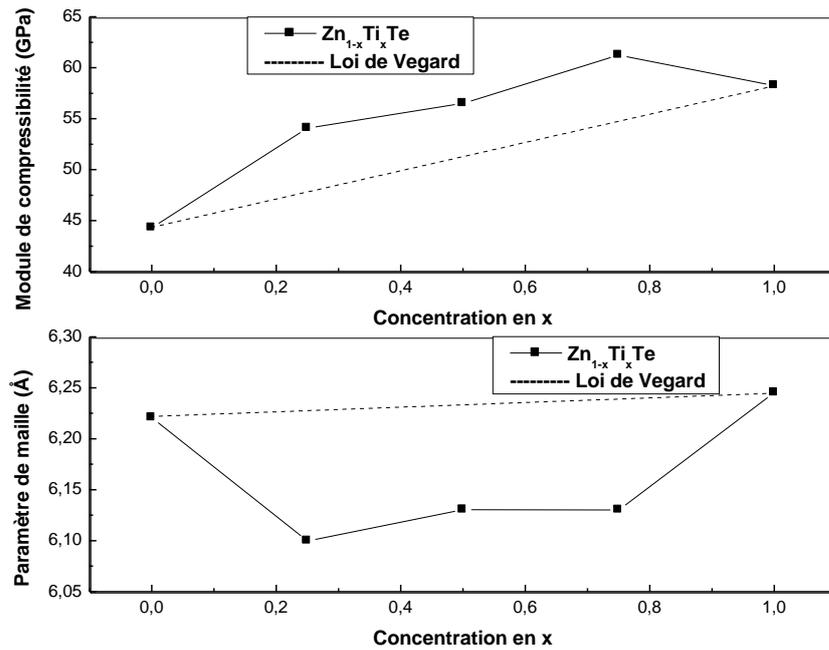


Figure 4-5: Comparaison de Paramètre de maille (a_0) et de module de compressibilité (B_0) obtenus avec ceux déduits par la loi de Vegard des alliages $Zn_{1-x}Ti_xTe$.

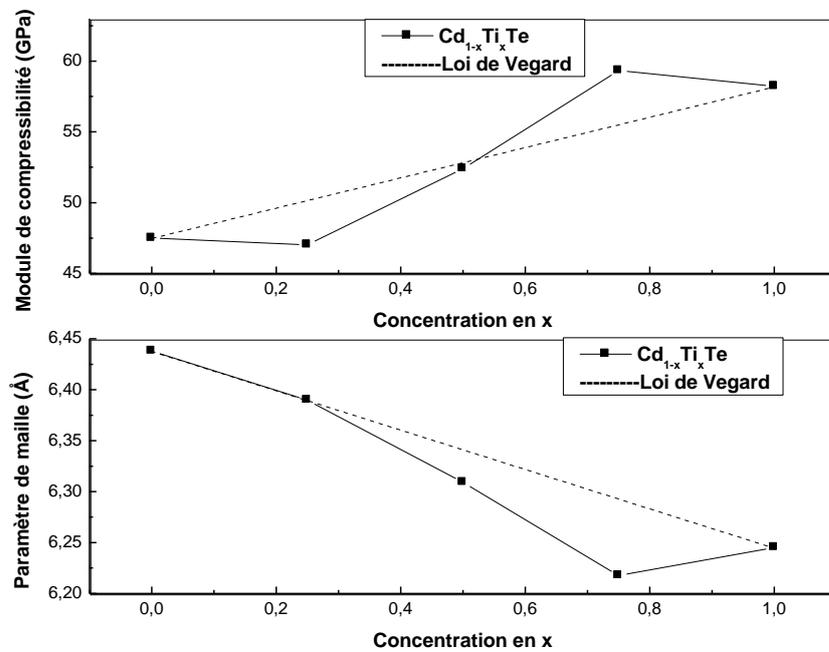


Figure 4-6: Comparaison de Paramètre de maille (a_0) et de module de compressibilité (B_0) obtenus avec ceux déduits par la loi de Vegard des alliages $Cd_{1-x}Ti_xTe$.

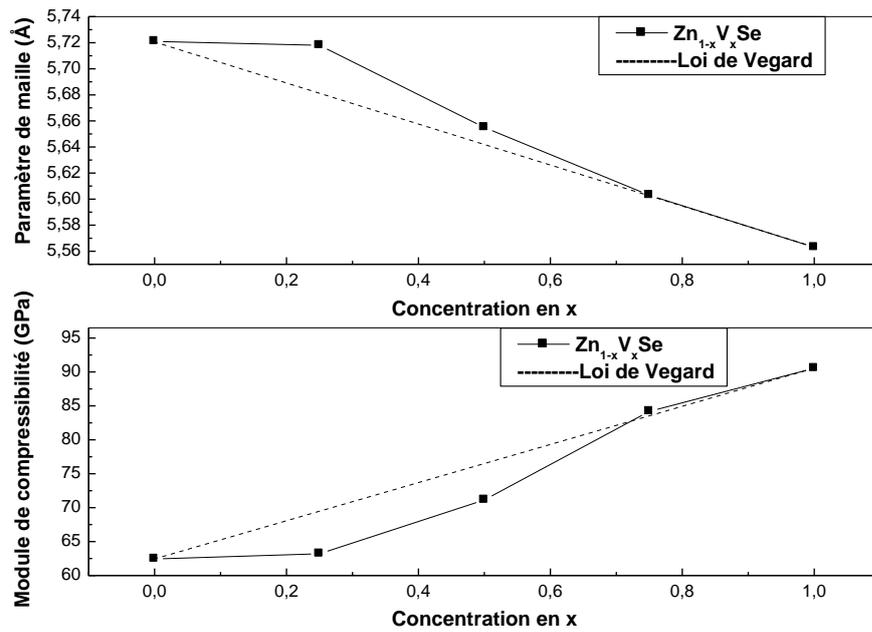


Figure 4-7: Comparaison de Paramètre de maille (a_0) et de module de compressibilité (B_0) obtenus avec ceux déduits par la loi de Vegard des alliages $Zn_{1-x}V_xSe$.

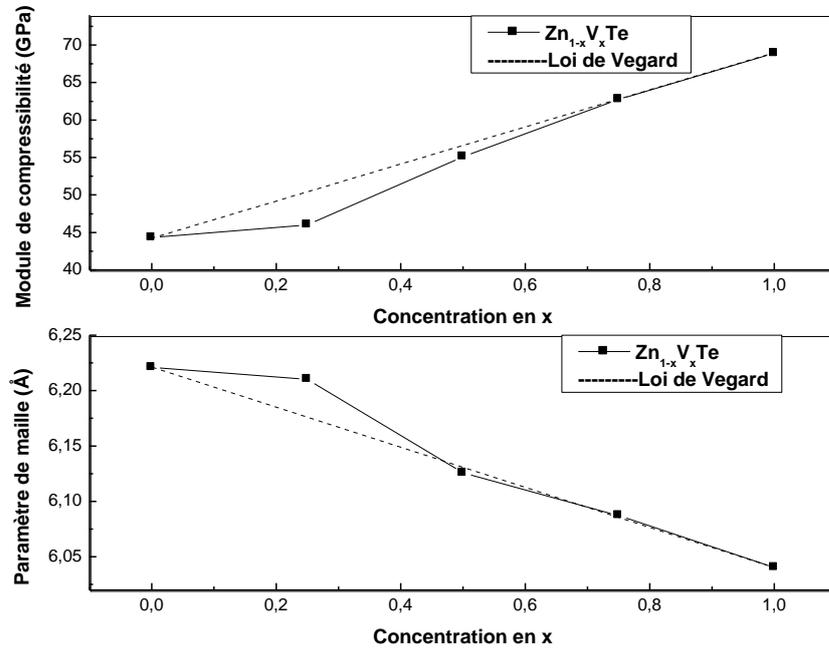


Figure 4-8: Comparaison de Paramètre de maille (a_0) et de module de compressibilité (B_0) obtenus avec ceux déduits par la loi de Vegard des alliages $Zn_{1-x}V_xTe$.

4.3.2 Propriétés élastiques

L'élasticité d'un corps solide est sa réponse sous forme de légère déformation quand il est soumis à des contraintes mécaniques extérieures. Les contraintes sont décrites par des tenseurs qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent.

Le calcul numérique des constantes élastiques pour les alliages étudiés sous la structure zinc-blende est élaboré récemment par la méthode de Thomas Charpin [1] implémentée dans le code WIEN2k.

La loi de Hook relie la contrainte et la déformation par les constantes élastiques. La structure cubique possède seulement trois modules élastiques indépendants, C_{11} , C_{12} et C_{44} , leur détermination nécessite la disposition des trois équations à résoudre qui sont générées par l'application de trois types différents de déformation. La première équation est la formule du module de compressibilité dans le système cubique.

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (2)$$

La deuxième équation est formée par l'application d'un tenseur de déformation orthorhombique à volume conservé qui est donné par l'expression suivante:

$$\begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1+\delta)^2} - 1 \end{bmatrix} \quad (3)$$

Où l'expression de l'énergie totale a la forme suivante:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + 3(C_{11} - C_{12}) V_0 \delta^2 + O(\delta^3) \quad (4)$$

V_0 est le volume de la maille élémentaire et $E(0)$ est l'énergie du système sans contraintes dans ce volume.

Finalement, pour déterminer le C_{44} , on exerce une déformation monoclinique à volume conservé qui a la forme suivante :

$$\frac{\delta}{3} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (5)$$

L'énergie totale du système est devenue :

$$E(\delta) = E(0) + \frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})V_0\delta^2 + O(\delta^3) \quad (6)$$

La stabilité mécanique d'un système cubique nécessite que les critères de la stabilité de Born soient satisfaits [14].

$$C_{44} > 0 \quad (7a)$$

$$C_{11} - |C_{12}| > 0 \quad (7b)$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (7c)$$

Les valeurs obtenues pour les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} des alliages $Zn_{1-x}Ti_xTe$, $Cd_{1-x}Ti_xTe$, $Zn_{1-x}V_xSe$ et $Zn_{1-x}V_xTe$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) sont listées dans le Tableau 4-2, où elles sont comparées avec d'autres données disponibles dans la littérature. En effet, les valeurs de C_{11} et C_{12} sont en raisonnablement en concordance avec des données théoriques et expérimentales, par contre les valeurs de C_{44} présentent une large erreur relative par rapport à celles exposées dans la littérature. Dans le cas des alliages ternaires $Zn_{1-x}Ti_xTe$, $Cd_{1-x}Ti_xTe$, $Zn_{1-x}V_xSe$ et $Zn_{1-x}V_xTe$, ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75), il n'existe pas d'autres travaux similaires afin de pouvoir faire une comparaison, donc on considère ces résultats des constantes élastiques comme une base de référence servant d'avantage les futures projets. Selon les critères de la stabilité de Born, tous les composés sont mécaniquement stables.

Tableau 4-2

Présentation des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} des alliages $Zn_{1-x}Ti_xTe$, $Cd_{1-x}Ti_xTe$, $Zn_{1-x}V_xSe$ et $Zn_{1-x}V_xTe$ obtenus par la PBE-GGA approximation.

Composé	Composition x	C_{11}			C_{12}			C_{44}		
		Nos calculs	Autres calculs	Expérience	Nos calculs	Autres calculs	Expérience	Nos calculs	Autres calculs	Expérience
$Zn_{1-x}Ti_xTe$	0.00	60.43 ^g	98 ^b	71.7 ^a	35.72 ^g	31.8 ^b	40.7 ^a	28.82 ^g	23.3 ^b	31.2 ^a
	0.25	68.57 ^g	--	--	37.08 ^g	--	--	32.16 ^g	--	--
	0.50	76.71 ^g	--	--	38.45 ^g	--	--	35.49 ^g	--	--
	0.75	84.86 ^g	--	--	39.81 ^g	--	--	38.83 ^g	--	--
	1.00	93.00 ^g	--	--	41.18 ^g	--	--	42.17 ^g	--	--
$Cd_{1-x}Ti_xTe$	0.00	53.20 ^g	50.3 ^d	53.5 ^c	23.21 ^g	37.6 ^d	36.5 ^c	13.01 ^g	12.1 ^d	19.9 ^c
	0.25	63.15 ^g	--	--	27.70 ^g	--	--	20.32 ^g	--	--
	0.50	73.12 ^g	--	--	32.19 ^g	--	--	27.59 ^g	--	--
	0.75	83.05 ^g	--	--	36.69 ^g	--	--	34.88 ^g	--	--
	1.00	93.00 ^g	--	--	41.18 ^g	--	--	42.17 ^g	--	--
$Zn_{1-x}V_xSe$	0.00	99.12 ^h	95.9 ^f	85.9 ^e	44.89 ^h	53.6 ^f	50.6 ^e	69.80 ^h	48.9 ^f	40.6 ^e
	0.25	85.92 ^h	--	--	52.90 ^h	--	--	62.31 ^h	--	--
	0.50	87.08 ^h	--	--	64.46 ^h	--	--	54.81 ^h	--	--
	0.75	72.21 ^h	--	--	82.47 ^h	--	--	47.32 ^h	--	--
	1.00	71.04 ^h	--	--	100.95 ^h	--	--	39.82 ^h	--	--
$Zn_{1-x}V_xTe$	0.00	60.43 ⁱ	98 ^b	71.7 ^a	35.72 ⁱ	31.8 ^b	40.7 ^a	28.82 ⁱ	23.3 ^b	31.2 ^a
	0.25	63.09 ⁱ	--	--	46.55 ⁱ	--	--	36.77 ⁱ	--	--
	0.50	63.81 ⁱ	--	--	55.41 ⁱ	--	--	42.76 ⁱ	--	--
	0.75	65.43 ⁱ	--	--	65.25 ⁱ	--	--	49.69 ⁱ	--	--
	1.00	67.07 ⁱ	--	--	75.06 ⁱ	--	--	56.64 ⁱ	--	--

^a Ref. [22], ^b Ref. [28], ^c Ref. [29], ^d Ref. [30], ^e Ref. [24], ^f Ref. [27], ^g Ref.[43], ^h Ref.[44], ⁱ Ref.[45].

4.4 Etude des propriétés électroniques et magnétiques

4.4.1 Propriétés électroniques

4.4.1.1 Structures de bandes

La structure de bande est une représentation dans l'espace réciproque soumis à la relation de dispersion, qui nous aide à mieux comprendre le phénomène de la demi-metallicité dans les alliages $Zn_{1-x}Ti_xTe$, $Cd_{1-x}Ti_xTe$, $Zn_{1-x}V_xSe$ et $Zn_{1-x}V_xTe$ avec $x = 0.25, 0.50$ et 0.75 . Les structures de bandes polarisées en spin (spin-up et spin-down) sont calculées en utilisant les méthodes PBE-GGA et PBE-GGA+U. Les figures de 4-9 à 4-20, présentent les structures de bandes des quatre types d'alliages étudiés aux points et le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin pour les deux cas de spin-up et de spin-down. Via ces figures, on voit clairement que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au point Γ . En général, dans le cas de spin-majoritaires (spin-up), l'absence de la bande interdite autour du niveau de Fermi est due au chevauchement entre les bandes d'énergie où tous les composés étudiés montrent le caractère métallique, en revanche

l'apparition de la bande interdite au sein du niveau de Fermi indique un comportement d'un semi-conducteur dans le cas de spin-minoritaires (spin-down), cela est expliqué par la confirmation de la propriété de demi-métallicité. Dans le cas des alliages $Zn_{1-x}Ti_xTe$ et $Cd_{1-x}Ti_xTe$, une seule bande d'énergie coupe le niveau de Fermi, indiquant que ces composés sont quasi demi-métaux.

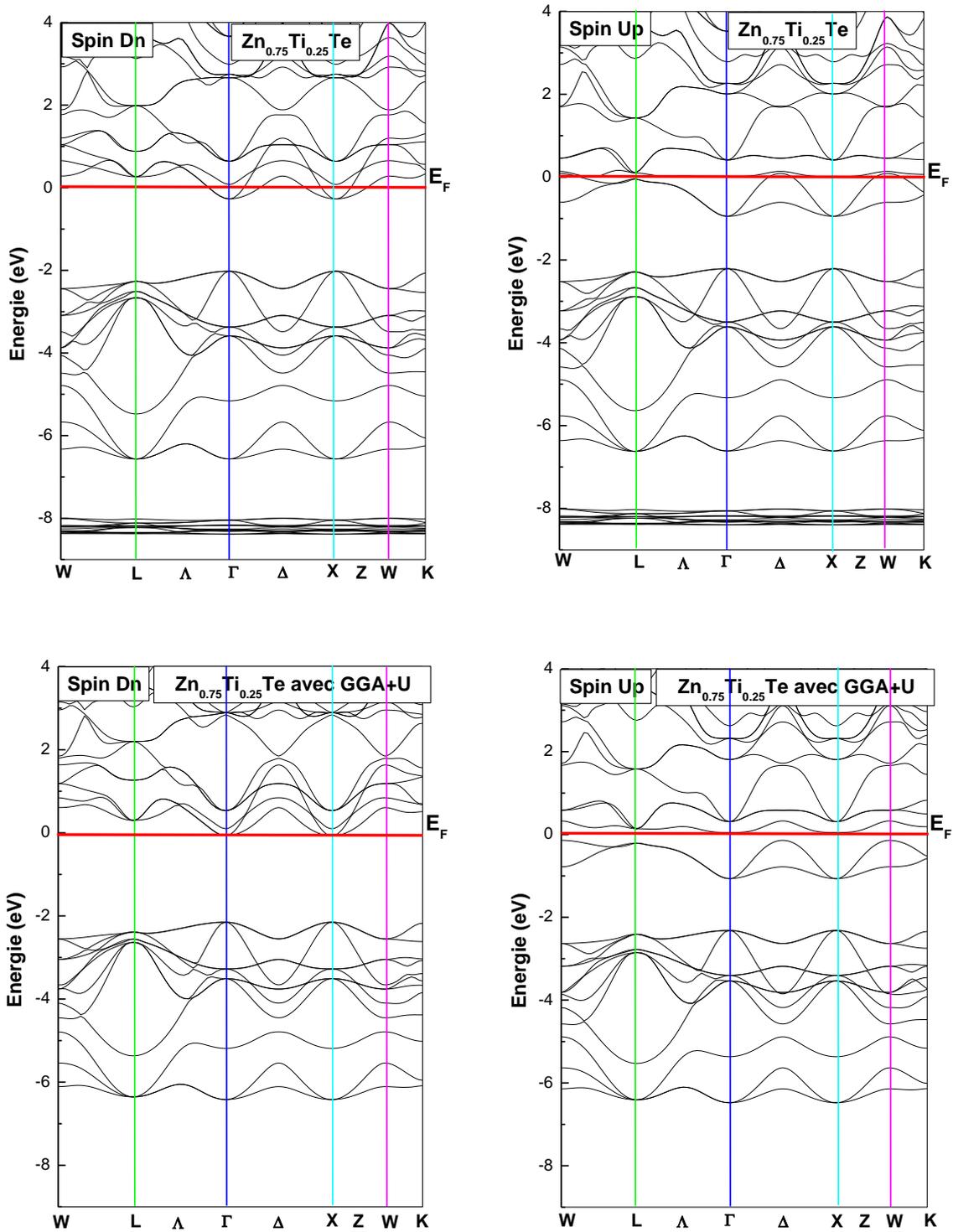


Figure 4-9: Spin-polarisé structures de bandes du $\text{Zn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Te}$ obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.

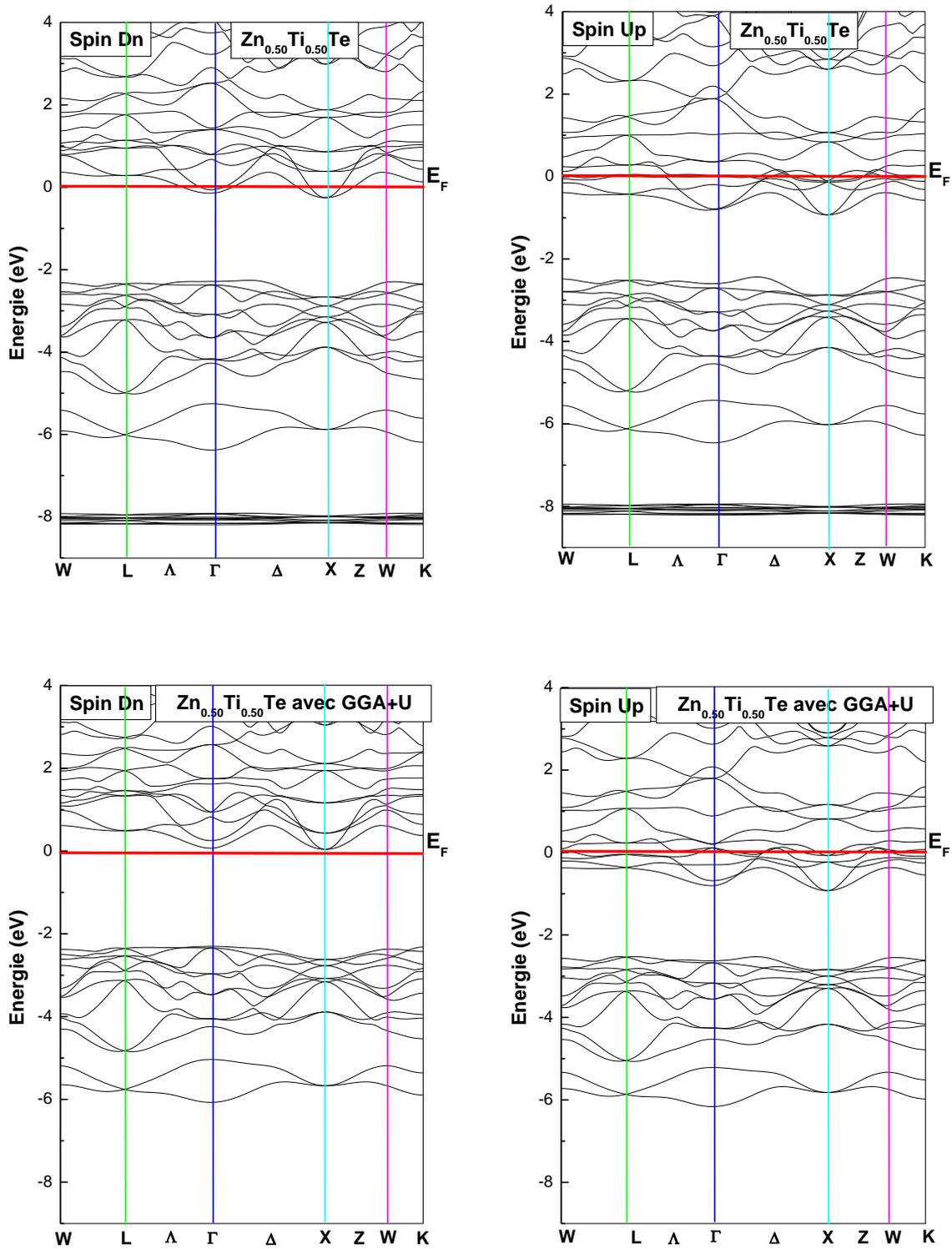


Figure 4-10: Spin-polarisé structures de bandes du $\text{Zn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Te}$ obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.

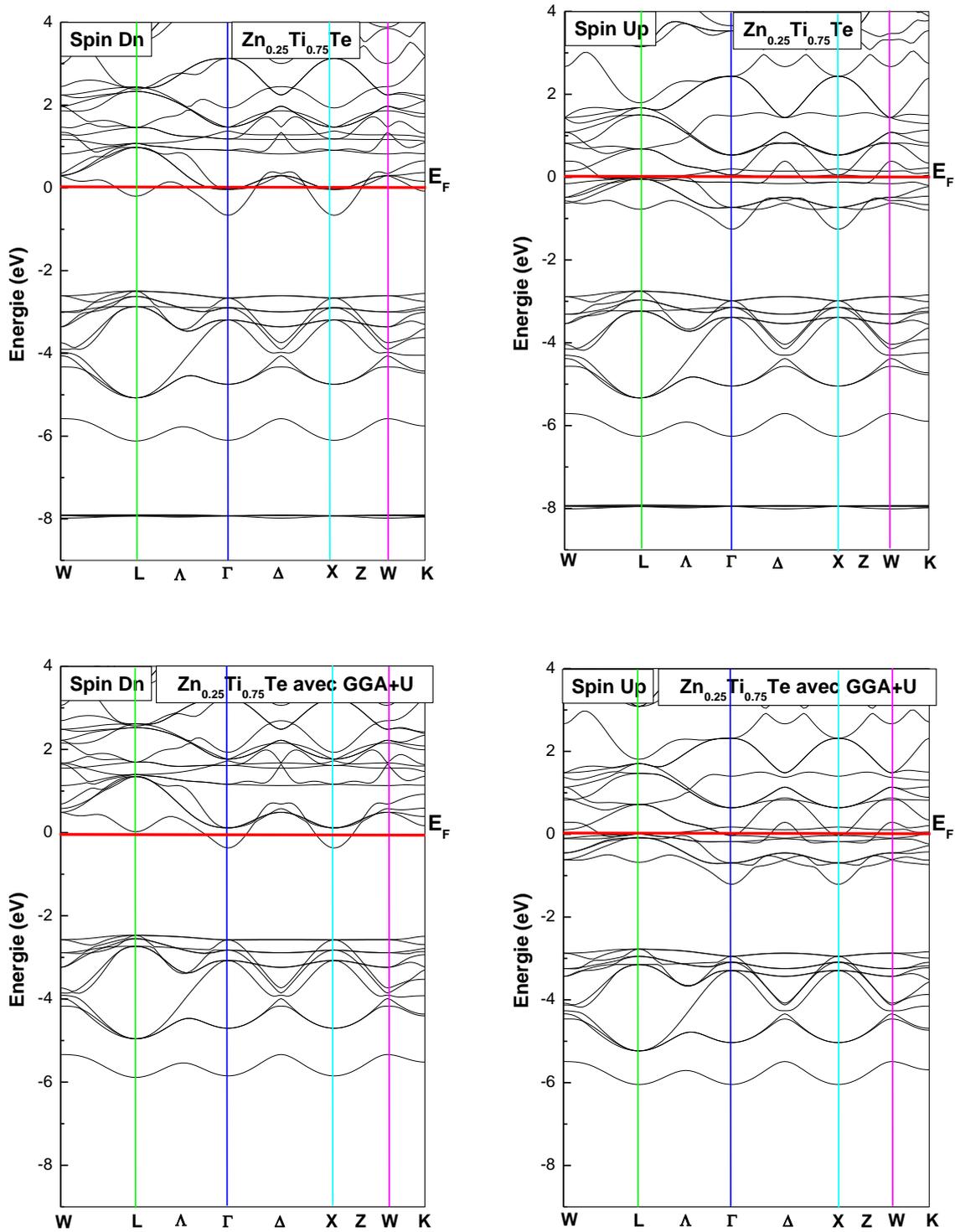


Figure 4-11: Spin-polarisé structures de bandes du $\text{Zn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Te}$ obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.

A travers les Figures 4-9, 4-10 et 4-11, les bandes trouvées entre -6 eV et -2 eV sont l'origine des électrons p de l'atome Te. Ainsi les bandes autour du niveau de Fermi sont globalement dues aux électrons $3d$ de l'atome Ti.

Les résultats trouvés par la GGA montrent que les alliages $Zn_{1-x}Ti_xTe$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) sont des quasi demi-métaux, où une bande d'énergie coupe le niveau de Fermi dans le cas des spins minoritaires. La demi-métallicité est claire dans le cas de l'alliage $Zn_{0.50}Ti_{0.50}Te$ étudié par la GGA+U dont la structure de bande des spins minoritaires a un comportement d'un semi-conducteur complet avec un gap demi-métal de 0.08 eV. Les résultats de la GGA+U sont plus améliorés en comparaison avec ceux de la GGA, cela est généralement dû à la répulsion de coulomb U qui influe sur les états $3d$ de l'atome Ti. Le résultat de l'alliage $Zn_{0.50}Ti_{0.50}Te$ est prometteur et nous permet de l'utiliser dans divers domaines d'applications électroniques et optoélectroniques.

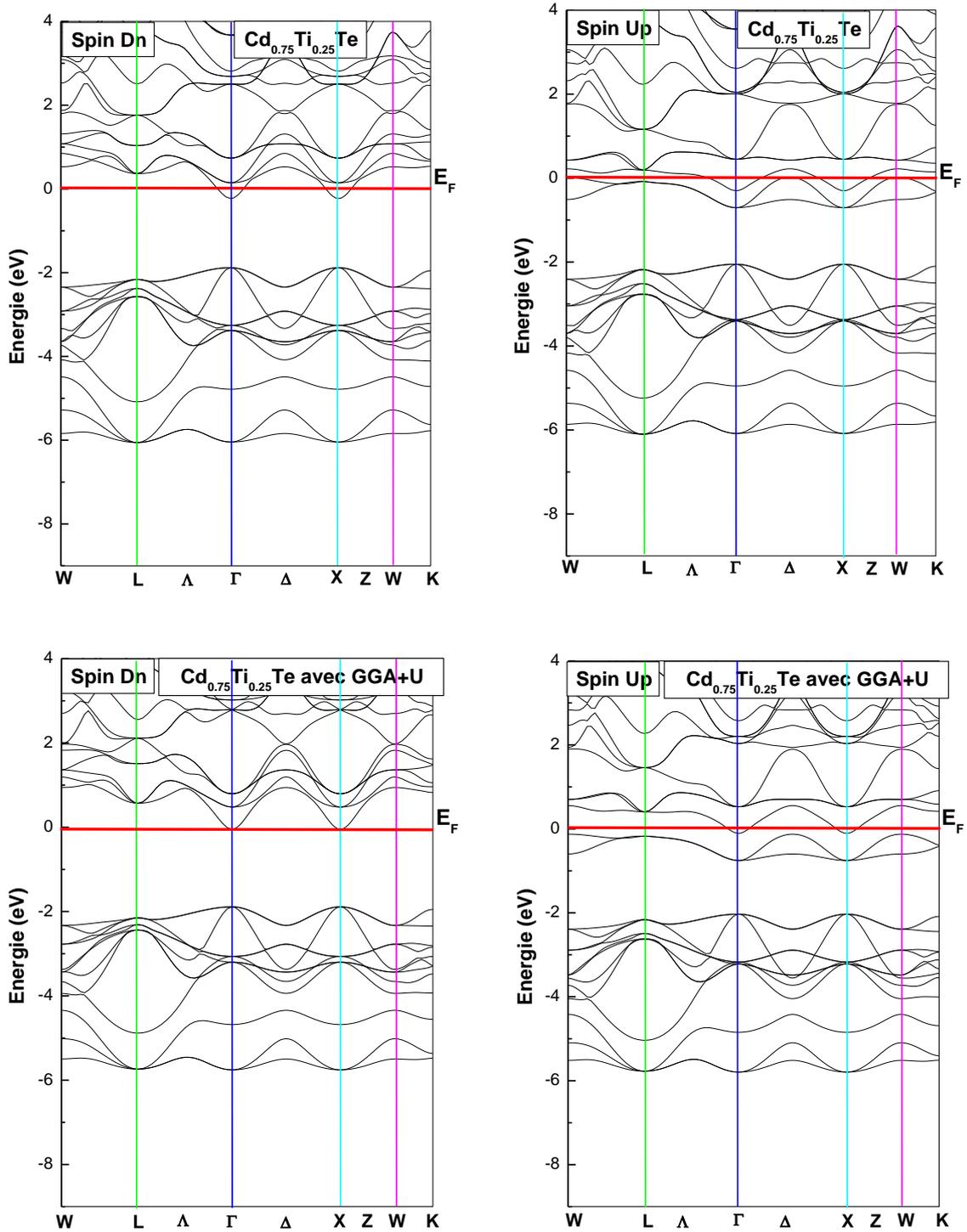


Figure 4-12: Spin-polarisé structures de bandes du $\text{Cd}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Te}$ obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.

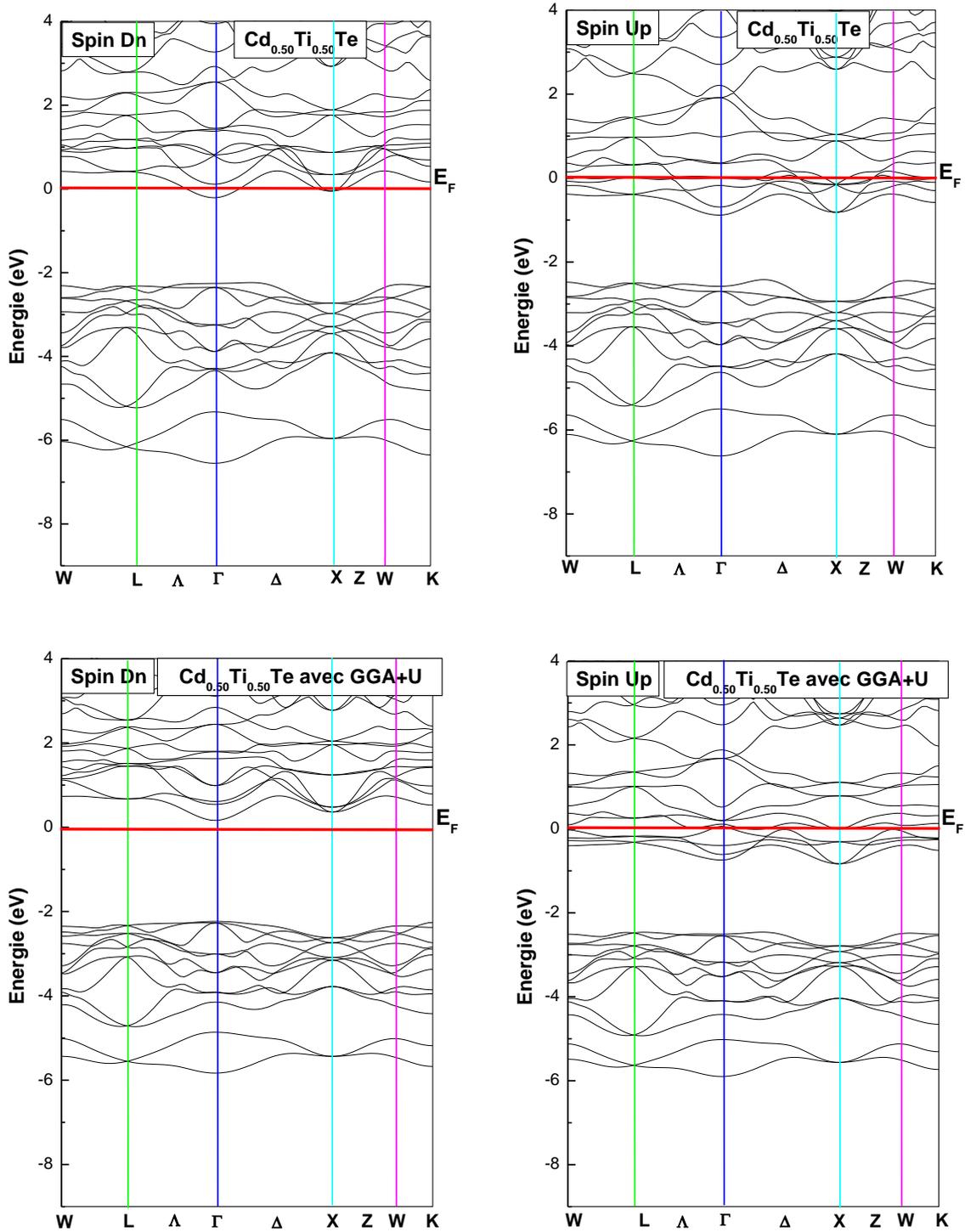


Figure 4-13: Spin-polarisé structures de bandes du $\text{Cd}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Te}$ obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.

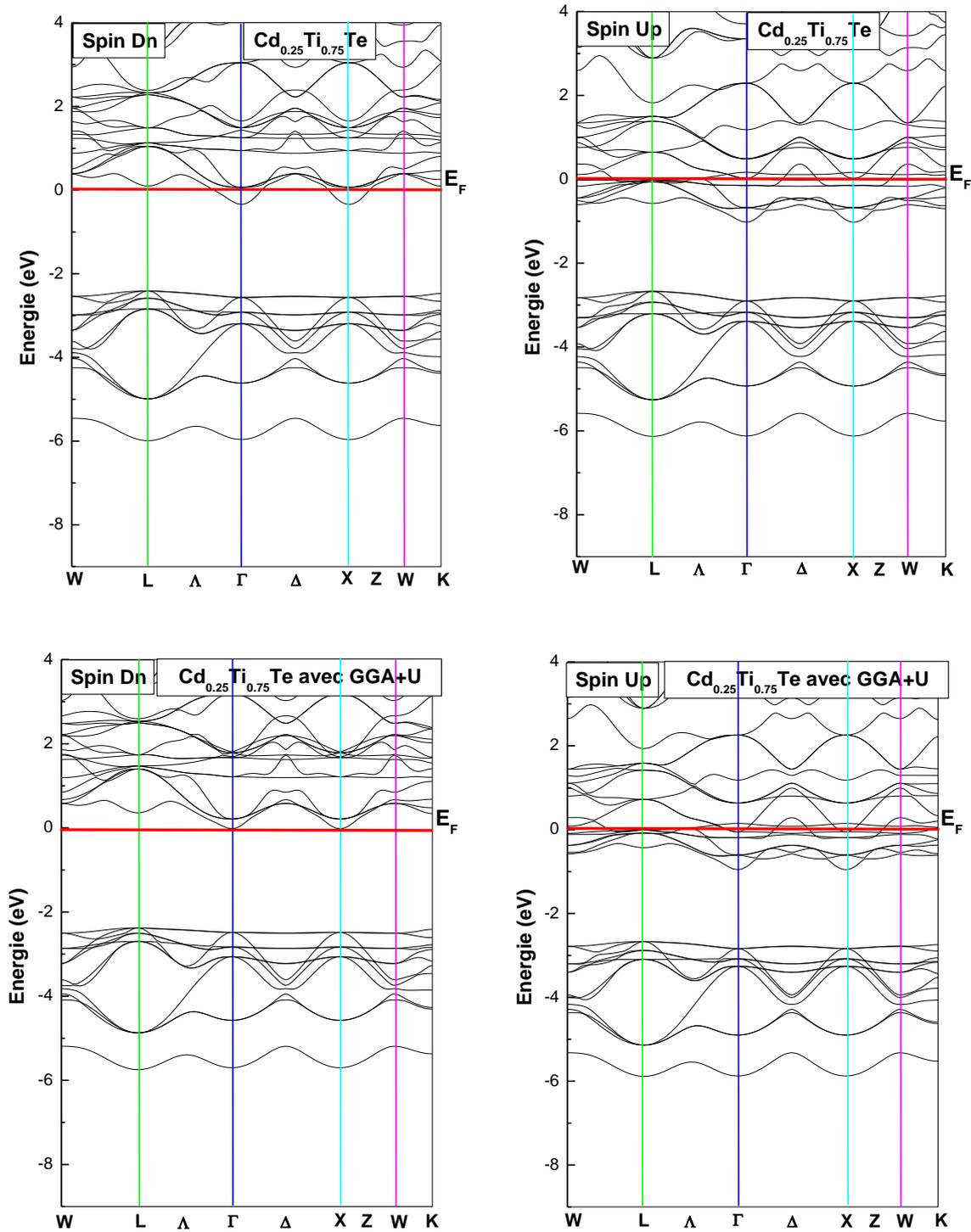


Figure 4-14: Spin-polarisé structures de bandes du $\text{Cd}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Te}$ obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.

Dans les Figures 4-12, 4-13 et 4-14, les bandes à proximité du niveau de Fermi sont les états $3d$ de l'atome Ti et la gamme des bandes d'énergie entre -6 eV et -2 eV sont totalement formées par les états p de l'atome Te avec de petites contributions des états Ti- d et Cd- s et Cd- p .

Dans le cas des alliages $\text{Cd}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75), la propriété demi-métallicité est apparue clairement dans les alliages $\text{Cd}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Te}$ et $\text{Cd}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Te}$ développés par l'approximation GGA+U avec un gap semi-métallique de 0.05 eV et 0.09 eV, respectivement où ce caractère nous permet d'utiliser ce genre de matériaux vigoureusement dans les domaines de l'électronique de spin et l'optoélectronique.

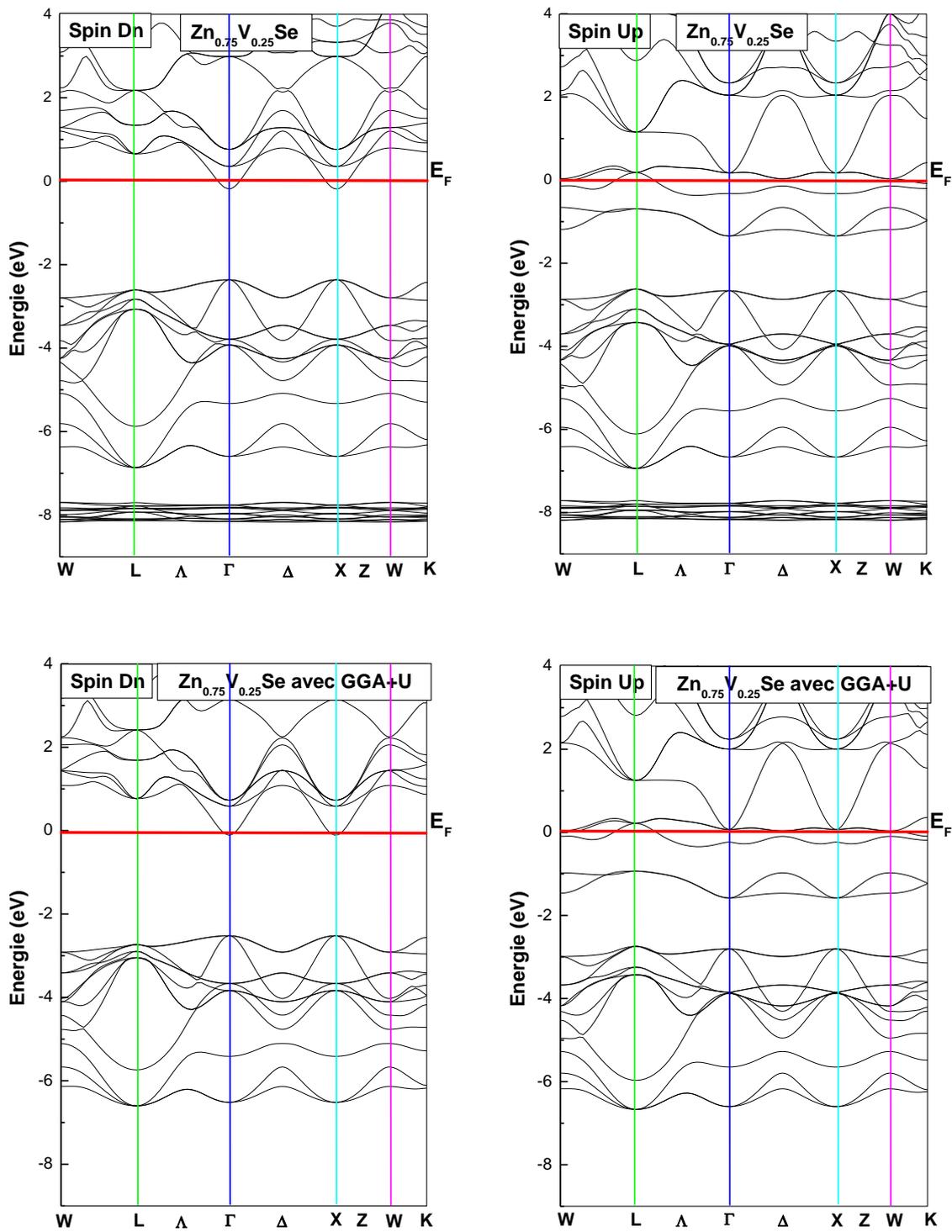


Figure 4-15: Spin-polarisé structures de bandes du $\text{Zn}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$ obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.

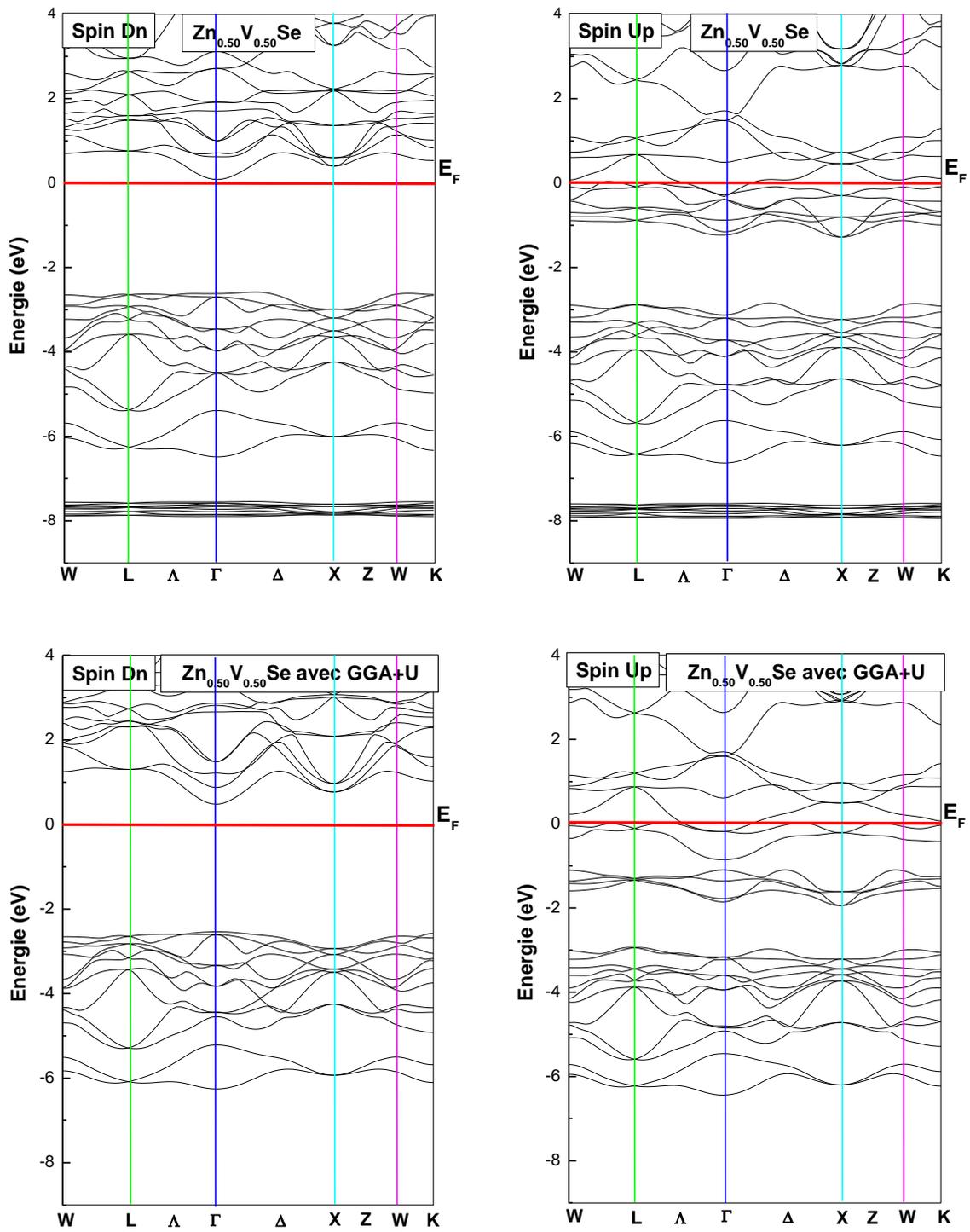


Figure 4-16: Spin-polarisé structures de bandes du $\text{Zn}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{Se}$ obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.

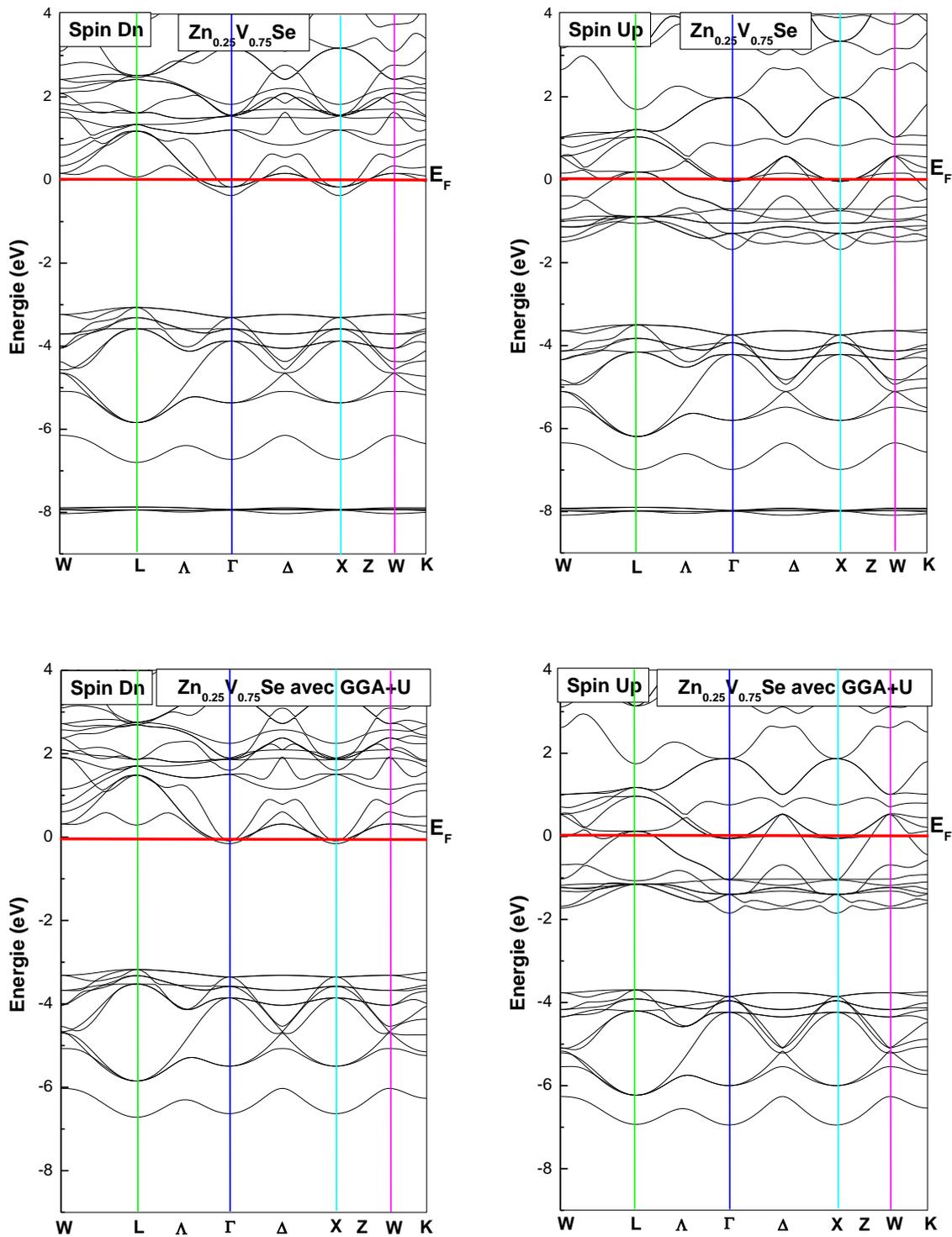


Figure 4-17: Spin-polarisé structures de bandes du $\text{Zn}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{Se}$ obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.

Les résultats des structures de bandes trouvés par les calculs GGA et GGA+U montrent que l'alliage $\text{Zn}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{Se}$ est un demi-métal complet avec une polarisation en spin de 100%, dans la structure de bande de cet alliage, et le cas des spins minoritaires, les bandes de conduction se trouvent au-dessus du niveau de Fermi, le

gap demi-métallique est estimé par le calcul GGA à 0.04 eV et par le calcul GGA+U à 0.43 eV. Les matériaux $\text{Zn}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}$ et $\text{Zn}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{Se}$ sont quasi demi-métaux avec une polarisation en spin de presque 98%. En addition, les bandes autour du niveau de Fermi sont les états V-3d.

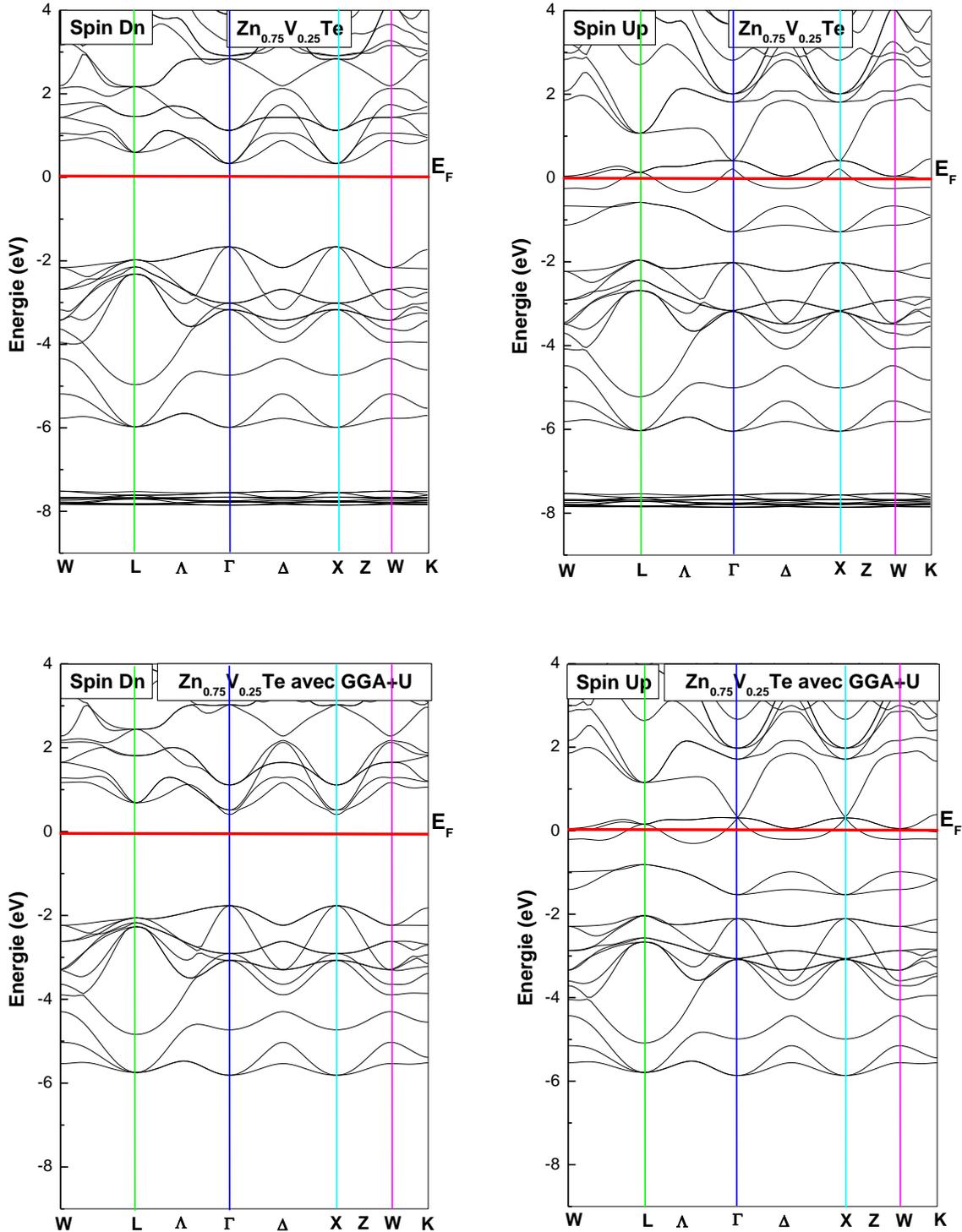


Figure 4-18: Spin-polarisé structures de bandes du $\text{Zn}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Te}$ obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.

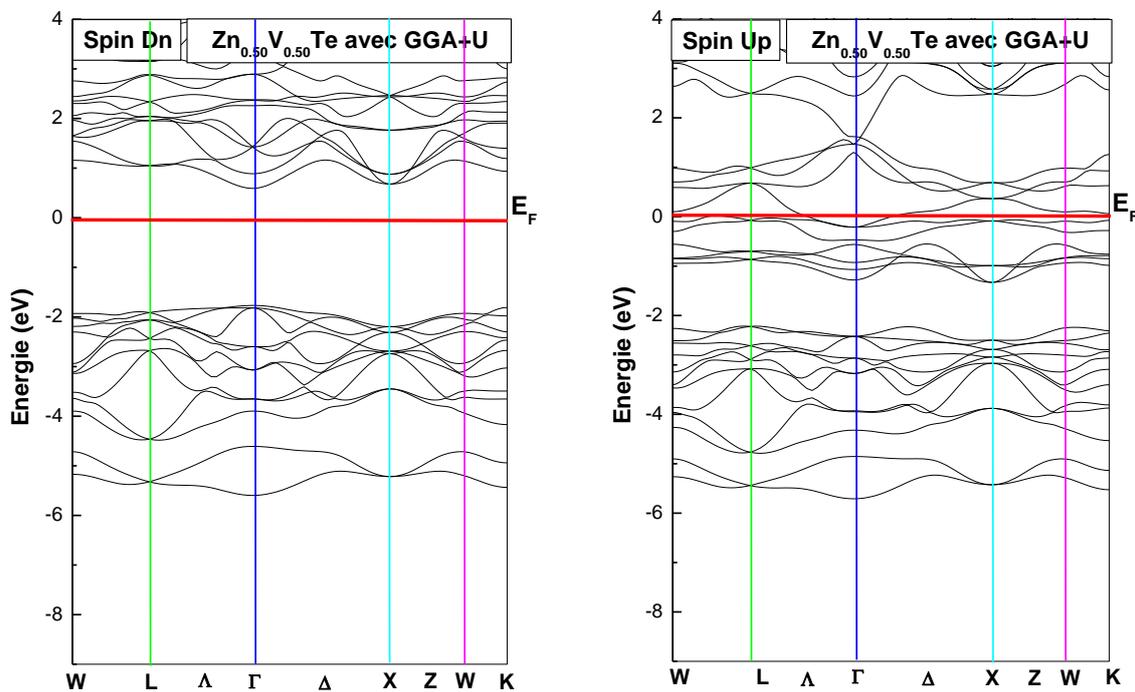
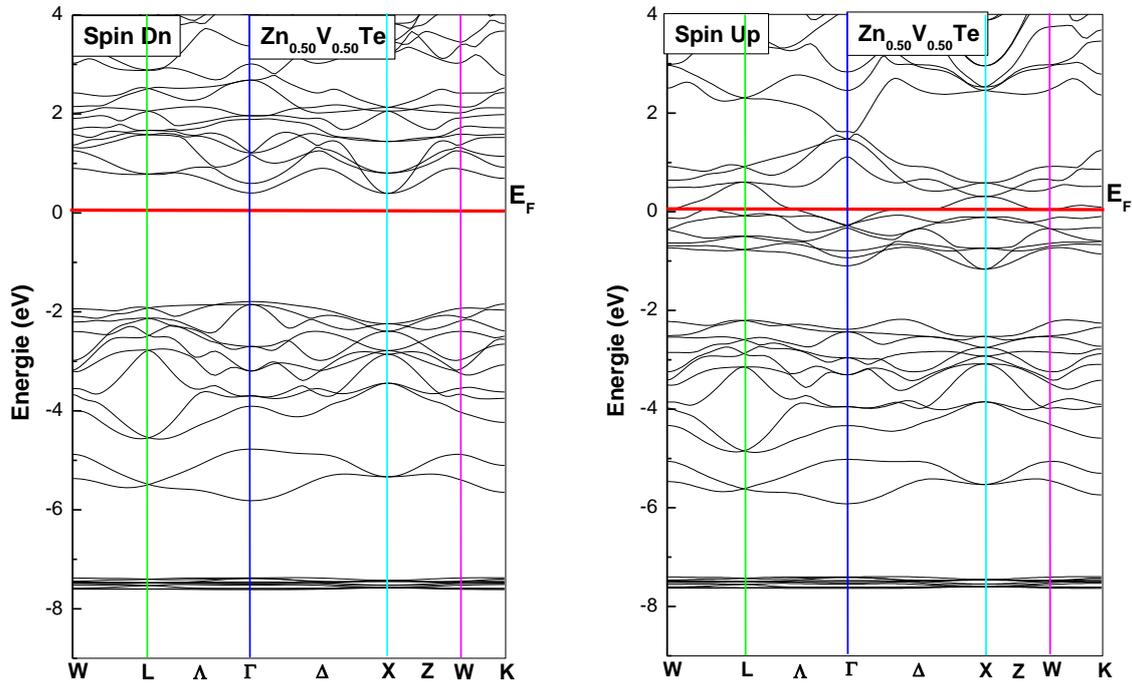


Figure 4-19: Spin-polarisé structures de bandes du $\text{Zn}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{Te}$ obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.

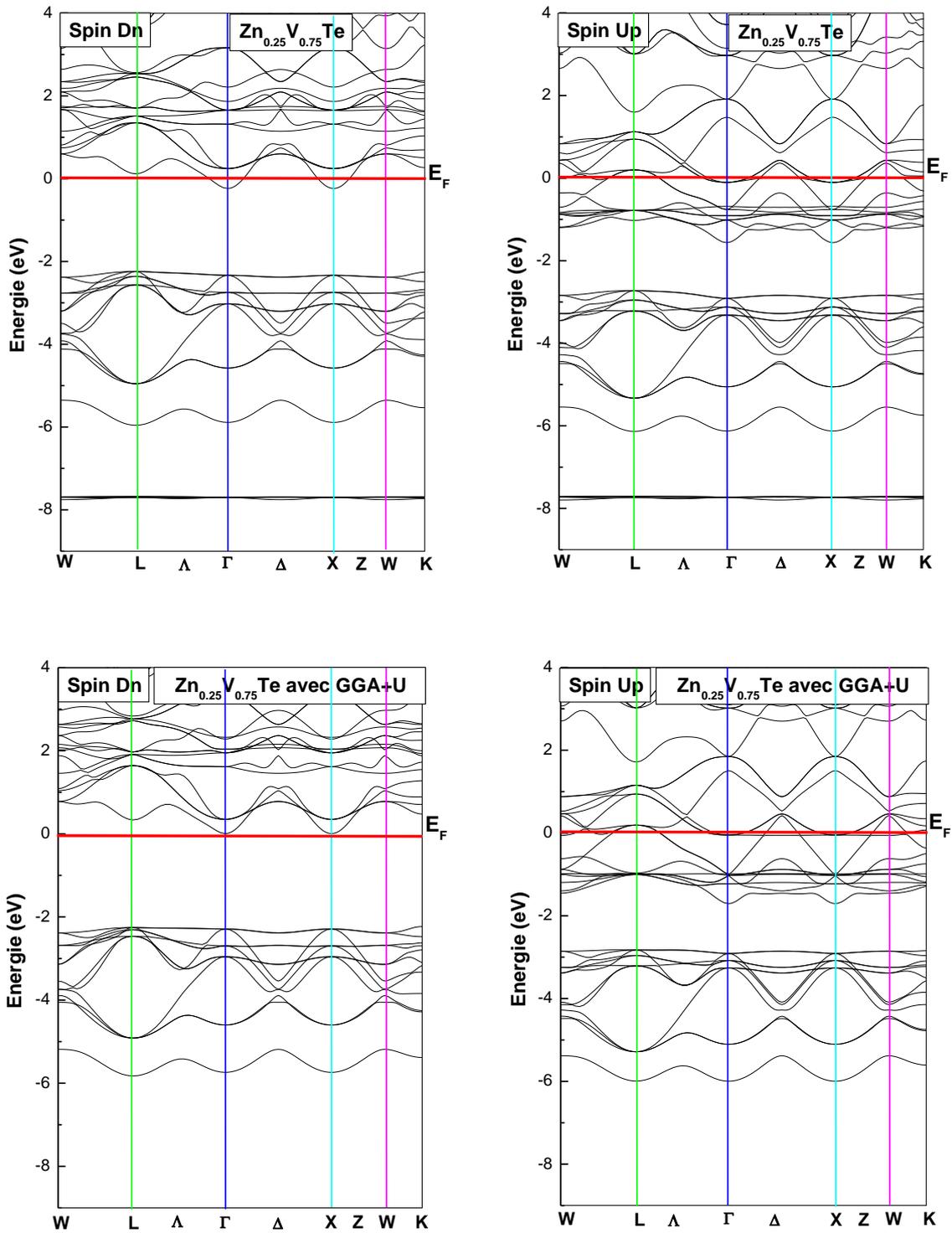


Figure 4-20: Spin-polarisé structures de bandes du $\text{Zn}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{Te}$ obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.

Les alliages $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{Te}$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) ont une parfaite demi-métallicité dont un gap lucide est apparu dans la structure de bande des spins minoritaires uniquement pour les cas de $\text{Zn}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Te}$ et $\text{Zn}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{Te}$ qui sont traités par l'approximation GGA,

les résultats obtenues par la GGA+U montrent que les trois alliages ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) sont des demi-métaux parfaits dont les valeurs de gap demi-métallique sont de 0.49 eV, 0.54 eV et 0.02 eV, respectivement. Ces alliages présentent un vaste potentiel d'utilisation dans la technologie en général et dans le domaine de l'électronique de spin et la photovoltaïque en particulier, les larges gaps demi-métalliques trouvés pour les trois alliages promettent d'obtenir une haute température de Curie dans l'expérimental.

Enfin, on peut conclure que les bandes autour du niveau de Fermi dans tous les cas sont à l'origine des électrons d de l'atome dopant.

Les valeurs estimées de l'énergie du gap des spins minoritaires (E_g) et le demi-métal gap (E_{HM}) [*Le gap demi-métal (E_{HM}) est défini comme le minimum entre l'énergie basse des spins majoritaires et minoritaires de la bande de conduction vis-à-vis du niveau de Fermi et la valeur absolue de l'énergie hausse des spins majoritaires et minoritaires de la bande de valence [31, 32]*] pour $Zn_{1-x}Ti_xTe$, $Cd_{1-x}Ti_xTe$, $Zn_{1-x}V_xSe$ et $Zn_{1-x}V_xTe$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) sont listées dans le Tableau 4-3. Les valeurs obtenues sont en croissance en fonction de la progression de la concentration x de 0 à 0.75 . Les résultats trouvés par la méthode GGA+U révèlent d'excellentes prédictions qui sont dus à la totale influence du terme de corrélation d'Hubbard U sur les états $3d$.

Tableau 4-3

Calcul les valeurs de demi-métal gap E_{HM} (eV) et le gap des spins minoritaires E_g (eV) pour chaque site des alliages $Zn_{1-x}Ti_xTe$, $Cd_{1-x}Ti_xTe$, $Zn_{1-x}V_xSe$ et $Zn_{1-x}V_xTe$ obtenues par les méthodes PBE-GGA et PBE-GGA+U.

Alliage	Composition x	E_g			E_{HM}		
		Nos calculs	Autres calculs	Expérience	Nos calculs	Autres calculs	Expérience
$Zn_{1-x}Ti_xTe$	0.00	1.17 (1.23) ^l	2.39 ^a 1.32 ^b	2.38 ^c	-- (--)	--	--
	0.25	1.75 (2.09) ^l	--	--	-- (--)	--	--
	0.50	1.95 (2.18) ^l	--	--	-- (0.08) ^l	--	--
	0.75	1.89 (2.06) ^l	--	--	-- (--)	--	--
	1.00	2.31 (2.46) ^l	2.61 ^d	--	-- (0.01) ^l	0.02 ^d	--
$Cd_{1-x}Ti_xTe$	0.00	0.58 (0.68) ^l	0.583 ^e 0.65 ^b	1.606 ^k	-- (--)	--	--
	0.25	1.65 (1.88) ^l	--	--	-- (0.05) ^l	--	--
	0.50	1.97 (2.26) ^l	--	--	-- (0.09) ^l	--	--
	0.75	2.44 (2.28) ^l	--	--	-- (--)	--	--
	1.00	2.31 (2.46) ^l	2.61 ^d	--	-- (0.01) ^l	0.02 ^d	--
$Zn_{1-x}V_xSe$	0.00	1.36 (1.50) ^m	2.76 ^f 2.82 ^g	2.82 ⁱ	-- (--)	--	--
	0.25	2.23 (2.45) ^m	2.23 ^h	--	-- (--)	--	--
	0.50	2.53 (2.91) ^m	2.70 ^h	--	0.04 (0.43) ^m	0.31 ^h	--
	0.75	2.64 (2.91) ^m	2.75 ^h	--	-- (--)	--	--
	1.00	3.12 (2.80) ^m	3.11 ^h	--	-- (--)	--	--
$Zn_{1-x}V_xTe$	0.00	1.17 (1.23) ⁿ	1.012 ^a 1.32 ^b	2.38 ^c	-- (--)	--	--
	0.25	1.96 (2.20) ⁿ	--	--	0.34 (0.49) ⁿ	--	--
	0.50	2.04 (2.26) ⁿ	--	--	0.30 (0.54) ⁿ	--	--
	0.75	1.96 (2.18) ⁿ	--	--	-- (0.02) ⁿ	--	--
	1.00	2.74 (2.45) ⁿ	2.80 ^j	--	-- (0.03) ⁿ	0.05 ^j	--

^a Ref. [33], ^b Ref. [34], ^c Ref. [35], ^d Ref. [36], ^e Ref. [37], ^f Ref. [38], ^g Ref. [39], ^h Ref. [40], ⁱ Ref. [41], ^j Ref. [42], ^l Ref.[43], ^m Ref.[44], ⁿ Ref.[45], ^k Ref. [46].

4.4.1.2 Densités d'états électroniques

La densité d'états est utilisée généralement pour comprendre la structure électronique d'un composé en détail. En tenant compte de la polarisation en spin (les spins up et down) Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des alliages $Zn_{1-x}Ti_xTe$, $Cd_{1-x}Ti_xTe$, $Zn_{1-x}V_xSe$ et $Zn_{1-x}V_xTe$ ($x = 0, 0.25, 0.50$ et 0.75) dans la phase ferromagnétique sont calculées à leurs états d'équilibre par les deux approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U où leurs courbes sont illustrées dans les Figures de 4-21 à 4-28.

Autour du niveau de Fermi, il existe un large échange de fission entre les états de spin-up et de spin-down. Les électrons des spins majoritaires ont un caractère métallique pour tous les cas des composés étudiés, tandis que l'apparition d'un gap au niveau de Fermi dans le cas des spins minoritaires, confirme la propriété de demi-métallicité de ces alliages.

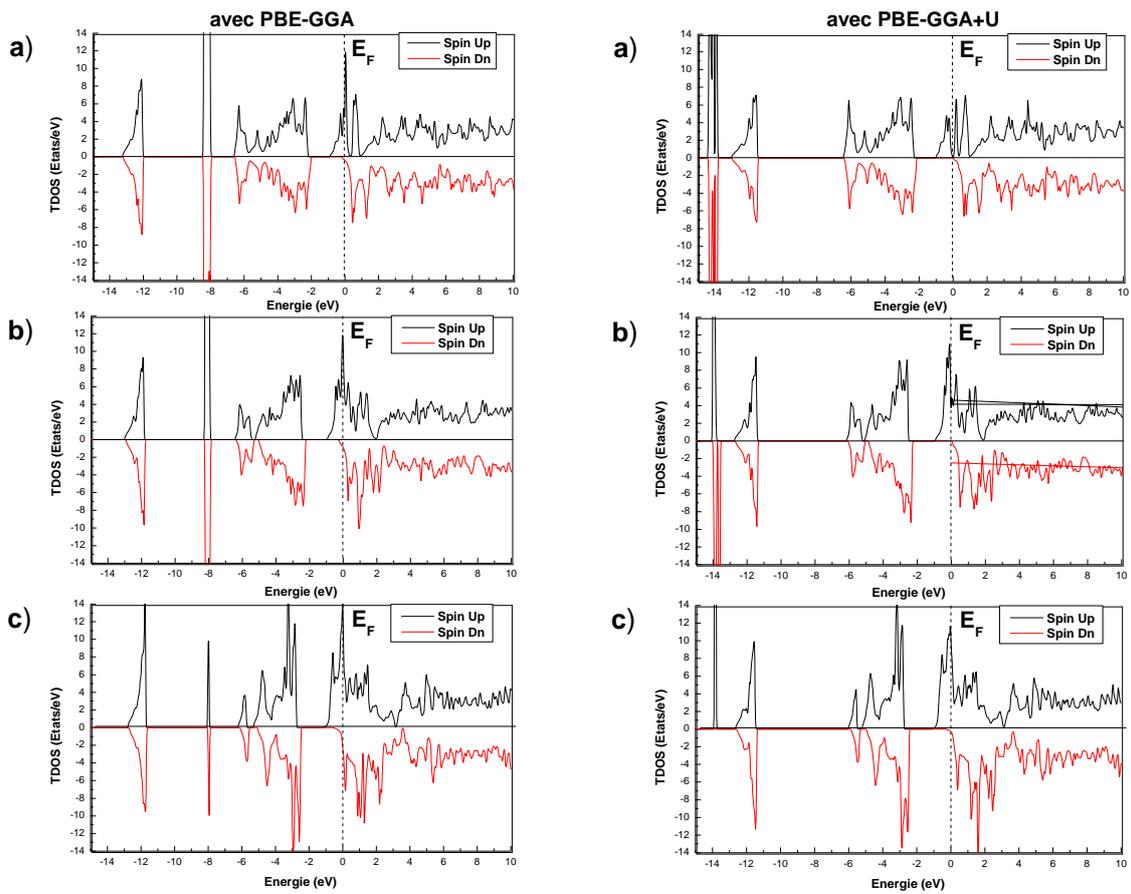


Figure 4-21: Densités d'états totales de $Zn_{1-x}Ti_xTe$ à (a) $x=0.25$, (b) $x=0.50$ et (c) $x=0.75$, obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.

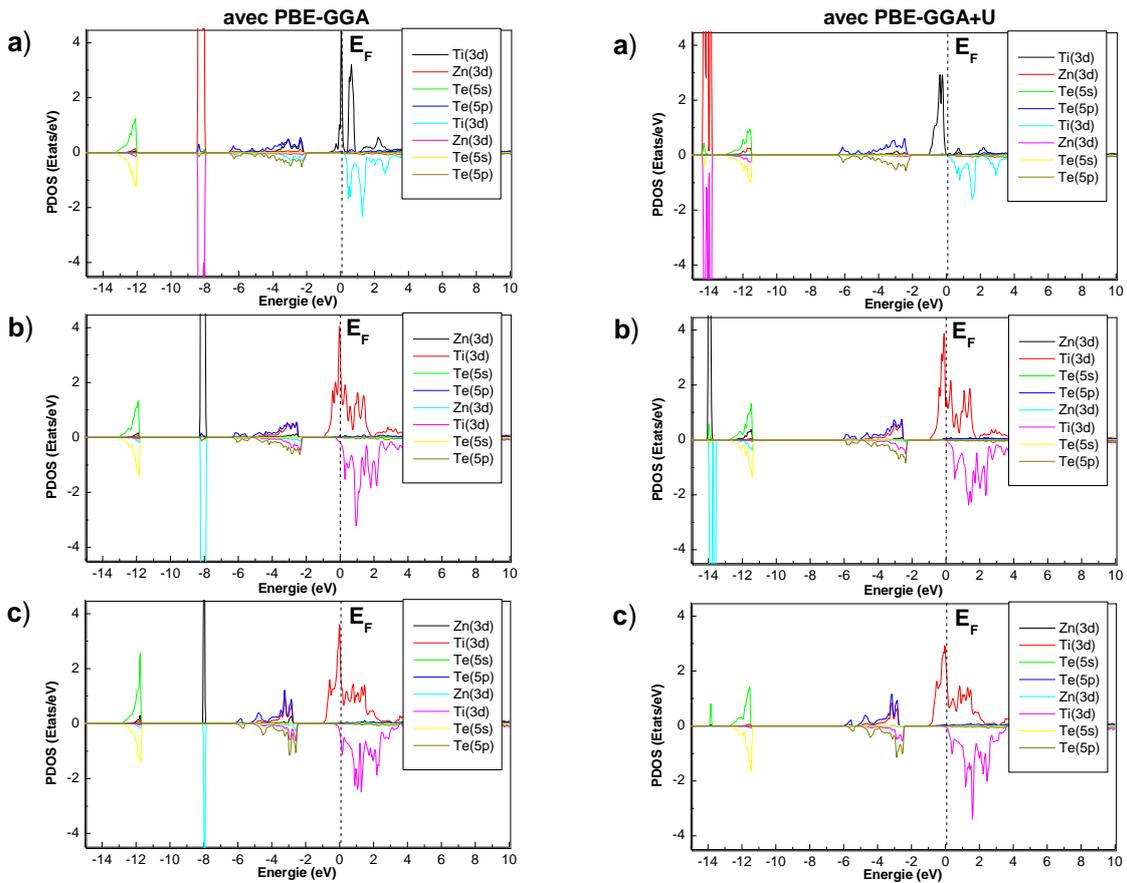


Figure 4-22: Densités d'états partielles de $Zn_{1-x}Ti_xTe$ à (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$ et (c) $x = 0.75$, obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.

Les calculs GGA+U montrent que les alliages $Zn_{1-x}Ti_xTe$ ont un caractère quasi demi-métal, à cause de l'existence d'une bande d'énergie qui touche le niveau de Fermi observé dans le cas des spins minoritaires, les états entre -12.75 eV et -11.31 eV sont dus aux états de $Zn-3d$.

Ainsi, les bandes d'énergie dans la gamme de -6.12 eV à -2.22 eV sont les états $Te-5p$. Autour du niveau de Fermi, les états de la partie supérieure de la bande de valence et de la partie inférieure de la bande de conduction sont les états $3d$ de l'atome Ti où une forte hybridation entre les états $3d$ de l'atome Ti et les états $5p$ de l'atome Te est apparue.

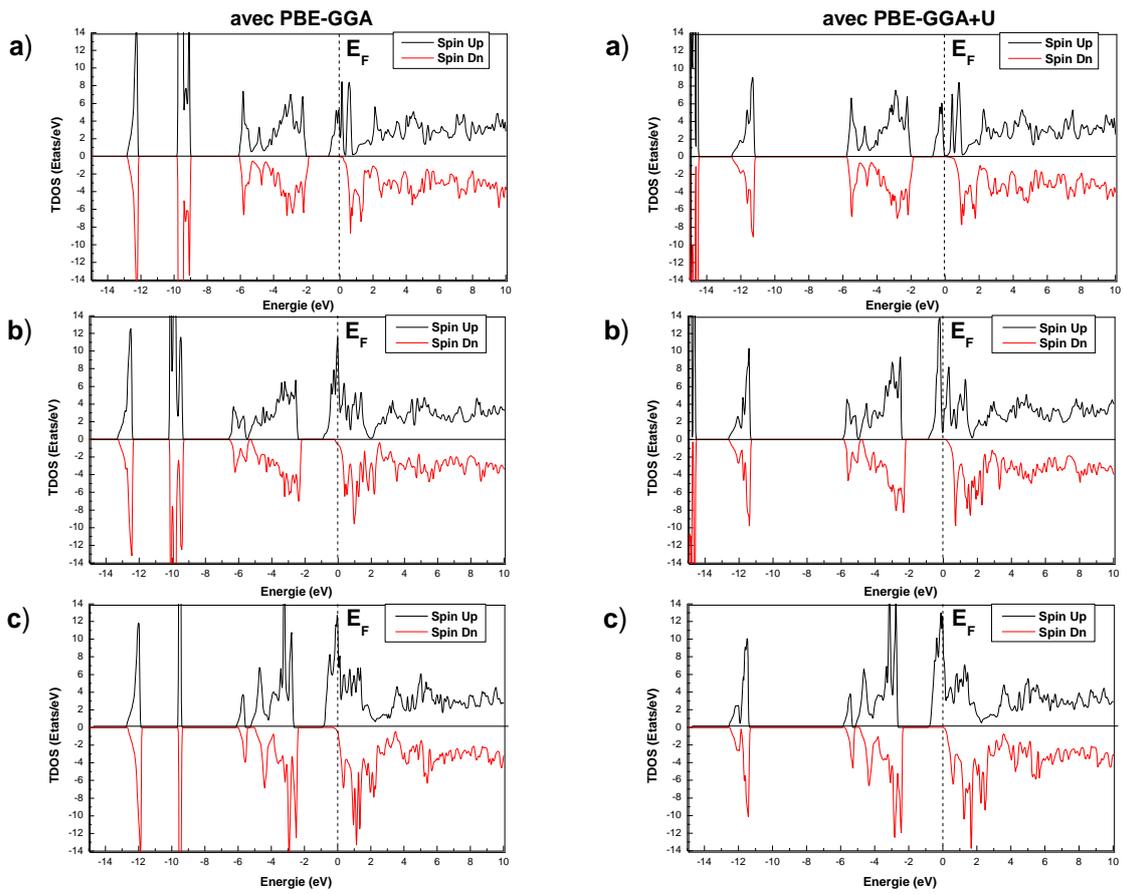


Figure 4-23: Densités d'états totales de $\text{Cd}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ à (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$ et (c) $x = 0.75$, obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.

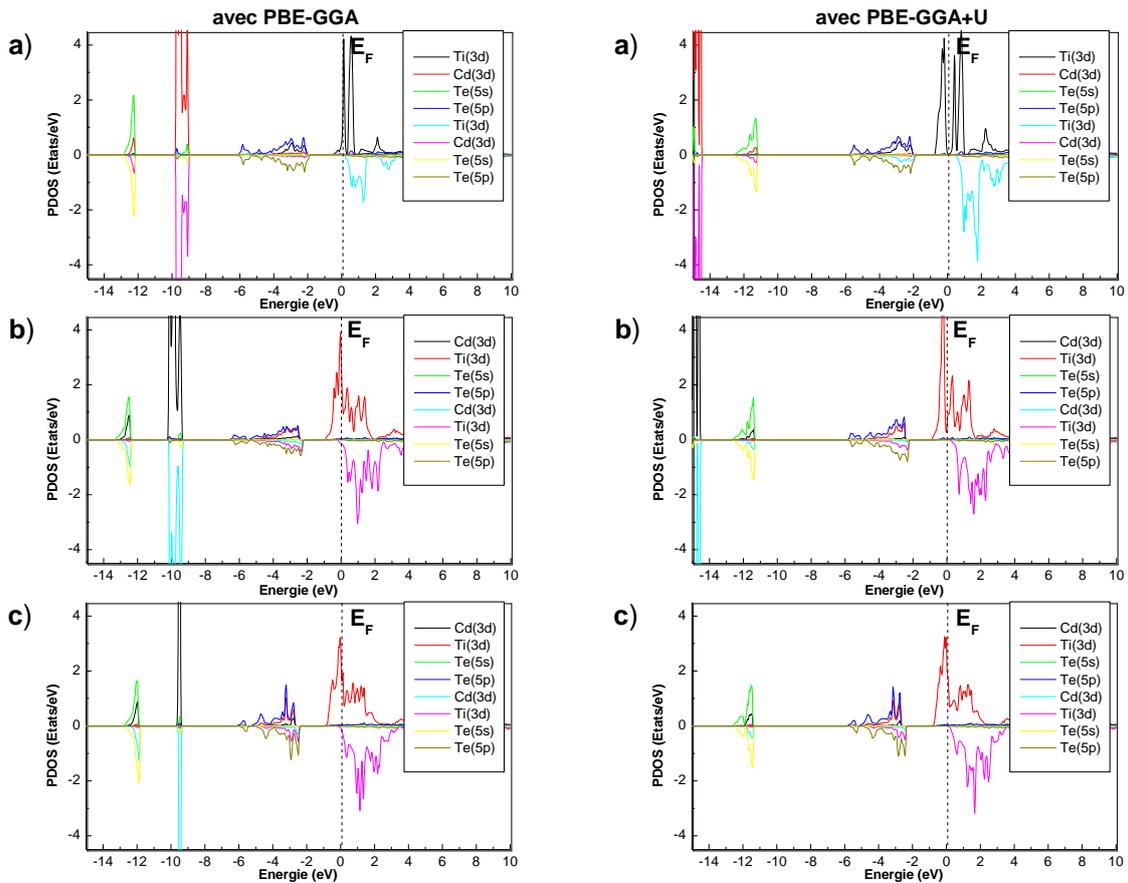


Figure 4-24: Densités d'états partielles de $Cd_{1-x}Ti_xTe$ à (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$ et (c) $x = 0.75$, obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.

Les alliages $Cd_{1-x}Ti_xTe$ étudiés par la l'approximation GGA+U sont partiellement demi-métaux. A travers les illustrations des courbes des densités d'états partielles (PDOS) obtenues par la méthode PBE-GGA+U, les états entre -10.19 eV et -9.29 eV sont essentiellement dus aux électrons de Cd-4d.

Les bandes d'énergie dans la rangée entre -6.59 eV et -2.19 eV sont les états Te-5p. À proximité du niveau de Fermi, les bandes de cette région sont formées par les états 3d de l'atome Ti, ainsi on note que l'hybridation entre les états 3d des atomes dopants et les états 5p de Te existe réellement.

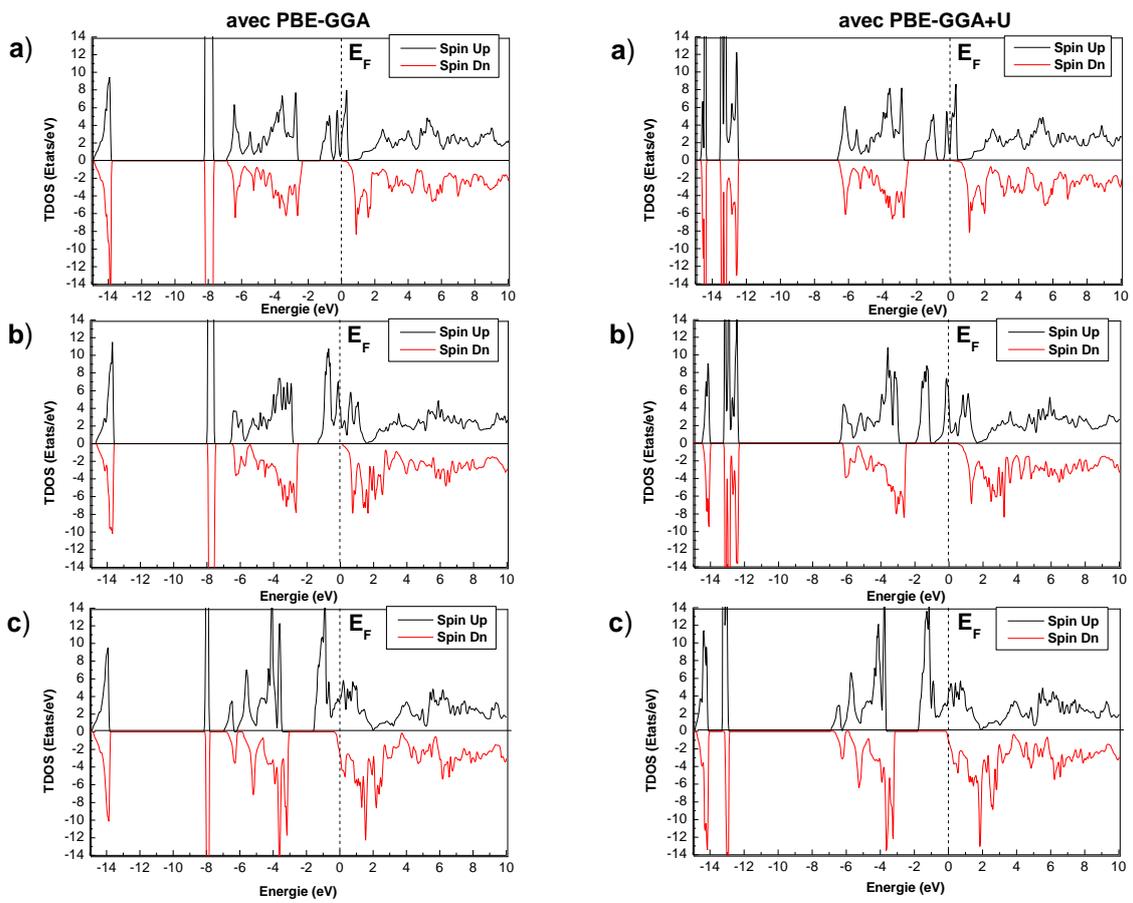


Figure 4-25: Densités d'états totales de $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}$ à (a) $x=0.25$, (b) $x=0.50$ et (c) $x=0.75$, obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.

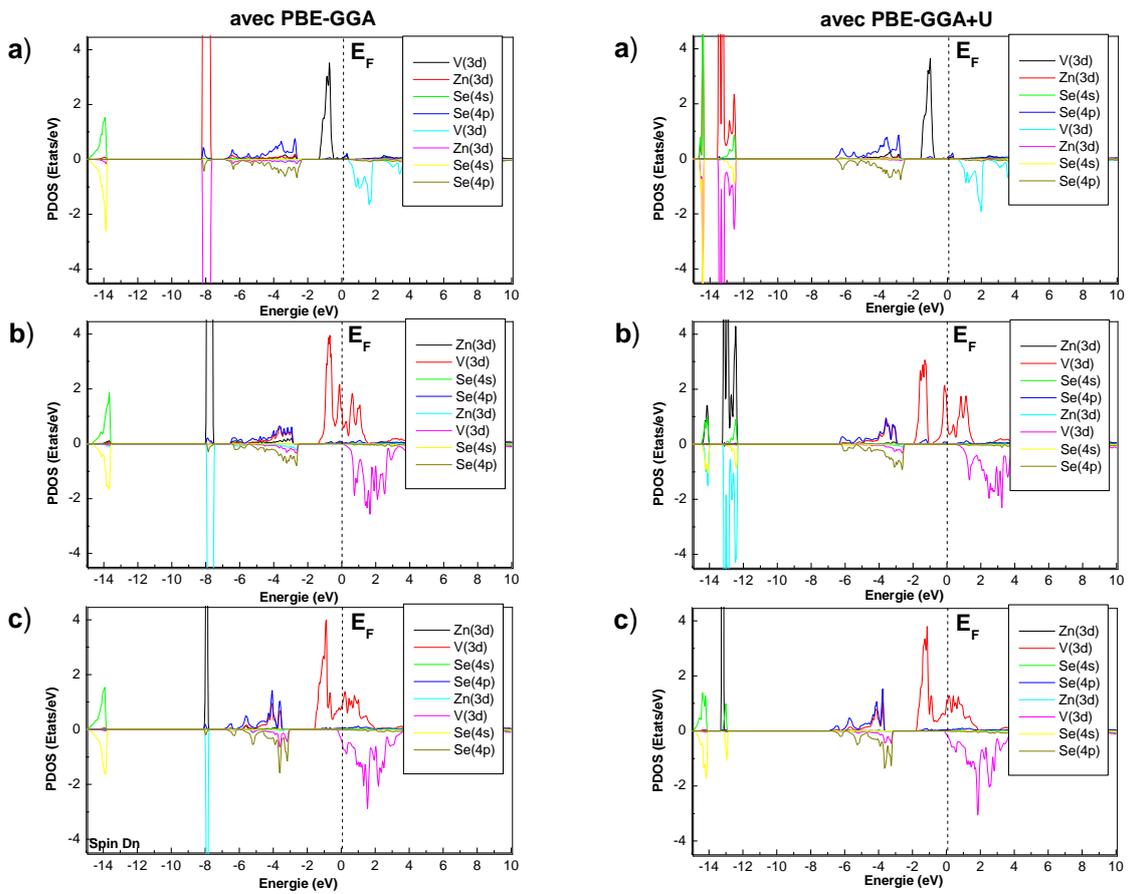


Figure 4-26: Densités d'états partielles de $Zn_{1-x}V_xSe$ à (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$ et (c) $x = 0.75$, obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.

Dans le cas des alliages $Zn_{1-x}V_xSe$, le matériau $Zn_{0.50}V_{0.50}Se$ est totalement demi-métal. Les courbes des densités d'états partielles (PDOS) obtenues par la méthode PBE-GGA+U montrent que les états entre -9.66 eV et -8.45 eV sont originaires des électrons de Zn-3d.

Les bandes d'énergie dans l'intervalle entre -7.06 eV et -3.44 eV sont les états Se-4p. Autours du niveau de Fermi, l'hybridation est très forte entre les états 3d de l'atome V et les états 4s de l'atome Se, cette région est globalement occupée par les états 3d de l'atome Ti.

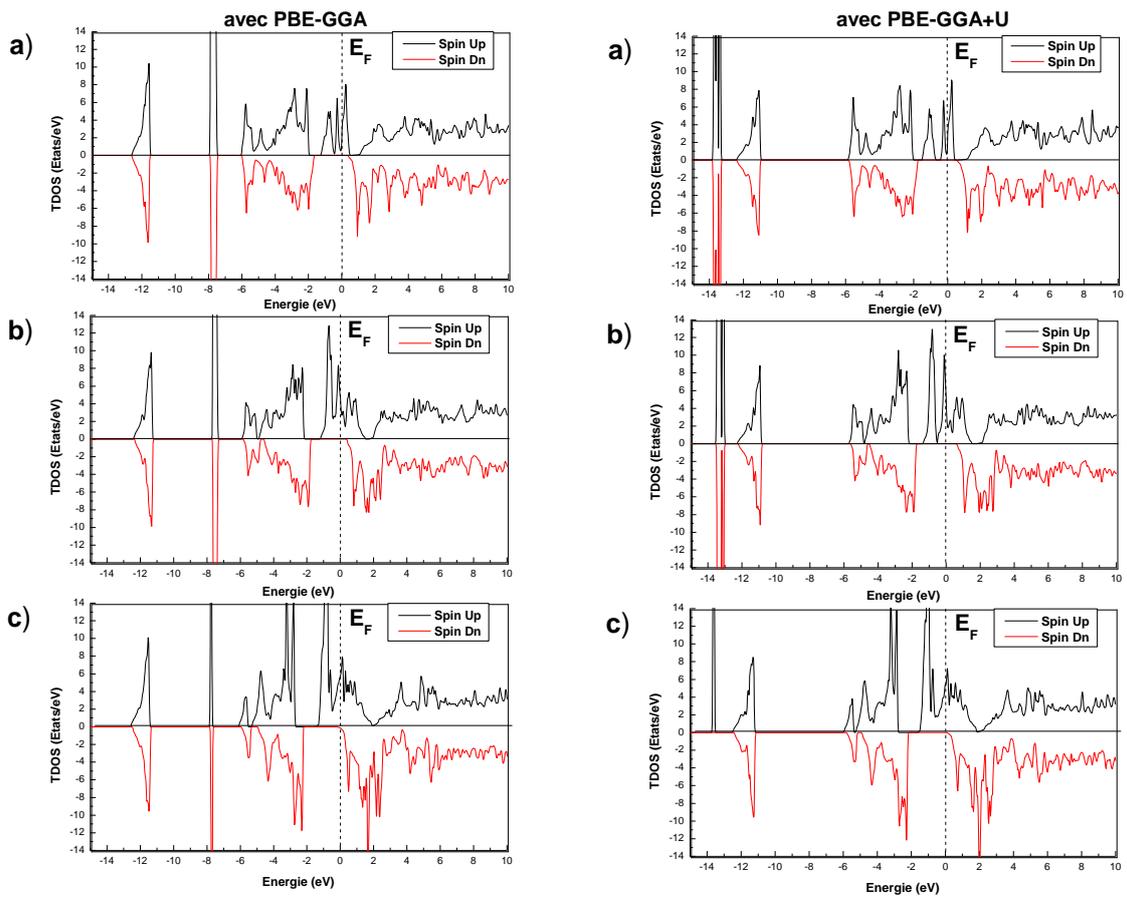


Figure 4-27: Densités d'états totales de $Zn_{1-x}V_xTe$ à (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$ et (c) $x = 0.75$, obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.

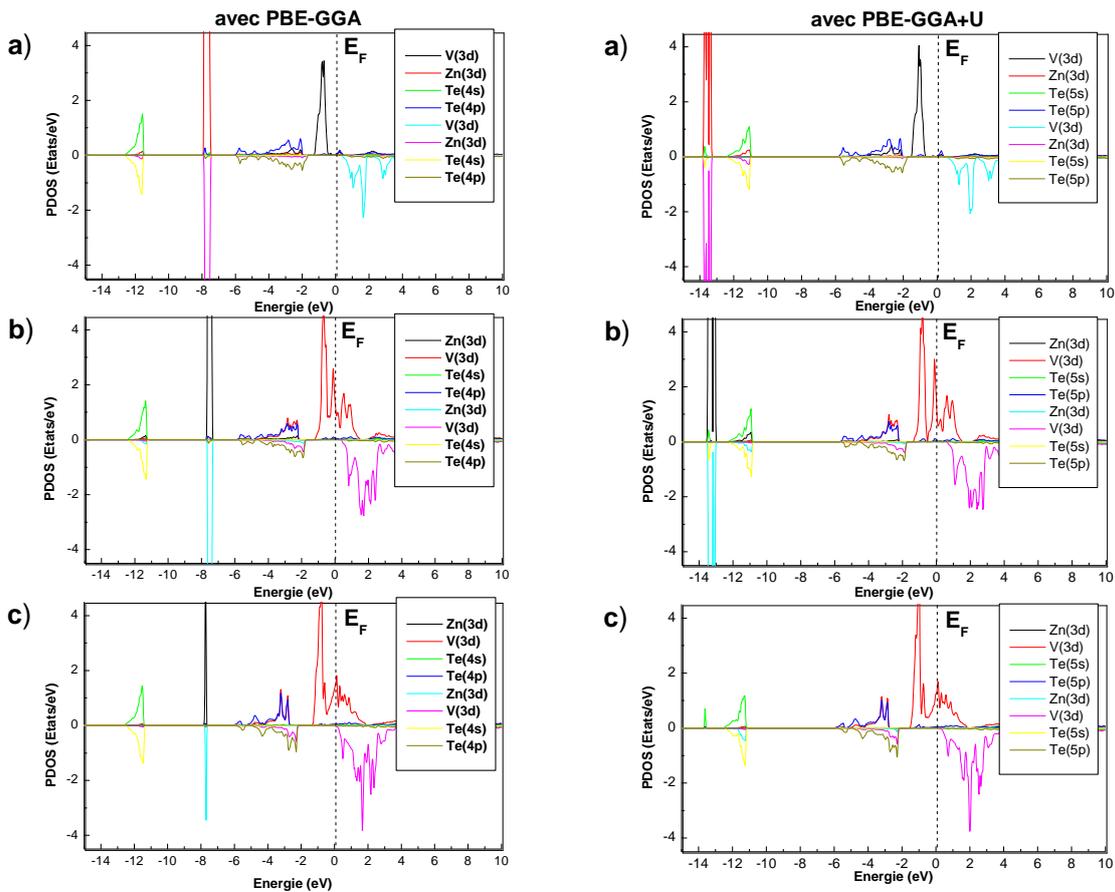


Figure 4-28: Densités d'états partielles de $Zn_{1-x}V_xTe$ à (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$ et (c) $x = 0.75$, obtenues par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.

La théorie de la fonctionnelle de la densité avec l'approximation de Hubbard montre que l'ensemble des alliages de $Zn_{1-x}V_xTe$ sont des demi-métaux complets. La présentation des courbes des densités d'états partielles (PDOS) obtenues par la méthode PBE-GGA+U montrent que les états entre -12.27 eV et -10.81 eV sont les électrons de $Zn-3d$.

Les bandes d'énergie dans la région entre -5.66 eV et -1.72 eV sont les états $Te-5p$. Ainsi dans le voisinage autour du niveau de Fermi, une occupation globale existe des états $3d$ de l'atome V avec l'apparition d'une géante hybridation entre les états $3d$ de l'atome V et les états $5s$ de l'atome Te.

4.4.2 Propriétés magnétiques

4.4.2.1 Couplage d'échange

Pour les alliages étudiés, l'étude des propriétés électroniques notamment la structure électronique en détail donne l'opportunité de déterminer deux paramètres importants nommés la *s-d* constante d'échange de $N_0\alpha$ pour la bande de conduction et la *p-d* constante d'échange $N_0\beta$ pour la bande de valence, où N_0 signifie la concentration du cation. La détermination de ces paramètres nous sert à évaluer la comparaison qui existe entre la bande de valence et la bande de conduction affectées durant le processus d'échange de fission. D'après l'interaction de Kondo, les constantes d'échange sont définies suivant cette expression [47]:

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_c}{x\langle S \rangle} ; N_0\beta = \frac{\Delta E_v}{x\langle S \rangle} \quad (8)$$

Où ΔE_c et ΔE_v sont respectivement l'écart de fission de la bande de conduction et la bande de valence, x est la concentration de l'élément de transition dopant et $\langle S \rangle$ est la demi-magnétisation de l'atome dopant. La nature de l'attraction est généralement déduite des *p-d* constantes d'échange de fission, $\Delta_x^c(pd) = E_c(\downarrow) - E_c(\uparrow)$ et $\Delta_x^v(pd) = E_v(\downarrow) - E_v(\uparrow)$. Les valeurs obtenues par les deux approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U sont rassemblées dans le Tableau 4-4.

Tableau 4-4

Calcul de conduction et valence échange de fission $\Delta_x^c(pd)$, $\Delta_x^v(pd)$ et les constantes d'échange de $Zn_{1-x}Ti_xTe$, $Cd_{1-x}Ti_xTe$, $Zn_{1-x}V_xSe$ et $Zn_{1-x}V_xTe$ pour (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$ et (c) $x = 0.75$ par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.

Alliage	x	$\Delta_x^c(pd)$	$\Delta_x^v(pd)$	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
Zn_{1-x}Ti_xTe	0.25	-0.239 (-0.051)	-1.931 (-1.824)	-0.487 (-0.102)	-3.862 (-3.648)
	0.50	-0.344 (-0.049)	-2.167 (-2.164)	-0.344 (0.079)	-2.167 (-2.167)
	0.75	-0.626 (-0.337)	-2.394 (-2.303)	-0.417 (-0.225)	-1.596 (-1.064)
Cd_{1-x}Ti_xTe	0.25	-0.146 (0.053)	-1.812 (-1.824)	-0.292 (0.106)	-3.624 (-3.648)
	0.50	-0.281 (0.095)	-2.159 (-2.164)	-0.281 (0.095)	-2.159 (-2.164)
	0.75	-0.329 (-0.017)	-2.312 (-2.303)	-0.219 (-0.011)	-1.541 (-1.535)
Zn_{1-x}V_xSe	0.25	-0.070 (-0.002)	-2.302 (-2.450)	-0.141 (-0.004)	-4.603 (-4.902)
	0.50	0.037 (0.434)	-2.521 (-2.477)	0.037 (0.434)	-2.521 (-2.477)
	0.75	-0.364 (-0.190)	-3.004 (-3.102)	-0.243 (-0.127)	-2.002 (-2.068)
Zn_{1-x}V_xTe	0.25	0.341 (0.495)	-1.618 (-1.708)	0.682 (0.990)	-3.236 (-3.416)
	0.50	0.322 (0.539)	-1.738 (-1.719)	0.322 (0.539)	-1.738 (-1.719)
	0.75	-0.211 (0.017)	-2.171 (-2.159)	-0.141(0.011)	-1.447 (-1.437)

Pour le cas des demi-métaux complets, on observe que les résultats obtenus de $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ sont en opposition de signe, ce qui explique que la bande de valence et la bande de conduction ont un comportement opposé durant le processus d'échange de fission. On remarque de plus que les constantes d'échange $N_0\alpha$ décroissent en fonction de la concentration x de l'élément de transition dopant de 0.25 à 0.75 qui confirme le caractère magnétique, ainsi les états $3d$ dominant de plus en plus les états p . On note aussi pour tous les alliages étudiés, que la valeur de $N_0\beta$ est négative ce qui montre que la forte attraction du potentiel effectif vient des spins minoritaires.

4.4.2.2 Moment magnétique

Le calcul du moment magnétique total (M_T) pour les alliages $Zn_{1-x}Ti_xTe$, $Cd_{1-x}Ti_xTe$, $Zn_{1-x}V_xSe$ et $Zn_{1-x}V_xTe$ à $x = 0.25$, 0.50 , 0.75 et 1 dans la structure zincblende et le moment magnétique local (atomique) du Zn, Cd, Ti, V, Se et Te pour chaque alliage sont effectués à l'aide des approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U, où les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 4-5, évidemment le moment magnétique total obtenu pour les quatre alliages obéit à la loi de Hund.

Tableau 4-5

Calcul du moment magnétique total (M_T en μ_B) par unité de l'élément dopant et moment magnétique atomique de chaque site de $Zn_{1-x}Ti_xTe$, $Cd_{1-x}Ti_xTe$, $Zn_{1-x}V_xSe$ et $Zn_{1-x}V_xTe$ pour (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$, (c) $x = 0.75$ et (d) $x = 1$ par les approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.

Alliage	x	M_{Tot}	M_{Zn}	M_{Cd}	M_{Ti}	M_V	M_{Se}	M_{Te}
$Zn_{1-x}Ti_xTe$	0.25	1.884(2.000)	0.039(0.036)	--(--)	1.304(1.470)	--(--)	--(--)	-0.004(-0.045)
	0.50	1.865(1.996)	0.068(0.066)	--(--)	1.330(1.487)	--(--)	--(--)	-0.013(-0.017)
	0.75	1.828(1.968)	0.071(0.087)	--(--)	1.384(1.501)	--(--)	--(--)	-0.020(-0.026)
	1.00	1.368(1.825)	--(--)	--(--)	1.119(1.225)	--(--)	--(--)	-0.021(-0.025)
$Cd_{1-x}Ti_xTe$	0.25	1.995(2.000)	--(--)	0.030(0.028)	1.455(1.572)	--(--)	--(--)	-0.008(-0.081)
	0.50	1.922(1.972)	--(--)	0.045(0.042)	1.389(1.592)	--(--)	--(--)	-0.013(-0.027)
	0.75	1.962(1.991)	--(--)	0.059(0.062)	1.489(1.624)	--(--)	--(--)	-0.025(-0.032)
	1.00	1.368(1.825)	--(--)	--(--)	1.119(1.225)	--(--)	--(--)	-0.021(-0.029)
$Zn_{1-x}V_xSe$	0.25	3.003(3.006)	0.039(0.034)	--(--)	--(--)	2.353(2.434)	-0.021(-0.025)	--(--)
	0.50	3.019(2.999)	0.081(0.051)	--(--)	--(--)	2.368(2.492)	-0.042(-0.044)	--(--)
	0.75	2.808(2.962)	0.075(0.076)	--(--)	--(--)	2.291(2.418)	-0.039(-0.047)	--(--)
	1.00	2.353(2.353)	--(--)	--(--)	--(--)	2.018(2.018)	-0.051(-0.053)	--(--)
$Zn_{1-x}V_xTe$	0.25	3.005(3.004)	0.043(0.039)	--(--)	--(--)	2.518(2.582)	--(--)	-0.033(-0.035)
	0.50	3.000(2.984)	0.065(0.058)	--(--)	--(--)	2.532(2.605)	--(--)	-0.045(-0.048)
	0.75	2.991(2.992)	0.075(0.078)	--(--)	--(--)	2.291(2.632)	--(--)	-0.039(-0.042)
	1.00	2.544(2.795)	--(--)	--(--)	--(--)	2.254(2.311)	--(--)	-0.063(-0.068)

Les valeurs obtenues illustrent que le moment magnétique de chaque alliage est majoritairement contribué par l'élément de transition de Ti dans le cas des alliages $Zn_{1-x}Ti_xTe$ et $Cd_{1-x}Ti_xTe$ et par l'élément de transition de V dans le cas des alliages $Zn_{1-x}V_xSe$ et $Zn_{1-x}V_xTe$ avec de petites contributions venant de Zn et Cd. On peut aussi remarquer la réduction de la valeur des moments magnétiques atomiques des atomes libres de Ti ($2\mu_B$) et de V ($3\mu_B$), ainsi des petits moments magnétiques locaux sont produit sur les sites non-magnétiques, où tous ce changement est due à la forte hybridation qui existe entre les états d de l'élément de transition dopant et les états p de Se et de Te. En outre, les valeurs des moments magnétiques atomiques de Ti avec Te pour les alliages $Zn_{1-x}Ti_xTe$ et $Cd_{1-x}Ti_xTe$ et de V avec Se et Te pour les alliages $Zn_{1-x}V_xSe$ et $Zn_{1-x}V_xTe$ sont en opposition de signe, ce qui indique que la bande de valence contient les états $Se-4p$ et $Te-5p$ qui interagissent de manière opposée avec les états $Ti-3d$ et $V-3d$.

4.5 Etude des propriétés thermodynamiques

4.5.1 Model quasi-harmonique de Debye

En physique statistique et en physique du solide, le modèle quasi-harmonique de Debye est une explication, développée par Peter Debye en 1912 [49], du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Il consiste à étudier les vibrations du réseau d'atomes formant le solide, autrement dit, les phonons. Ce modèle permet d'expliquer précisément les relevés expérimentaux, alors que le modèle d'Einstein, basé sur la notion d'oscillateur harmonique quantique, présentait une légère différence. Le modèle de Debye rejoint également la loi de Dulong et Petit à haute température.

Le modèle quasi-harmonique de Debye est analogue à l'obtention de la loi de Planck sur le rayonnement du corps noir. Le second traite un ensemble de photons, alors que le premier traite un ensemble de phonons. On suppose, pour simplifier, que le solide a une forme cubique de côté L . Les phonons susceptibles d'exister doivent, à la manière de la vibration d'une corde, ne pas vibrer aux extrémités. On en déduit alors que les longueurs d'ondes possibles sont données par :

$$\lambda_n = \frac{2L}{n} \quad (9)$$

n est un nombre entier

Et l'énergie d'un phonon est donnée par :

$$E = \frac{hc_s}{\lambda_n} \quad (10)$$

Où h est la constante de Planck

Il est alors possible de faire la somme de ces énergies pour tous les phonons présents. Pour cela, il faut utiliser la statistique de Bose-Einstein, donnant la distribution des énergies dans l'ensemble des phonons, à la température T . On obtient finalement l'expression suivante de l'énergie totale U des phonons :

$$U = 9NK_B T \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{T/\theta_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (11)$$

Où N est le nombre d'atomes dans le solide considéré, K_B est la constante de Boltzmann, et θ_D est la température de Debye donnée par :

$$\theta_D = \frac{hc_s}{2LK_B} \sqrt[3]{\frac{6N}{\pi}} \quad (12)$$

La capacité calorifique molaire est alors, par définition, la dérivée de U par rapport à T . On obtient

$$C_v = 9K_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (13)$$

4.5.2 Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques des alliages $Zn_{1-x}Ti_xTe$, $Cd_{1-x}Ti_xTe$, $Zn_{1-x}V_xSe$ et $Zn_{1-x}V_xTe$ à $x = 0.25, 0.50$ et 0.75 sont étudiées à haute température tandis que leur obtention est basée sur le modèle quasi-harmonique de Debye qui est implémenté dans le code Gibbs [8], dans le but de déterminer l'évolution des propriétés macroscopiques en fonction de la température comme, le coefficient de dilatation thermique (α), la capacité calorifique à volume constant (C_v) et la température de Debye (θ_D).

En premier lieu, l'évolution du coefficient de dilatation thermique (α) en fonction de la température à la pression ambiante ($p = 0$ Pa) est illustrée dans les Figures 4-29-(a), 4-30-(a), 4-31-(a) et 4-32-(a) pour $Zn_{1-x}Ti_xTe$, $Cd_{1-x}Ti_xTe$, $Zn_{1-x}V_xSe$ et $Zn_{1-x}V_xTe$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75), respectivement, la croissance de (α) est observée clairement dans la région entre 0 et 100 K pour les quatre types d'alliages. A partir de 100 K, (α) subit une croissance légère presque constante.

Comme deuxième paramètre ; la variation de la capacité calorifique à volume constant (C_v) pour l'ensemble des composés étudiés est présentée dans les figures 4-

29-(b), 4-30-(b), 4-31-(b) et 4-32-(b), les courbes de (C_V) ont globalement un comportement qui dépend de (T^3) [48] dans la région des basses températures, tandis qu'elles atteignent la limite de Dulong et Petit [49] dans la région des hautes températures.

La température de Debye (θ_D) est un important paramètre utilisé pour décrire les propriétés thermiques d'un cristal, c'est la température critique qui distingue le comportement classique du cristal soumis à des vibrations thermiques car ces vibrations thermiques deviennent trop importantes par rapport aux effets quantiques. Les figures 4-29-(c), 4-30-(c), 4-31-(c) et 4-32-(c) montrent la variation de (θ_D) en fonction de la température. Pratiquement pour tous les alliages, (θ_D) est presque constante dans la région entre 0 et 100 K, à partir de $T \geq 100$ K, elle décroît lentement en fonction de la température.

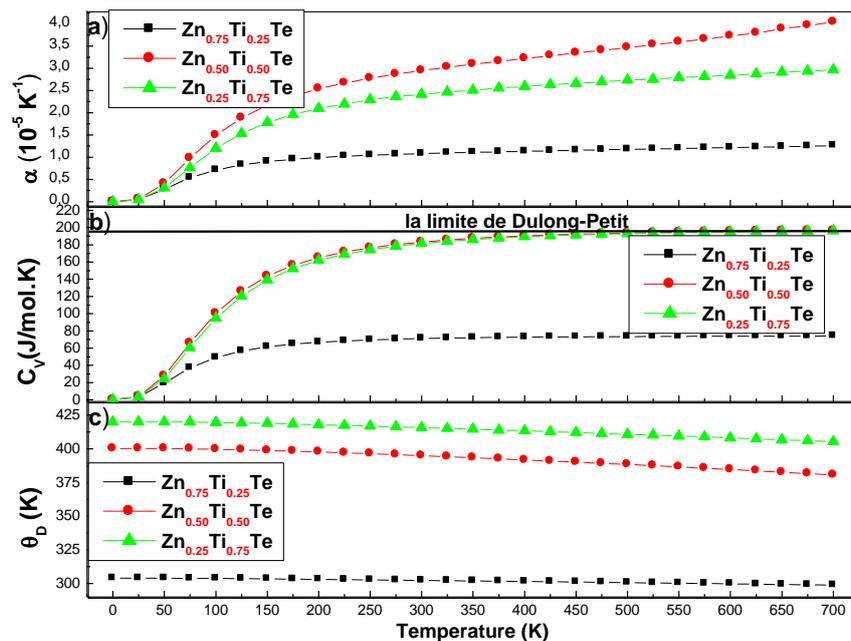


Figure 4-29: Variation de (a) coefficient de dilatation thermique (α), (b) capacité calorifique à volume constant (C_V) et (c) température de Debye (θ_D) en fonction de la température pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ à $x = 0.25$, $x = 0.50$ et $x = 0.75$.

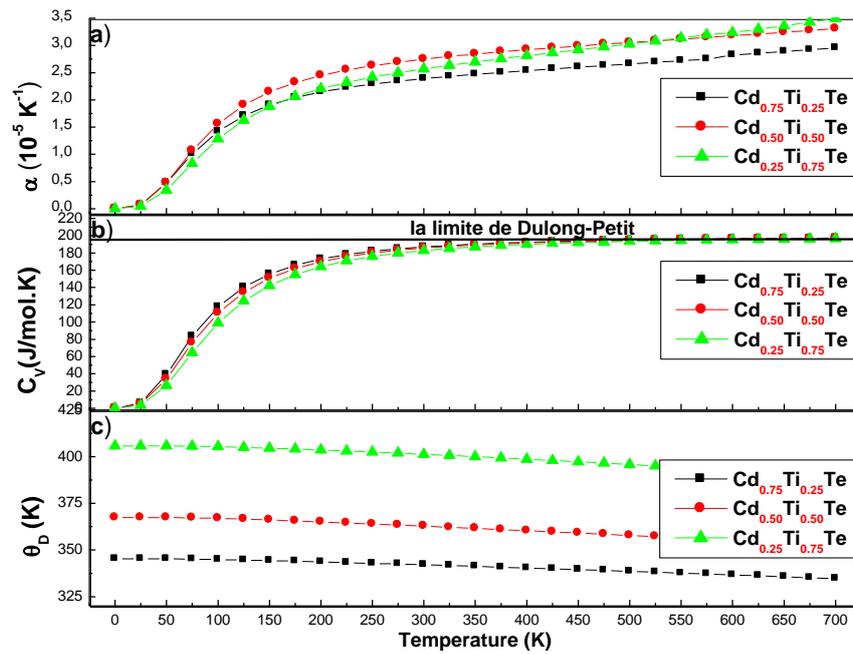


Figure 4-30: Variation de (a) coefficient de dilatation thermique (α), (b) capacité calorifique à volume constant (C_v) et (c) température de Debye (θ_D) en fonction de la température pour $\text{Cd}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ à $x = 0.25$, $x = 0.50$ et $x = 0.75$.

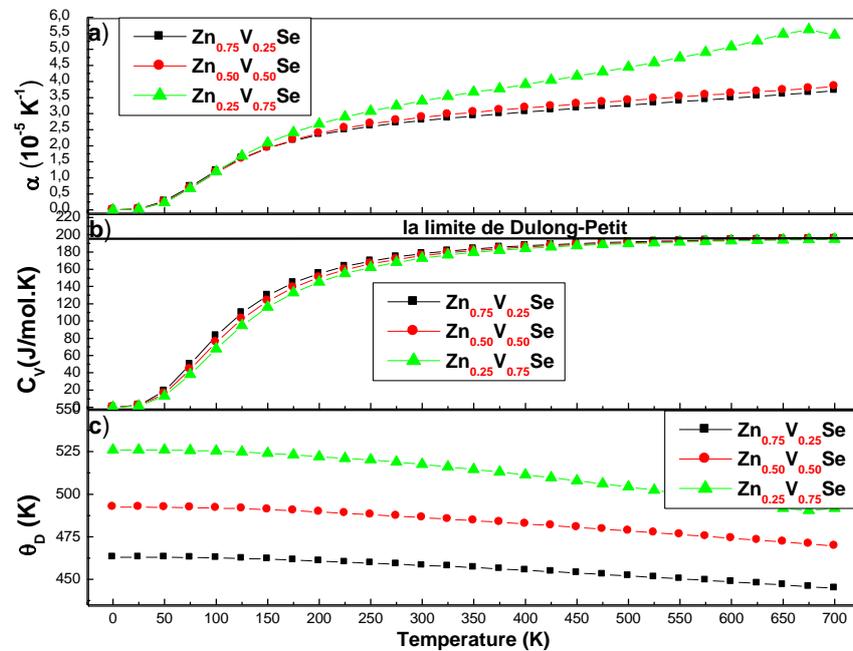


Figure 4-31: Variation de (a) coefficient de dilatation thermique (α), (b) capacité calorifique à volume constant (C_v) et (c) température de Debye (θ_D) en fonction de la température pour $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}$ à $x = 0.25$, $x = 0.50$ et $x = 0.75$.

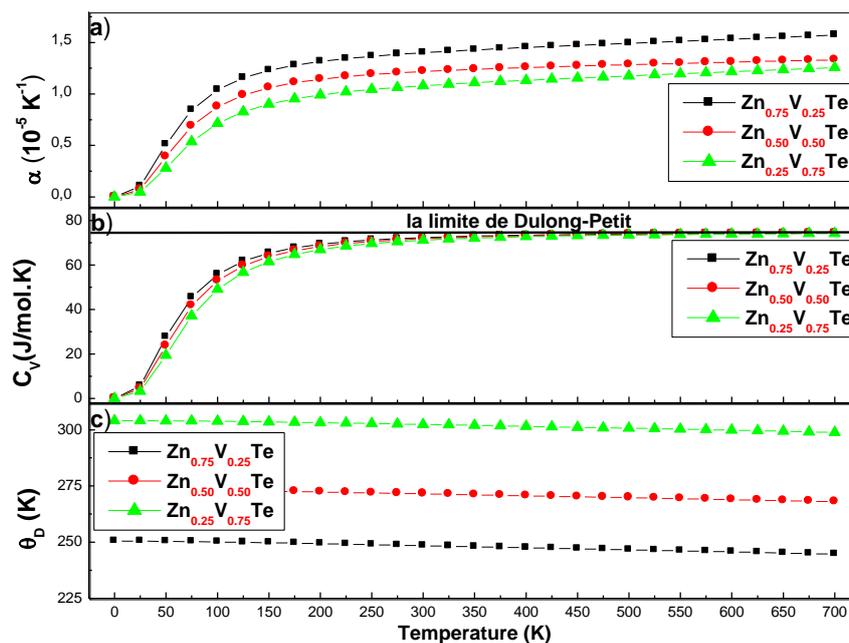


Figure 4-32: Variation de (a) coefficient de dilatation thermique (α), (b) capacité calorifique à volume constant (C_v) et (c) température de Debye (θ_D) en fonction de la température pour $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{Te}$ à $x=0.25$, $x=0.50$ et $x=0.75$.

Finalement, les résultats obtenus de (α), (C_v) et (θ_D) pour les alliages $\text{Zn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}$ et $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{Te}$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75) à la température ambiante ($T=300\text{ K}$) et à pression nulle ($p=0\text{ GPa}$) sont listés dans le Tableau 4-6.

Tableau 4-6

Valeurs obtenues de coefficient de dilatation thermique (α), capacité calorifique à volume constant (C_v) et température de Debye (θ_D) à $T=300\text{ K}$ et $p=0\text{ GPa}$ pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}$ et $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{Te}$ à $x=0.25$, $x=0.50$ et $x=0.75$

Alliage	x	α (10^{-5} K^{-1})	C_v ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	θ_D (K)
$\text{Zn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$	0.25	1.08018385	71.16293	302.39
	0.50	2.94720185	183.28233	394.81
	0.75	2.41497206	181.63007	415.71
$\text{Cd}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$	0.25	2.39001776	187.15729	342.04
	0.50	2.74802501	185.68578	362.80
	0.75	2.56989675	182.77765	401.28
$\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}$	0.25	2.78440444	178.08384	458.18
	0.50	2.88458270	175.60921	486.26
	0.75	3.39603458	172.74579	517.52
$\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{Te}$	0.25	1.40007012	72.32550	248.48
	0.50	1.21772023	71.85384	271.49
	0.75	1.08018321	71.16293	302.39

Bibliographie

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.K. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 339.
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [3] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [4] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [5] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [6] P. Novak, J. Kunes, L. Chaput, W.E. Pickett, *Phys. Stat. Sol. B* 243 (2006) 563.
- [7] V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, G.A. Sawatzky, *Phys.Rev.B* 48 (1993) 16929.
- [8] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [9] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct. Theochem.* 368 (1996) 245.
- [10] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144112.
- [11] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 1595.
- [12] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 094107.
- [13] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 5390.
- [14] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford University Press, Oxford, 1985.
- [15] O. Madelung (Ed.), *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, vol. 17, Parts a and b, 1982; vol. 22, Parta, 1987, Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Springer-Verlag, Berlin.
- [16] S.H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 5404.
- [17] N.E. Christensen, O.B. Christensen, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 4739.
- [18] F. Ahmadian, *Solid State Communications* 151 (2011) 1927.
- [19] J.M. Khalaf Al-zyadi, et al., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 346 (2013) 166–170.
- [20] S.H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 5404.
- [21] O. Madelung (ed.), *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series, Group III, Vol 17, Parts a and b (Springer-Verlag, Berlin, 1982).
- [22] B.H. Lee, *J. Appl. Phys.* 41 (1970) 2988.
- [23] M.I. Mc Mahon, R.J. Nelmes, D.R. Allan, S.A. Belmonte, T. Bovomratanaraks, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 5564.
- [24] C.M.I. Okoye, *Physica B* 337 (2003) 1.
- [25] R.A. Casali, N.E. Christensen, *Solid State Commun.* 108 (1998) 793.
- [26] D. Huang, Y.J.Zhao, L.J.Chen, D.H.Chen, Y.Z.Shao, *Journal of Applied Physics* 104 (2004) 053709.
- [27] W.-H.Xie, Y.-QXu, B.-G.Liu, D.G.Pettifor, *Physical Review Letters* 91 (2003) 037204.
- [28] S.-G. Shen, *J. Phys.: Condens. Matter* 6 (1994) 8733.
- [29] B.K. Agrawal, S. Agrawal, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 8321.
- [30] M. Kitamura, S. Muramatsu, W.A. Harisson, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 1351.
- [31] K.L. Yao, G.Y.Gao, Z.L.Liu, L.Zhu, *Solid State Commun.* 133 (2005) 301.
- [32] G.Y.Gao, K.L.Yao, E.Sasioglu, L.M.Sandraskii, Z.L.Liu, J.L.Jiang, *Phys.Rev.B* 75 (2007) 174442.
- [33] S.I. Kurganskii, O.V. Farberovich, E.P. Domashevskaya, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* 14 (1980) 1315 [*Sov. Phys. Semicond.* 14 (1980) 775]; 14 (1980) 1412.
- [34] X. Chen et al., *Phys. Rev. B* 53 (1996) 1377.

- [35] R.G. Lempert, K.C. Hass, H. Ehrenreich, Phys. Rev. B 36 (1987) 1111.
- [36] J. M. Khalaf Al-Zyadi, R. M. Samuel, G. Y. Gao and K.-L. Yao, J. Magn. Magn. Mater. 346 (2013) 166.
- [37] M. Cardona and N. E. Christensen, Phys. Rev. B 35 (1987) 6182.
- [38] J.R. Cheliokowsky, M.L. Chohen, Phys. Rev. B 14 (1976) 556.
- [39] Z.Q. Li, W. Potz, Phys. Rev. B 45 (1992) 2109.
- [40] F. Ahmadian, Solid State Communications 151 (2011) 1622.
- [41] H. Venghaus, Phys. Rev. B 19 (1979) 3071.
- [42] M. Sajjad, H. X. Zhang, N. A. Noor., Journal of Magnetism and Magnetic Materials 343 (2013) 177–183.
- [43] M. El Amine Monir, H. Baltache, G. Murtaza , R. Khenata, S. Bin Omran, S. Ugur, S. Benalia, and D. Rached, International Journal of Modern Physics B. 28 (2014) 1450080.
- [44] M. El Amine Monir, H. Baltache, G. Murtaza, R. Khenata, Waleed K.Ahmed, A. Bouhemadou, S. Bin Omran, and T. Seddik, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 374 (2015) 50–60.
- [45] M. El Amine Monir, H. Baltache, R. Khenata, G. Murtaza, Sikander Azam, A. Bouhemadou, Y. Al-Douri, S. Bin Omran, and Roshan Ali, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 378 (2015) 41–49.
- [46] B. Gil and D. J. Dunstan, Semicond. Sci. Technol. 6 (1991) 428.
- [47] J.A. Gaj, R. Planel, G. Fishman, Solid State Commun. 29 (1984) 861.
- [48] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys. 10 (1819) 395.
- [49] P. Debye, Ann. Phys. 39 (1912) 789.

Conclusion Générale et Perspectives

Conclusion Générale et Perspectives

Dans ce modeste travail, on a étudié les propriétés physiques des semi-conducteurs II-VI dopés par des éléments de transition comme le titane et le vanadium, l'objectif de cette thèse étant de prédire les propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques et thermodynamiques des matériaux $Zn_{1-x}Ti_xTe$, $Cd_{1-x}Ti_xTe$, $Zn_{1-x}V_xSe$ et $Zn_{1-x}V_xTe$ à la concentration $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1 , dans le cadre des méthodes du premiers principes comme une voie d'exploitation.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) a été choisie pour la prédiction des propriétés physiques de ces alliages, ainsi le potentiel d'échange et de corrélation est décrit par l'approximation du gradient généralisé (GGA), on note aussi que les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques ont été évaluées par la PBE-GGA et les propriétés électroniques et magnétiques sont traitées par les deux approximations PBE-GGA et PBE-GGA+U.

A partir des résultats concernant les propriétés électroniques et magnétiques de ces matériaux on a montré que la PBE-GGA+U donne des résultats prometteuses en comparaison avec ceux de la PBE-GGA.

L'étude des propriétés structurales de ces alliages a montré que le paramètre de réseau et le module de compressibilité pour les composés binaires sont généralement comparables avec les valeurs théoriques et les données expérimentales disponibles dans la littérature. Pour les alliages ternaires, il n'existe pas d'autres travaux pour faire la comparaison.

Les modules élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de ces quatre alliages sont calculés pour la première fois, où les résultats obtenus fournissent une référence de base pour l'intérêt des autres travaux similaires.

Les propriétés électroniques montrent que les composés $Cd_{0.75}Ti_{0.25}Te$, $Cd_{0.50}Ti_{0.50}Te$, $Zn_{0.50}V_{0.50}Se$, $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ et $Zn_{0.50}V_{0.50}Te$ prédits par la PBE-GGA+U sont des demi-métaux complets et le reste a un comportement d'un quasi demi-métal. Les paramètres d'échange de fission $\Delta_x(d)$ et $\Delta_x(pd)$ sont estimés à partir des courbes de la densité d'états partielle (PDOS) dont l'objectif est de décrire le processus de l'échange de fission qui est due à l'effet de Ti-3d et V-3d où le signe négatif de $\Delta_x(pd)$

prouve que le potentiel effectif est plus attractif pour les spins minoritaires en comparaison avec les spins majoritaires. L'opposition de signe entre les constantes d'échange $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ indique que les électrons de la bande de valence et ceux de la bande de conduction interagissent de manière opposée durant le processus d'échange de fission.

Le moment magnétique total de ces alliages est principalement dû aux atomes des éléments de transition Ti et V, la réduction du moment magnétique atomique de l'atome de transition dopant est observé à partir de son propre moment atomique libre. Cette réduction est due à l'hybridation entre les états $3d$ de l'élément de transition et les états p de l'anion, ainsi cette hybridation génère des petits moments magnétiques locaux sur les sites non-magnétiques pour les anions et les cations.

Les propriétés thermodynamiques ont été étudiées en se basant sur le modèle quasi-harmonique de Debye, implémenté dans le programme Gibbs, l'analyse du coefficient de dilatation thermique (α), de la capacité calorifique (C_v) et de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température est faite dans le but d'enrichir d'autres travaux éventuels.

Perspectives

1. L'utilisation de ces alliages pour obtenir une température de Curie expérimentale très élevée.
2. Atteindre un dosage d'élément de transition très faible pour obtenir un matériau magnétique dilué demi-métal ferromagnétique au sein des semi-conducteurs II-VI.
3. La réalisation expérimentale de ces alliages étudiés.
4. Notre étude met la lumière sur différents axes d'utilisation de ces matériaux dans les applications spintroniques.

Résumé:

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode des Ondes Planes Augmentées Linearisées à Potentiel Total (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k en employant l'approximation de la densité locale (LDA) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour calculer le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivée des semi-conducteurs dopés par un élément de transition et pour voir leurs comportements à partir de la structure de bande et la densité d'états pour les spins-up et les spins-down.

Mots-clés: Semi-conducteur magnétique dilué, WIEN2k, LAPW, moment magnétique, LDA, GGA, structure de bande.

Abstract:

In this work, we use the Full Potential Linear Augmented Plane-Wave (FP-LAPW) implemented in WIEN2k package by employing the density local approximation (LDA) or the generalized gradient approximation (GGA) to calculate the lattice parameter, the bulk modulus and its pressure derivative for semiconductors doped with transition metal and to observe their behavior through the band structure and density of states for spin-up and spin-down cases.

Keywords: dilated magnetic semiconductor, WIEN2k, LAPW, magnetic moment, LDA, GGA, band structure.

الملخص:

في هذا العمل سوف نقوم باستعمال طريقة الموجات المستوية المتطورة الخطية ذات الكمون الكامل (FP-LAPW) المحتواة في برنامج WIEN2k بتوظيف تقريب الكثافة المحلية (LDA) أو تقريب التدرج المعمم (GGA) لحساب ثابت الشبكة البلورية، معامل الانضغاط و مشتقته بالنسبة للضغط لأشباه النواقل المضاف إليها بمقدار ضعيف شوائب تتمثل في عناصر انتقالية و لملاحظة سلوكها ا نطلاقاً من مخطط عصابات الطاقة و كثافة الحالات في حالة العزم المغناطيسي الالكتروني الذاتي المتجه نحو الأعلى و المتجه نحو الأسفل.

الكلمات المفتاحية: أشباه النواقل المغناطيسية، WIEN2k، LAPW، العزم المغناطيسي، LDA، GGA، مخطط عصابات الطاقة.