

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur

Université 8 Mai 1945-Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière

Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études

Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

Boudour Boutheyne

Etude de l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques du composé ZnTe dopé avec un métal de transition

Sous la Direction de :

Pr. Djeroud Sacia

Septembre 2020

REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu mon grand Dieu le tout puissant qui m'a éclairé le bon sentier et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour terminer l'achèvement de ce modeste travail.

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à mon encadreur Pr. Djeroud Sacia pour sa disponibilité, son attention, sa générosité scientifique et pour ses conseils très importants durant toute la période de cette recherche.

Je remercie sincèrement monsieur ZANAT KAMEL, professeur à l'université 8 mai 1945 de Guelma.

Les mêmes expressions de reconnaissance vont également au président de jury et aux membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie sincèrement tous les professeurs de physique pour les informations riches et pertinentes qu'ils nous ont donné tout au long de notre carrière universitaire

J'adresse mes remerciements à mes parents (Ma mère et Mon père) pour leur soutien moral et financier ainsi leurs conseils, mon frère et ma soeur, à toute la famille et tous mes amis et toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à construire ce travail, même par un petit sourire d'encouragement.

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail en signe de respect, reconnaissance et de remerciement

A mes très chers parents qui m'ont soutenu tout au long de ma vie.

A mon frère et ma sœur

A toutes mes amies.

A tous qui m'ont aidé de près ou de loin.

A toute ma famille.

Boudour Boutheyna

Le but de ce travail est d'étudier l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques du semi-conducteur Zn Te dopé au vanadium V ($Zn_{1-x}V_xTe$) avec $x = 0.25$.

Pour cela, on a utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ).

Nous avons commencé par le calcul des propriétés structurales et électroniques du binaire ZnTe. Les résultats obtenus sont en bon accord avec des valeurs rapportées dans la littérature.

Ensuite, nous avons étudié les propriétés du composé ($Zn_{0.75}V_{0.25}Te$) en utilisant une supercellule de 8 atomes dans laquelle un atome de Zinc (Zn) a été remplacé par un atome de vanadium (V) avec une concentration de 25%. Nous avons trouvé que ce composé est un semi-métal ferromagnétique avec un moment magnétique total de $3 \mu_B$ et de petits moments magnétiques locaux sur les sites non magnétiques Zn et Te sont produits.

De plus, nous avons étudié l'effet de la pression sur le composé ($Zn_{0.75}V_{0.25}Te$) allant de 0.290 GPa à 11.317 GPa, nous avons constaté que notre matériau garde le caractère semi-métal ferromagnétique jusqu'à la pression 3.298 GPa, et le perd à la pression 6.712 GPa.

Mots clés : L'effet de la pression hydrostatique , Semi-conducteur , DFT, FP-LAPW , Semi-métal ferromagnétique.

Abstract

The aim of this work is to study the effect of hydrostatic pressure on the properties electronic of the semiconductor Zn Te doped with vanadium V ($Zn_{1-x}V_xTe$) où $x = 0,25$.

For this, we have used the linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) as part of the density functional theory (DFT) implemented in the Wien2k code with the generalized gradient approximation (GGA) and the approximation by Becke-Johnson modified by Tran-Blaha (TB-mBJ).

We have started with the calculation of the structural and electronic properties of the binary $ZnTe$. The results are in good agreement with the values reported in the literature .

Next, we have studied the properties of compound ($Zn_{0.75}V_{0.25}Te$) using a supercell of 8 atoms in which a Zinc atom have been replaced by a vanadium atom with a concentration of 25 %. We have found that this compound is a ferromagnetic semi-metal with a total magnetic moment of $3 \mu_B$ and small local magnetic moments at the non-magnetic sites Zn and Te are produced.

In addition, we have studied the effect of the pressure on the compound ($Zn_{0.75}V_{0.25}Te$) of 0,290 GPa at 11,317 GPa. We have found that it maintains the semi-metallic ferromagnetic character until pressure 3.298 GPa, and loses it at pressure 6.712 GPa.

Keywords: The effect of hydrostatic pressure , semiconductor , DFT ,FP-LAPW , ferromagnetic semi-metal.

الملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير الضغط الهيدروكسيدي على الخواص الإلكترونية للمركب النصف ناقل $ZnTe$ مشوب بالفانديوم لهذا استخدمنا طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا في تقريب الكمون الكلي ($FP - LAPW$) في اطار نظرية الكثافة الدالية (DFT) والتي تم برمجتها في ($Wien2k$) مع تقريب التدرج المعم (GGA) و تقريب $Becke - Johnson$ المعدل بواسطة ($TB - mBJ$) $Tran - Blaha$.

بدأنا بحساب الخصائص الهيكلية والإلكترونية للثنائي $ZnTe$ ، تتوافق النتائج التي تم الحصول عليها بشكل جيد مع القيم المذكورة في الأدبيات.

بعد ذلك ، درسنا خصائص المركب ($Zn_{0.75}V_{0.25}Te$) وباستخدام خلية خارقة مكونة من 8 ذرات حيث تم استبدال ذرة زنك بذرة فاناديوم بتركيز 25% وجدنا أن هذا المركب عبارة عن شبه معدني مغناطيسي حديدي مع عزم مغناطيسي إجمالي $3\mu_B$ و تم إنتاج عزوم مغناطيسية محلية صغيرة في المواقع غير المغناطيسية Zn و Te .

بالإضافة إلى ذلك ، درسنا تأثير الضغط على المركب ($Zn_{0.75}V_{0.25}Te$) من $0.290 GPa$ الى $11.317 GPa$ وجدنا أنه يحافظ على الطابع المغناطيسي شبه المعدني الى غاية الضغط $3.298 GP$ و يفقده عند الضغط $6.712 GPa$.

الكلمات المفتاحية :

تأثير الضغط الهيدروكسيدي ، نصف ناقل ، DFT ، $FP - LAPW$ ، شبه معدني مغناطيسي .

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
Références bibliographiques	3
I Généralités sur les semi-conducteurs II-VI	6
I.1 Introduction	6
I.2 Les semi-conducteurs	6
I.3 Les semi-conducteurs II-VI	6
I.3.1 Propriétés structurales des semi-conducteurs II-VI	7
I.3.1.1 La structure cristalline	7
I.3.1.2 la structure zinc-blende	7
I.3.1.3 Transitions de phase structurale sous l'effet de la pression. . .	8
I.3.1.4 Les liaisons chimiques dans les semi-conducteurs II-VI . . .	9
I.3.2 Propriétés électroniques des semi-conducteurs II-VI.	9
I.3.2.1 La première zone de Brillouin de la structure zinc blende. . .	9
I.3.2.2 Diagrammes de structure de bandes et de densité d'états. . .	11
I.3.3 Les différents types de semi-conducteurs	12
Références bibliographiques	13
II Notions théoriques et méthodes de calcul	16
II.1 L'équation de Schrödinger d'un solide	16
II.2 Les approximations fondamentales	18
II.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer	18

II.2.2	L'approximation de Hartree-Fock	19
II.3	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	21
II.3.1	Théorèmes de Hohenberg-Kohn	21
II.3.2	Approche de Kohn et Sham (KS)	22
II.4	Fonctionnelle d'échange et de corrélation	24
II.4.1	Approximation de la densité locale (LDA)	24
II.4.2	Approximation du gradient généralisé (GGA)	25
II.4.2.1	Approximation GGA-PBE	26
II.4.2.2	Approche correctif : Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ	26
II.5	La Méthode FP-LAPW (Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave)	27
II.5.1	La méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves ou APW)	27
II.5.2	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	29
II.5.3	Le concept de la méthode FP-LAPW	30
II.6	Code de calcul	30
II.6.1	Construction de code WIEN2K	30
	Références bibliographiques	33
III	Résultats et discussions	37
III.1	Etude du composé binaire $ZnTe$	38
III.1.1	Détails de calcul:	38
III.1.2	Tests de convergence	39
III.1.3	Propriétés structurales	41
III.1.4	Propriétés électroniques	43
III.1.4.1	Structures des bandes	43
III.1.4.2	Densités d'états électroniques (DOS)	44
III.2	Etude du composé ternaire $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$	48
III.2.1	Détails de calcul	48
III.2.2	Propriétés structurales	49
III.2.3	Propriétés électroniques	50
III.2.3.1	Structures des bandes d'énergie	50
III.2.3.2	Densités d'états électroniques (DOS)	53

III.2.4 Propriétés magnétiques	55
III.3 L'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques et magné- tiques de $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$	56
III.3.1 L'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés structurales.	57
III.3.2 L'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques.	58
III.3.3 L'effet de pression hydrostatique sur les moments magnétiques.	65
Références bibliographiques	65
Conclusion générale	70

LISTE DES TABLEAUX

I.1	Les pressions de transition (GPa) de ZnTe [11]	8
I.2	Les lignes et les points de haute symétrie de la première zone de Brillouin de la structure zinc blende.	10
III.1	Paramètre du réseau a , module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 pour le composé binaire $ZnTe$ par l'approximation $GGA - PBE$ à l'équilibre.	42
III.2	Les gaps énergétiques E_g de $ZnTe$ en utilisant les approximations PBE-GGA et TB-mBJ	44
III.3	Paramètre de réseau a , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 pour le composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ à l'équilibre.	50
III.4	Les valeurs calculées des gaps énergétiques E_g pour le composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$	52
III.5	Le moment magnétique total M^{TOT} , les moments magnétiques atomiques m^V , m^{Zn} , m^{Te} des éléments V, Zn, Te du composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$	55
III.6	La variation du paramètre du réseau a , le volume V pour le composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ sous les pressions $[0, 290 - 11, 317]$ GPa.	57
III.7	Les variation des gaps énergétiques en fonction de la pression en utilisant l'approximation TB-mBJ	61
III.8	La variation des moments magnétiques atomiques m^{Te} , m^{Zn} , m^V et le moment magnétique total M^{tot} du $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ sous les pressions $[0, 290 - 11, 317]$ GPa.	65

TABLE DES FIGURES

I.1	la structure zinc-blende [1]	7
I.2	Représentation des lignes et des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin de la structure zinc blende.	10
I.3	les trois types de semi-conducteurs d'après H. Ohno [19].	13
II.1	Organigramme du cycle auto-cohérente destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham[14].	23
II.2	Organigramme des programmes du code Wien2k.	33
III.1	La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k dans la première zone de Brillouin irréductible pour $ZnTe$	40
III.2	La variation de l'énergie total en fonction de RK_{max} pour le $ZnTe$	40
III.3	La variation de l'énergie totale en fonction du volume par l'approximation GGA-PBE dans la phase zinc blende pour le composé binaire $ZnTe$	42
III.4	La structure de bande du composé $ZnTe$ en utilisant les approximations : (a) PBE-GGA et (b) TB-mBJ	43
III.5	La densité d'états totale dans la structure ZB de ZnTe en utilisant l'approximation : (a) GGA- PBE et (b) TB-mBJ	45
III.6	La densité d'états partielle de Zn en utilisant l'approximation : (a) GGA- PBE et (b) TB-mBJ	45
III.7	La densité d'états partielle de Te en utilisant l'approximation : (a) GGA- PBE et (b) TB-mBJ	46

III.8	La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau du composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$	49
III.9	La structure de bande de composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ en utilisant l'approximation PBE-GGA	51
III.10	La structure de bande de composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ en utilisant l'approximation TB-mBJ	51
III.11	Les densités d'états totales et partielles obtenues pour le composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ par l'approximation (a) PBE-GGA et (b) TB-mBJ	54
III.12	La variation de paramètre de maille a en fonction de la pression	58
III.13	La structure de bande du composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ en utilisant l'approximation TB-mBJ sous pression= 0.725 GPa	59
III.14	La structure de bande du composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ en utilisant l'approximation TB-mBJ sous pression= 3.298 GPa	60
III.15	La structure de bande du composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ en utilisant l'approximation TB-mBJ sous pression= 6.712 GPa	60
III.16	Les variation des gaps énergétiques en fonction de la pression en utilisant l'approximation TB-mBJ	61
III.17	Les densités d'états totales et partielles obtenues pour le composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ par l'approximation TB-MBJ sous la pression $P=0.725$ GPa(en haut) et $P=3.298$ GPa (en bas)	63
III.18	Les densités d'états totales et partielles obtenues pour le composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ par l'approximation TB-MBJ sous la pression $P=6.712$ GPa	64
III.19	La variation de moment magnétique total en fonction de la pression	66
III.20	La variation de moment magnétique de l'atome V en fonction de la pression	66

INTRODUCTION

Le développement de notre société moderne est le résultat de l'émergence de nombreuses applications technologiques en électronique, stockage de données, communications, capteurs et transducteurs, qui nécessite l'utilisation de matériaux aux propriétés spécifiques qui par leur propre comportement pourront jouer un rôle actif au sein des appareils et garantir une certaine fonction.

L'existence de nombreux appareils en plus du développement fréquent de leurs performances (vitesse, sensibilité, réduction de volume) dépend de manière critique de la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés uniques. Ces informations sont fournies par le domaine de la physique des matériaux.

La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui des semi-conducteurs à base des éléments des groupes II et VI, qui ont un intérêt croissant dû à leur application en optiques, tels que les écrans visuels, les mémoires optiques haute densité, les conducteurs transparents, les dispositifs laser à semi-conducteurs, les photo détecteurs, les cellules solaires, etc.[1]

Le tellure de zinc (ZnTe) qui a une bande interdite directe de 2,24 eV à température ambiante [2] et ses alliages ternaires sont utiles non seulement pour les diodes électroluminescentes [3] mais aussi pour une grande variété d'applications, telles que les dispositifs électroluminescents, l'électro-détecteurs de champ optique, guides d'ondes, cellules solaires et modulateurs [4, 5, 6].

Dopé de certains cations spéciaux, les propriétés électroniques, magnétiques et optiques d'un composé peuvent être modifiées. Quelques éléments de métal de transition (TM), par exemple le Manganèse (Mn), le Fer (Fe) et le Nickel (Ni) [7, 8, 9] ont été dopés en $ZnTe$ pour fabriquer les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs) [10]. Le magnétisme et la structure électronique du $ZnTe$ dopé au Chrome (Cr), Manganèse (Mn) et Vanadium (V) ont été étudiés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité [11, 12]. Mahmood [13] a étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages $Zn_{0.75}M_{0.25}Te$ (M = Fer (Fe), Cobalt (Co) ou Nickel (Ni)) par la théorie de la fonctionnelle de la densité et les résultats montrent que la phase ferromagnétique est stable. Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages $Zn_{0.875}Cu_{0.125}Te$ [14] et $Zn_{1-x}V_xTe$ ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ ou 1.00) [15] ont été étudiées par les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Dans une autre étude, Sato [16] a démontré que des DMS à base de (ZnS), (ZnSe) et (ZnTe) dopés avec Vanadium (V) ou Chrome (Cr) sont des candidats pour les DMS ferromagnétiques à température de curie élevée, ils sont recommandés pour une utilisation dans le domaine de "Spintronic".

Comme ces matériaux sont destinés à des applications technologiques où ils seront soumis à des facteurs extérieurs tel que le champ magnétique B, la température T, la pression P... etc. Nous avons projeté à d'étudier l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques de composé $Zn_{1-x}V_xTe$ avec $x = 0, 25$.

Afin de calculer les propriétés physiques des matériaux, plusieurs méthodes ont été développées, notamment la méthode ab-initio, qui est un outil très puissant pour la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux, sous différentes conditions où les expériences sont très coûteuses ou même irréalisables et ont donné des résultats aussi plus fiables que ceux des mesures expérimentales.

Ce mémoire comprend trois chapitres avec une introduction et une conclusion générale.

Le premier chapitre est consacré à un rappel des généralités sur les semi-conducteurs II-VI.

Le deuxième chapitre présente un rappel sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les approximations utilisées pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation, le principe de la méthode utilisée FP-LAPW et le code WIEN2k.

Le troisième chapitre contient les résultats obtenus et leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux expérimentaux disponibles en littérature.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvag, B.G. Svensson, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 155104.
- [2] P. Kashyap, M. Jain, H.K. Sehgal, *Infrared Phys.* 30 (1990) 285.
- [3] K. Sato, M. Hanafusa, A. Noda, A. Arakawa, M. Uchida, T. Asahi, O. Oda, *J. Cryst. Growth* 214/215 (2000) 1080.
- [4] I.K. Sou, K.S. Wong, Z.Y. Yang, H. Wang, G.K.L. Wong, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 1915.
- [5] B.L. Crowder, F.F. Morehead, P.R. Wagner, *Appl. Phys. Lett.* 8 (1966) 148.
- [6] Q. Wu, M. Litz, X.C. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 2924.
- [7] J. Eilers, E. Groeneveld, C.D.M. Donegá, A. Meijerink, *J. Phys. Chem. Lett.* 3(2012) 1663.
- [8] T. Baron, K. Saminadayar, N. Magnea, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 1354.
- [9] D. Soundarajan, D. Mangalaraj, D. Nataraj, L. Dorosinskii, K.H. Kim, *Mater. Lett.* 87 (2012) 113.
- [10] J.K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) R29.
- [11] S. Amari, S. Meçabih, B. Abbar, B. Bouhafs, *Comp. Mater. Sci.* 50 (2011) 2785.
- [12] M. Guo, G. Y. GAO, Y. X. Hu, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 122.

- [13] Q. Mahmood, A. Javed, G. Murtaza and S. M. Alay-e-Abbas. *Mater. Chem. Phys.* 162, (2015) 831.
- [14] Q.F. Li, G. Hu, Q. She, J. Yao, W.J. Feng, *J. Mol. Model.* 19 (2013) 3805.
- [15] M.E.A. Monir, H. Baltache, R. Khenata, G. Murtaza, S. Azam, A. Bouhemadou, Y. Al-Douri, S.B. Omran, R. Ali, *J. Magn. Magn. Mater.* 378 (2015) 41.
- [16] K Sato and H Katayama-Yoshida, *Semicond. Sci. Technol.* 17 (2002) 367–376

I.1 Introduction

Les semi-conducteurs binaires II–VI généralement connus sous le nom de chalcogénures alcalinoterreux, ont suscité un intérêt considérable du point de vue expérimental et théorique, ceci est dû à leurs applications technologiques potentielles dans le domaine optique.

Dans ce chapitre, nous présentons les caractéristiques des semi-conducteurs du groupe binaire II–VI d’une manière générale.

I.2 Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique, intermédiaire entre celles des conducteurs et des isolants varie dans une grande proportion sous l’effet de la température, l’éclairement et la présence d’impuretés (dopage, défauts du réseau).

Les semi-conducteurs sont principalement les éléments de la colonne IV du tableau de classification des éléments (Si, Ge) mais aussi des composés III-V (GaAs, GaN ...) ou II-VI (ZnS, ZnTe, CdTe ...).

I.3 Les semi-conducteurs II-VI

Les semi-conducteurs II-VI sont des composés formés par les éléments des groupes II et VI. Parmi eux les composés binaires à base de zinc [(ZnS), (ZnSe), (ZnTe)], à base de Cadmium

[(CdSe), (CdS), (CdTe)] et à base de mercure [(HgS), (HgTe)] ainsi que les composés ternaires [(CdZnTe), (HgCdTe), (HgZnTe), (HgZnSe)].

I.3.1 Propriétés structurales des semi-conducteurs II-VI

I.3.1.1 La structure cristalline

Les composés II-VI se cristallisent soit dans la structure cubique zinc-blende (B3) ou bien dans la structure wurtzite (B4).

Le (ZnTe) se cristallise généralement dans la phase B3 (zinc blende) dans les conditions ambiants.

I.3.1.2 la structure zinc-blende

La structure zinc-blende a le groupe ponctuel de symétrie $F\bar{4}3m$ (notation internationale d'Herman-Mauguin) de numéro 216.

Dans cette structure les atomes de zinc et les atomes de tellure forment deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la grande diagonale du cube (figure I.1). Les positions des atomes sont :

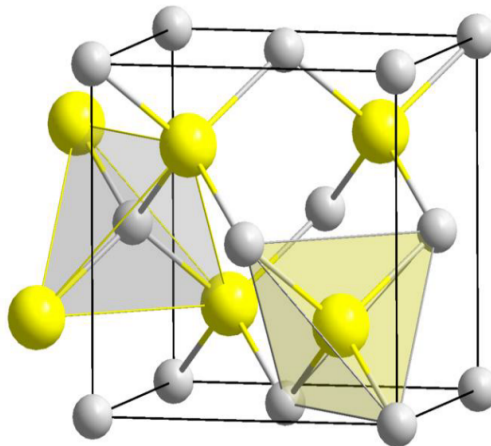


Figure I.1 – la structure zinc-blende [1]

Les atomes du type II (Zn) $(0, 0, 0); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0); (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}); (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Les atomes du type VI (Te): $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}); (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}); (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}); (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$

Chaque atome d'un élément donné est entouré dans un environnement tétraédrique par quatre atomes de l'espèce opposé.

Cette structure est caractérisée par un taux de compacité maximale de l'ordre de (34%) d'où la possibilité d'insertion d'atomes légers.

I.3.1.3 Transitions de phase structurale sous l'effet de la pression.

De nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont été menés dans le but de déterminer les propriétés structurales et électroniques de la famille des chalcogénures de Zinc ZnX (X = S, Se et Te) par différentes méthodes de calcul dans des conditions normales et sous l'influence de contraintes externes (généralement la pression).

Dans le cas des conditions normales, les chalcogénures de zinc se cristallisent dans la structure zinc blende, mais à haute pression les transitions de phase induites ne sont pas les mêmes.

Le composé ZnTe se transforme à la phase du cinabre à 9.5 GPa [2]. D'autres résultats des études expérimental, et théoriques ont confirmé l'existence de trois phases de transitions du ZnTe [3, 4, 5] (zinc blende → cinnabar → Cmcm) et la présence d'une structure rocksalt après Cmcm reste incertaine.

Les pressions de transition P_T (GPa) de ZnTe et leurs phases correspondantes sont résumées dans le tableau (I.1) suivant:

Tableau I.1 – Les pressions de transition (GPa) de ZnTe [11]

La phase de transition	La pression de transition (G Pa)	
	Expérimental	Théorique
B3 → B9	9.0 [4]	8.06 [2]
	9.4 [5]	5.9 [8]
	8.5 [6]	11.9 [9]
	8.9 [7]	
	9.3 [10]	
B9 → B33	12 [4]	10.24 [2]
	11.9 [5]	11.1 [8]
	13 [6]	13.9 [9]
	11.5 [7]	
	11.0 [10]	

B3 : la structure zinc blende.

B9 : la structure cinabre.

B33 : la structure orthorhombique à symétrie Cmcm.

I.3.1.4 Les liaisons chimiques dans les semi-conducteurs II-VI

L'élément du groupe II fournit 2 électrons de valence (provenant d'une orbitale s) et l'élément du groupe VI en fournit 6 électrons (2 d'une orbitale s et 4 d'une orbitale p) ce qui fait 8 électrons pour chaque couple d'éléments comme pour tous les semi-conducteurs (IV-IV, III-V, II-VI).

Les orbitales atomiques vont alors s'hybrider pour former des liaisons interatomiques de type sp^3 où chaque anion (élément VI) se trouve dans un environnement tétraédrique de cation (élément II) et réciproquement.

Ces liaisons à un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente [12], car les éléments du groupe VI sont plus électronégatifs que les éléments du groupe II.

I.3.2 Propriétés électroniques des semi-conducteurs II-VI.

I.3.2.1 La première zone de Brillouin de la structure zinc blende.

La notion de la zone de Brillouin est nécessaire pour décrire les propriétés vibrationnelles ou électroniques d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle essentiel [13].

La première zone de Brillouin est définie de manière unique comme la maille primitive dans l'espace réciproque. Elle est définie par la même méthode que la maille de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais, et s'identifie à celle-ci dans l'espace réciproque [14].

Pour la structure de type zinc blende, la première zone de Brillouin a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (figure I.2), et elle présente un centre de symétrie à l'origine notée Γ , et les axes ou bien les lignes de haute symétrie sont $:\Delta; \Sigma ;\Lambda$.

Les points de croisement de chacun de ces axes avec les frontières la première zone de Brillouin sont les points de haute symétrie et ils jouent un rôle majeur dans la théorie de structure de bande [15] et sont résumées dans le tableau (I.2).

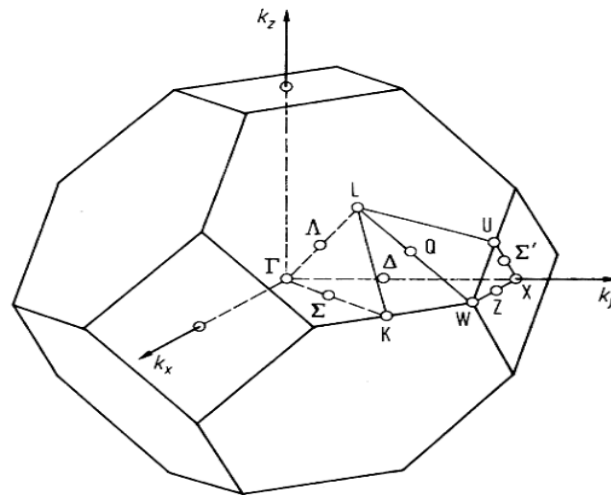


Figure I.2 – Représentation des lignes et des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin de la structure zinc blende.

Tableau I.2 – Les lignes et les points de haute symétrie de la première zone de Brillouin de la structure zinc blende.

	Les significations	Les coordonnées
Les points de haute symétrie		
Γ	Ce point est le centre de la première zone de Brillouin	$k_{\Gamma} = (0,0,0)$
K	C'est le milieu d'une arête joignant deux faces hexagonales	
X	ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x , k_y ou k_z avec l'une des faces carrées.	$k_x = \frac{2\pi}{a} (\pm 1, 0, 0)$ $k_y = \frac{2\pi}{a} (0, \pm 1, 0)$ $k_z = \frac{2\pi}{a} (0, 0, \pm 1)$
L	ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre	$k_L = \frac{2\pi}{a} (1, 1, 1)$
W	ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées	$k_W = \frac{2\pi}{a} \left(0, \frac{1}{2}, 1\right)$
Z	ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre	$k_Z = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{2}, 1\right)$
Les lignes de haute symétrie		
Δ	cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$.	Elle relie le centre Γ au point X.
Σ	c'est un point appartenant au plan de symétrie	$k_x = k_y$ ou $k_y = k_z$ ou $k_x = k_z$
Λ	cette ligne est la direction $\langle 100 \rangle$.	Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

I.3.2.2 Diagrammes de structure de bandes et de densité d'états.

A. Structures de bandes

La structure de bande des solides estime les valeurs des énergies propres associées aux bandes de conduction et de valence le long des directions dans la région de Brillouin de la structure cristalline.

La plus importante raison pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie) : la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et la bande de conduction inférieure à travers laquelle nous définissons les utilisations du matériau étudié.

B. Structure de bande des composés II-VI.

Les matériaux binaires II-VI sont des semi-conducteurs à bande interdite directe : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au centre de la zone de Brillouin. La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Les semi-conducteurs II-VI ont une bande de conduction (BC) composée principalement des états s de l'atome de la colonne II et une bande de valence (BV) qui est due à l'orbitale p de l'atome de la colonne VI [16].

C. Densité d'états

La densité d'états électronique est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes de valence et conduction [17]. Pour mieux comprendre la structure de bande, il est intéressant de déterminer les spectres des densités d'états totales et partielles afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables de la liaison [1].

Les semi-conducteurs II-VI ont un gap direct suffisamment élevé. Cette propriété leur confère un intérêt particulier pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche UV et visible du spectre de la lumière en général.

I.3.3 Les différents types de semi-conducteurs

Parmi les semi-conducteurs on distingue deux grandes catégories : les semi-conducteurs intrinsèques et les semi-conducteurs extrinsèques.

Un semi-conducteur intrinsèque

est un matériau pur non dopé et la structure ne présente aucune lacune, ce type de semi-conducteur, les porteurs de charges ne peuvent être fournis que par les atomes du réseau.

Un semi-conducteur extrinsèque

est obtenu grâce à l'introduction d'impuretés, par dopage n ou p, ce qui augmente considérablement la conductivité des semi-conducteurs intrinsèques.

Les éléments chimiques choisis comme dopant présentent une valence différente de celle du semi-conducteur. Ils se positionnent dans son réseau en site substitutionnel, c'est-à-dire en remplacement de certains atomes. Si, après le dopage, la concentration en électrons est supérieure à celle des trous, on qualifiera le semi-conducteur de type n. Dans le cas contraire, on parlera de semi-conducteur de type p.

On peut définir trois types de semi-conducteur grâce à ses propriétés magnétiques [1] :

(A) **un semi-conducteur magnétique**, dans lequel un réseau périodique d'éléments magnétiques est présent.

(B) **un semi-conducteur magnétique dilué**, La définition donnée, par Furdyna [18], aux semi-conducteurs magnétiques dilués est qu'ils sont des alliages semi-conducteurs dans lesquels, une partie de la maille est remplacée par des atomes magnétiques en substitution. En effet, les semi-conducteurs magnétiques dilués DMSs (DMSs : Diluted Magnetic Semiconductors) sont des matériaux de type II-VI, IV-VI, III-V ou IV, distingués par leur matrice semi-conductrice hôte où une fraction x des cations (quelques %) est substituée aléatoirement par des ions magnétiques à couche 3d (Co, Fe, V, Mn ...) et 4f (Gd, Eu, Er..) partiellement remplies figure I.3(B).

(C) un semi-conducteur non magnétique, qui ne contient pas d'ions magnétiques.

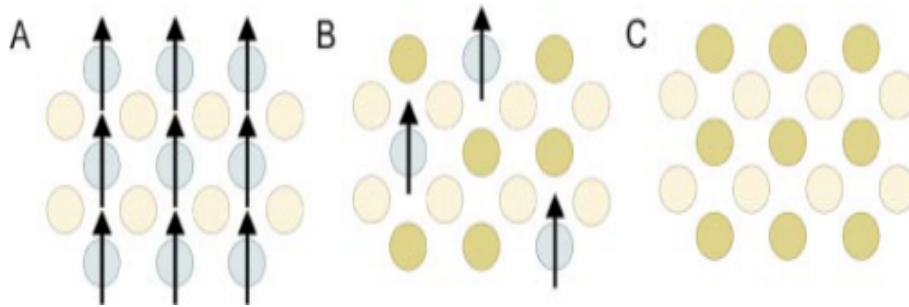


Figure I.3 – les trois types de semi-conducteurs d'après H. Ohno [19].

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Mémoire de Master "L'effet de la pression sur quelques propriétés physiques des semi-conducteurs à base de Zn ", universite Mohamed Boudiaf –M'sila , Zorrig Amina,2017
- [2] G.D. Lee, J. Ihm, Phys. Rev. B 53 (1996) R7622.
- [3] J. Camacho, K. Parlinski, A. Cantarero, K. Syassen, Phys. Rev. B 70 (2004) 033205.
- [4] S. Endo, A. Yoneda, M. Ichikawa, S. Tonaka, S.I. Kawabe, J. Phys. Soc. Jpn. 51 (1982) 138.
- [5] K. Strossner, S. Ves, C.K. Kim, M. Cardona, Solid State Commun. 61 (1987) 275
- [6] A. Ohtani, M. Motobayashi, A. Onodera, Phys. Lett. A 75A (1980) 435.
- [7] R.J. Nelmes, M.I. McMahon, N.G. Wright, D.R. Allan, Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 1805.
- [8] M. Cote, O. Zakharov, A. Rubio, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 55 (1997) 13025.
- [9] R. Franco, P. Mori-Sanchez, J.M. Recio, R. Pandey, Phys. Rev. B 68 (2003) 195208..
- [10] K. Strössner, S. Ves, W. Honle, W. Gebhardt, M. Cardona, in: O. Engstrom (Ed.), Proceedings of the 18th International Conference on the Physics of Semiconductors, Stockholm, 1986, World Scientific Singapore, 1987, p. 1717.
- [11] C. Soykan, S. Özdemir Kart, Structural, mechanical and electronic properties of ZnTe polymorphs under pressure, Journal of Alloys and Compounds (2012) 148.
- [12] A. Arnoult, Thèse de doctorat université Joseph Fourier, Grenoble I (1998).

- [13] Réseaux cristallins dans l'espace réel et réciproque, Disponible au format du fichier sur Internet: <https://lms.epfl.ch/wp-content/uploads/2018/08/Appendice-A.pdf>, (02 mars 2019).
- [14] Ashcroft, N.W., et Mermin, N. D., Physique des solides, EDP, France, (2002).
- [15] J. M. Drolot, J. P. Bailon, J. Masounave, des matériaux, édition de l'école polytechnique de Montréal (2000).
- [16] X. Brokmann, « Propriétés de fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels », Thèse de Doctorat, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, (2004).
- [17] Z. Nourbakhsh, Journal of Alloys and Compounds 505 (2010) 698.
- [18] J.K. Furdyna, J. App. Phys. 64 (4) (1988) R29.
- [19] H. Ohno, Science 281 (1998) 951

Introduction

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques de la matière est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide depuis le développement de la mécanique quantique.

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile. Pour cette raison plusieurs approximations ont été proposées pour résoudre ce problème.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), C'est une méthode fait partie des méthodes ab-initio qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques et chimiques des matériaux qui permet la conversion de l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons à une autre équation pour un électron étudié dans un champ effectif et par application de diverses approximations. L'avantage de cette méthode est qu'on peut utiliser sans connaissance préalable des grandeurs expérimentales.

II.1 L'équation de Schrödinger d'un solide

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la mécanique quantique. Elle décrit au cours du temps t l'évolution du système de N corps. Le traitement de ce "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger

suivante Les approximations de simplifications. Elle s'écrit sous sa forme générale [1]:

$$\hat{H}_{tot}\Psi\left(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_j\},t\right)=i\frac{\partial\Psi\left(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_j\},t\right)}{\partial t} \quad (\text{II.1})$$

Dans laquelle :

- \hat{H}_{tot} représente l'opérateur Hamiltonien total à plusieurs corps.
- $\Psi\left(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_j\},t\right)$ est une fonction de toutes les coordonnées des électrons , des noyaux et du temps.
- $\left(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_j\}\right)$ représentent les coordonnées électroniques et nucléaires, respectivement.

Pour simplifier, la dépendance en spin a été omise dans l'expression de la fonction d'onde. Cependant, il convient de noter que la fonction d'onde reste dépendante des degrés de liberté de spin électronique.

Dans le cas stationnaire l'équation (II.1) devient :

$$\hat{H}_{tot}\Psi\left(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_j\}\right)=E\Psi\left(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_j\}\right) \quad (\text{II.2})$$

- E l'énergie de l'état fondamental du cristal, décrite par la fonction d'onde $\Psi\left(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_j\}\right)$ du cristal.
- \hat{H}_{tot} L'hamiltonien total correspondant à ce système (M noyaux +N électrons) est exprimé sous sa forme exacte suivante [2]:

$$\hat{H}_{tot}=\hat{T}_e+\hat{T}_n+\hat{V}_{e-e}+\hat{V}_{n-n}+\hat{V}_{n-e} \quad (\text{II.3})$$

Dans laquelle les termes \hat{T}_e , \hat{T}_n , \hat{V}_{e-e} , \hat{V}_{n-n} et \hat{V}_{n-e} correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I:

\hat{T}_e est l'énergie cinétique des N électrons de masse m_e .

$$\hat{T}_e=-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i\nabla_{\vec{r}_i}^2$$

\hat{T}_n : est l'énergie cinétique des M noyaux de masse M_n .

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_i \nabla_{\vec{R}_i}^2$$

\hat{V}_{e-e} : est interaction coulombienne répulsive électron-électron

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

\hat{V}_{n-n} : est interaction coulombienne répulsive noyau-noyau

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$

\hat{V}_{n-e} : est interaction coulombienne attractive noyau-électron

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}$$

Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas, l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. Pour cela, il faut faire des approximations de simplifications.

II.2 Les approximations fondamentales

II.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [3] basée sur l'idée que les noyaux sont plus lourds que les électrons donc plus lents par conséquent, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle

($\hat{T}_n = 0$) et l'énergie coulombienne (\hat{V}_{n-n}) due à la répulsion entre noyaux devient une constante [3]

On peut alors réécrire l'Hamiltonien total sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{V}_{n-n} \tag{II.4}$$

Nous passons du problème de la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons + M noyaux, à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur \hat{H}_{ext} dépend \hat{V}_{n-n})

Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [5]

Le Hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.5})$$

- \hat{T}_e est l'énergie cinétique des électrons
- \hat{V}_{n-e} est l'interaction coulombienne attractive noyau-électron
- \hat{V}_{e-e} est l'interaction coulombienne répulsive électron-électron

Nous devons maintenant résoudre l'équation de Schrödinger pour \hat{H}_e de sorte à déterminer E_e l'énergie et $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\})$ la fonction d'onde propres au système :

$$\hat{H}_e \Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = E_e \Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad (\text{II.6})$$

Malgré, les simplifications faites dans l'approximation de Born-Oppenheimer, la résolution de cette équation admet des solutions exactes pour les systèmes mono électroniques (les Hydrogénites : $H, H^+, Li^{+2} \dots$)

Mais, l'équation de Schrödinger électronique reste insoluble analytiquement pour les systèmes poly électroniques (molécules, nanoparticules, solides, etc.). Il est nécessaire d'introduire quelques approximations supplémentaires pour l'Hamiltonien et la fonction d'onde pour tenter de résoudre l'équation de Schrödinger « électronique ».

II.2.2 L'approximation de Hartree-Fock

En 1927, Hartree [6] propose une méthode basée sur l'hypothèse d'électrons libres, permettant de calculer des fonctions d'ondes poly électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes mono électroniques [7].

A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit des fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2)\dots\Psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II.7})$$

En 1930, Fock[8] a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

La méthode de Hartree-Fock permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à n électrons et N noyaux dans laquelle la fonction d'onde polyélectronique ($\psi_{HF} = \Phi$) est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin-orbitales orthonormées mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à la permutation de deux électrons.

$$\Phi(X_1, X_2) = -\Phi(X_2, X_1) \quad (\text{II.8})$$

$$\Phi(X_1, X_2, \dots, X_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(X_2) & \dots & \varphi_1(X_N) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(X_2) & \dots & \varphi_2(X_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_N(X_1) & \varphi_N(X_2) & \dots & \varphi_N(X_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.9})$$

$\Phi(X_1, X_2, \dots, X_N)$ la fonction de Hartree-Fock.

$\varphi_I(X)$ les spin-orbitales orthogonales.

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ le facteur de normalisation.

La substitution dans l'équation de Schrödinger donne l'équation de Hartree-Fock. L'équation se résout de manière auto-cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde, cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, mais dans le cas des systèmes étendus comme le solide ça reste difficile

II.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [9] et Fermi [10]. L'idée est de considérer l'énergie de l'état fondamentale comme une fonctionnelle de sa densité électronique $E[\rho]$ [11]. Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité a été mis en évidence par Hohenberg, Kohn et Sham [12, 13]

La densité électronique

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est une quantité positive, elle représente la probabilité de présence d'un électron dans un volume R^3 . Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons demeurent le plus souvent.

$$\rho(\vec{r}) \geq 0, \rho(r \rightarrow \infty) = 0, \int_{R^3} \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (\text{II.10})$$

II.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur les deux théorèmes d'Hohenberg et Kohn [14] ou toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système sont des fonctions de la seule densité électronique. Ces théorèmes sont les suivants :

Théorème 1 *L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité de particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel extérieur donné. En conséquence, la densité électronique permet de déterminer de façon unique l'hamiltonien du système et de calculer les différentes propriétés du matériau étudié.*

$$E = [\rho(\vec{r})]$$

Théorème 2 *La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.*

$$E = [\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{e-n}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (\text{II.11})$$

Où $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg -kohn existant pour tout type de système et exprimée par :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + v[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.12})$$

$T[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique ; $v[\rho(\vec{r})]$ est l'interaction électron-électron.

La connaissance de cette fonctionnelle permet alors de calculer la densité électronique et l'énergie totale du système ainsi que ses propriétés à l'état fondamental. Malheureusement, l'inexistence d'expression analytique de cette fonctionnelle limite considérablement l'exploitation de cette approche, d'où la nécessité de faire appel à d'autres approximations.

II.3.2 Approche de Kohn et Sham (KS)

La théorie de Kohn-Sham proposée en 1965 [15] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de particules en interaction par un système fictif de N électrons indépendants, l'ensemble d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif. Cette approche assure que la densité électronique à l'état fondamental du système fictif est la même que celle du vrai système d'électron en interaction.

La fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.13})$$

Avec:

$T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction.

$V_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree.

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ qui fait intervenir l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

À ce stade, Kohn et Sham fournissent donc trois équations :

La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons.

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + V_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.14})$$

Avec le potentiel de Hartree :

$$V_{Hartree}[\rho(\vec{r})] = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{II.15})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation dépend de la densité électronique, la densité électronique est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui elles-mêmes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité, il est donné alors par:

$$V_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.16})$$

La deuxième équation utilise ce potentiel effectif $V_{eff}[\rho(\vec{r})]$ dans les n équations de Schrödinger pour obtenir les $\Phi_i(\vec{r})$:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.17})$$

La troisième équation donne l'expression de la densité électronique à partir des n fonctions d'onde $\Phi_i(\vec{r})$ obtenues :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.18})$$

La résolution de ces équations se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (II.1)

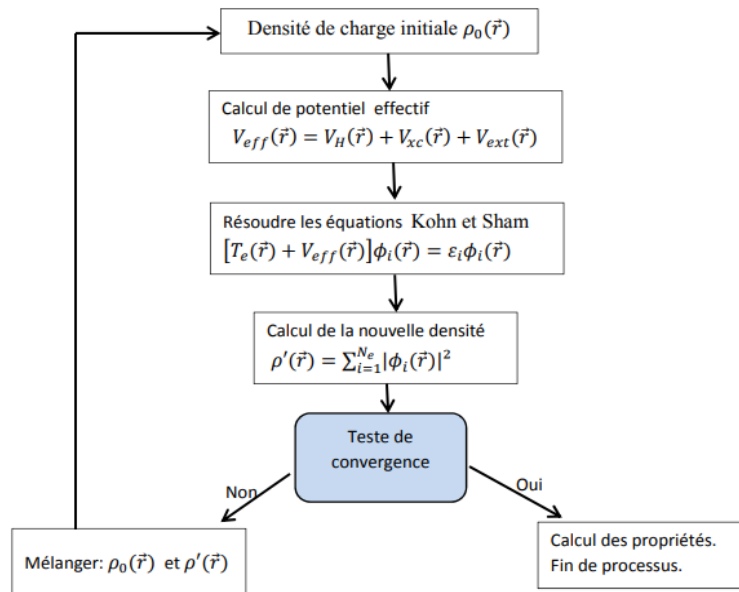


Figure II.1 – Organigramme du cycle auto-cohérent destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham[14].

Si la densité électronique est donnée, la méthode Kohn-Sham peut être utilisée pour calculer toutes les propriétés du système. Cela est dû au modèle d'électrons indépendants. Cependant, la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} est encore inconnue et ne peut pas être exprimée de manière précise. Par conséquent, il est donc nécessaire d'avoir recours à des approximations pour évaluer ce terme.

II.4 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

L'un des problèmes les plus connus rencontrés par la méthode DFT est que le potentiel d'échange-corrélation reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation.

Diverses approximations de cette énergie sont disponibles. Nous présentons par la suite : l'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) et l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) de plus l'approximation Becke et Johnson modifié (mBJ).

II.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Kohn et Sham ont souligné dans leur article original [15] que les solides peuvent être considérés comme très proches du gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA).

Les effets d'échange-corrélation sont exprimés sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}. = \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})]] d\vec{r}. \quad (\text{II.19})$$

Où:

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité $n(\vec{r})$, $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ est la partie échange calculée via la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [16]. $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ est la partie corrélation estimée à partir du calcul Monte Carlo quantique par David M. Ceperly et Berni J. Alder (CA) [17]

Le potentiel d'échange et de corrélation proposé dans l'approche LDA est exprimé par :

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.20})$$

Compte tenu de la polarisation des spins des matériaux, cette approximation peut être étendue pour traiter des matériaux magnétiques (appelés LSDA ou S pour *electron spin*). Pour cette raison, la densité électronique est divisée en deux parties: l'une pour le spin électronique majoritaire et l'autre pour le spin électronique minoritaire.

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \quad (\text{II.21})$$

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (\text{II.22})$$

Où les flèches $\uparrow\downarrow$ indiquent la direction du spin.

L'approximation LDA a fait ses preuves, notamment dans le traitement de systèmes homogènes. Cependant, le système réel n'est pas homogène, c'est-à-dire que la densité électronique change dans l'espace, donc d'autres approximations de ce changement doivent être considérées.

II.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Les systèmes atomiques ou moléculaires sont généralement très différents d'un gaz d'électrons homogène et de manière plus générale on peut admettre que tous les systèmes réels sont inhomogènes ce qui signifie que la densité électronique possède une variation spatiale. Le concept de GGA est d'exprimer la fonctionnelle de corrélation d'échange de fonction en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$.

L'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme suit:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (\text{II.23})$$

Où:

$f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ est une fonction de la densité locale et de son gradient. Plusieurs paramétrisations, sous forme analytique, sont faites pour cette fonction parmi lesquelles on trouve celles Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE) [18].

L'approximation GGA est connue pour de meilleurs résultats que LDA. Il a fait ses preuves en particulier pour les systèmes magnétiques qui décrivent plus précisément les fortes variations de densité électronique.

II.4.2.1 Approximation GGA-PBE

L'approximation du gradient généralisée proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [18] fournit une réponse linéaire correcte du gaz d'électrons uniforme, mais sa performance numérique reste insuffisante et conduit à des erreurs dans la prédiction des données thermochimiques des systèmes moléculaires ainsi que les énergies atomiques [19].

II.4.2.2 Approche correctif : Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Dans la plupart des cas, les approximations LDA et GGA sous-estiment la valeur de l'énergie de gap comparée à celle trouvée expérimentalement. Cette sous-estimation peut aller jusqu'à 50%. Afin d'améliorer ces résultats, des approches sont proposées parmi celle-ci une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [20], a été publiée par Tran et Blaha [21]. Il s'agit du potentiel mBJ (mBJ : modified Becke Johnson Potentiel) dit aussi le potentiel TB (TB : Tran-Blaha).

Le potentiel BJ modifié a été implémenté de manière cohérente ou auto-cohérente dans le code ab-initio Wien2K. Ce dernier est basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale et de l'orbitale (FP-(L)APW+lo) pour résoudre les équations Kohn-Sham pour les systèmes périodiques.

La forme de potentiel mbj est la suivante:

$$V_{x,\sigma}^{mBJ} = cV_{x,\sigma}^{BR} + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (\text{II.24})$$

D' où :

L'indice σ est la notion de spin.

$\rho(\vec{r})$ la densité électronique.

$$V_{x,\sigma}^{mBJ} = cV_{x,\sigma}^{BR} + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (\text{II.25})$$

D' où :

L'indice σ est la notion de spin.

$\rho(\vec{r})$ la densité électronique.

$V_{x,\sigma}^{BR}$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [22].

$$V_{x,\sigma}^{BR} = -\frac{1}{b_{\sigma}(\vec{r})} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\vec{r}) e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} \right) \quad (\text{II.26})$$

II.5 La Méthode FP-LAPW (Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave)

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises.

La méthode FP-LAPW développée par Andersen est une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW: Augmented Plane Wave) développée par Slater et pour ça avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous allons passer en revue les bases de la méthode APW.

II.5.1 La méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves ou APW)

En 1937 Slater [23] a considéré le cristal comme un ensemble de régions atomiques séparées par des espaces vides (régions interstitielles).

La fonction d'onde des électrons est utilisée suivant différentes bases dans ces deux régions:

- **l'intérieur de la sphère** La fonction d'onde des électrons change rapidement si elle est proche des noyaux atomique. **Une fonction radiale** est utilisée comme solution de l'équation radiale de Schrödinger.

- **la région interstitielle** la fonction d'onde électronique peut être représentée par des **ondes planes** car les électrons sont quasi libres.

Dons Les fonctions de base auront la forme suivante:

Dans les équations ci-dessus,

pour $\vec{r} > R_{mt}$

$$\Phi(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{II.27})$$

pour $\vec{r} < R_{mt}$

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_{l,m} A_{l,m} U_l(\vec{r}) Y_{l,m}(\vec{r}) \quad (\text{II.28})$$

$\Phi_i(\vec{r})$ Représente la fonction d'onde

R_{mt} Représente Le rayon de la sphère « Muffin-Tin ».

Ω le volume de la cellule.

C_G et A_{lm} les coefficients de développement en harmoniques sphériques

Les vecteurs \vec{K} et \vec{G} sont respectivement le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ) et le vecteur de réseau réciproque.

La fonction $U_l(\vec{r})$: une solution de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale.

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right] r U_l(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.29})$$

Dans laquelle $V(\vec{r})$ représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin » et E_l représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Mais Cette orthogonalité disparaît à la limite de la sphère [24] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.30})$$

Pour éviter la discontinuité de la fonction $U_l(\vec{r})$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients d'onde plane C_G intervenant dans les zones interstitielles. Les coefficients sont donc exprimés par l'expression suivante:

$$A_{lm} = \frac{4\pi^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_{mt})} \sum_G C_G J_l \left(\left| \vec{K} + \vec{G} \right| R_{\alpha} \right) Y_{l,m}^* \left(\vec{K} + \vec{G} \right) \quad (\text{II.31})$$

À la surface de la sphère MT La valeur de $U_l(R_{mt})$ peut devenir nulle cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes.

C'est le problème de la méthode APW et pour y remédier, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW comme l'approximation des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).

II.5.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Les adaptations faites par Anderson impliquent la modification de la fonction d'onde $\Phi(\vec{r})$ dans les sphères MT par une combinaison linéaire de fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques $U_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$ par rapport à l'énergie

- Les fonctions $U_l(\vec{r})$ sont définies comme dans la méthode APW .
- La fonction $\dot{U}_l(\vec{r})Y_{lm}$ doit satisfaire la condition suivante :

$$-\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right] r\dot{U}_l(\vec{r}) = rU_l(\vec{r}) \quad (\text{II.32})$$

Avec ces fonctions, le problème de la discontinuité est résolu

Dans le cas non relativiste les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW sont alors données par

Où :

pour $\vec{r} > R_{mt}$

$$\Phi(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} \quad (\text{II.33})$$

pour $\vec{r} < R_{mt}$

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_{l,m} \left[A_{l,m}U_l(\vec{r}) + B_{l,m}\dot{U}_l(\vec{r}) \right] Y_{l,m}(\vec{r}) \quad (\text{II.34})$$

- les coefficients B_{lm} correspondent a la fonction $\dot{U}_l(\vec{r})$ (les coefficients B_{lm} et A_{lm} sont de même)

- Les fonctions (*APWs*)

◇ dans les zones interstitielles sont des ondes planes

◇ A l'intérieur des sphères MT les fonctions (LAPWs) sont mieux adaptées que les fonctions (APWs)

Pour les métaux de transition [25, 26] et les matériaux ayant des orbitales 4f [27, 28] la méthode LAPW ne peut pas obtenir les énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation [29].

Afin de résoudre ce problème, une autre approximation est apparue, suggérée par Singh, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées plus orbitales locales (APW + lo).

II.5.3 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (**F**ull **P**otential **L**inearized **A**ugmented **P**lane **W**aves : **FP-LAPW**)

Le potentiel et la densité de charge développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles.

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante [30]

à l'intérieur de la sphère

$$V(\vec{r}) = \sum_{l,m} V_{l,m}(\vec{r}) Y_{l,m}(\vec{r}) \quad (\text{II.35})$$

à l'extérieur de la sphère

$$V(\vec{r}) = \sum_K V_K e^{iK\vec{r}} \quad (\text{II.36})$$

De même

à l'intérieur de la sphère

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{l,m} \rho_{l,m}(\vec{r}) Y_{l,m}(\vec{r}) \quad (\text{II.37})$$

à l'extérieur de la sphère

$$\rho(\vec{r}) = \sum_K \rho_K e^{iK\vec{r}} \quad (\text{II.38})$$

II.6 Code de calcul

Le code WIEN2k est une implémentation de la méthode FB-LAPW. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [31]. Le code WIEN2k est constitué de plusieurs sous programmes indépendants en langage FORTRAN liés par le C-Shell script.

II.6.1 Construction de code WIEN2K

La procédure de calcul passe par trois étapes [34] :

a. L'initialisation du calcul

Cette étape est pour la préparation du cycle auto-cohérent (**SCF**) :

- a. *Le choix des paramètres structuraux*: cela se fait par la génération du fichier case.struct qui contient le paramètre du réseau, la structure cristalline, les rayons des sphères muffin-tm.
- b. *La vérification de la structure (le programme NN)*: vérifie le non chevauchement des sphères muffin-tin et donne les distances des plus proches voisins.
- c. *Le choix du potentiel d'échange et corrélation* : cela se fait avec *le programme LSTART*
- d. *La vérification et la génération des opérations de la symétrie (le programme SYMMETRY)*
- e. *Génération des points K de la maille Kmesh: (le programme KGEN)*
- f. *Calcul de la densité de charge du cristal: (le programme DSTART).*

b. Le cycle du calcul auto-cohérent (SCF):

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

- *calcule le potentiel total à partir de la densité générée par DSTART.*
(*Le programme LAPWO*)
- *calcule les valeurs et les vecteurs propres.(Le programme LAPW1)*
- *calcule les valeurs et vecteurs propres par la seconde procédure variationnelle en utilisant les fonctions d'onde scalaires relativistes calculées précédemment par LAPW1.*
(*Le programme LAPWSO*)
- *calcul la densité de charge de valence.(Le programme LAPW2)*
- *génère les états de coeur.(Le programme LCORE)*
- *fait le mixage de la densité de charge calculée dans le cycle avec le densité de charge du cycle précédent suivant la procédure de Pratt (le mixage direct) ou Broyden-II [32, 33]*
(*Le programme MIXER*)

Dans le cas des systèmes de spin polarise les programmes LAPW1, LAPW2 et LCORE seront exécutés une fois pour les spins (up), et une autre fois pour les spins (down).

c. Le calcul des propriétés :

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

OPTIMIZE : ce programme aide a trouver le volume d'équilibre (paramètre de réseau) ainsi que le module de compressibilité et sa dérivée, et cela se fait par l'équation d'état de Murnagham qui donne l'énergie totale en fonction du volume.

TETRA : ce programme calcule les densités d'états totales et partielles.

SPAGHETTI : ce programme utilise les valeurs propres générées par LAPW1 pour construire la structure de bande.

L'étape d'initialisation est l'étape la plus importante du processus de calcul, dans laquelle nous définissons les paramètres du calcul (R_{mt} , K_{max} et k_{points}) qui affectent le calcul (la précision et le temps du calcul)

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la figure (II.2) [19]

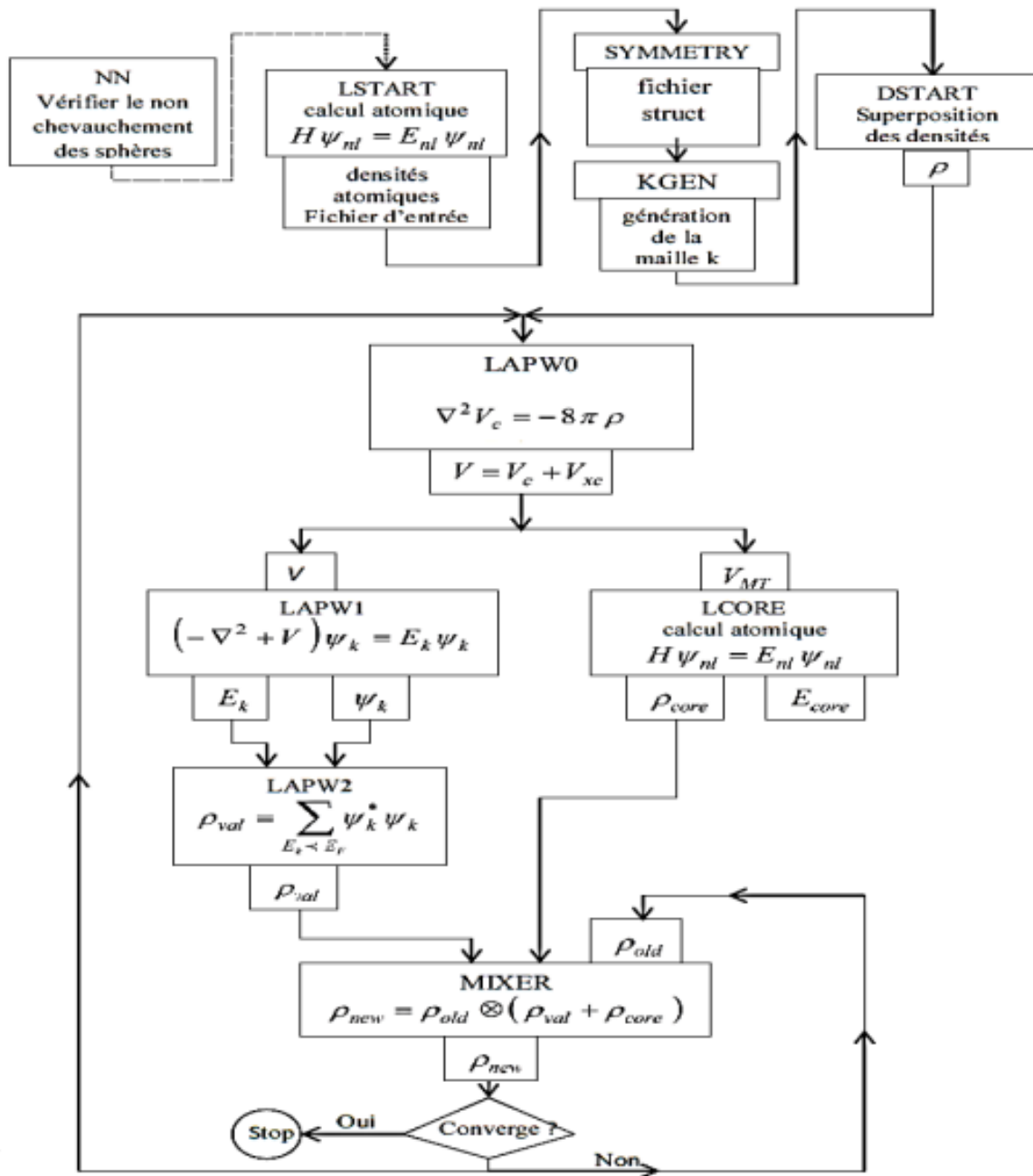


Figure II.2 – Organigramme des programmes du code Wien2k.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Schrödinger, E. Quantisierung, *Ann. d. Physik.* 79, 361-376, (1926).
- [2] Mémoire de Master "L'effet de la pression sur quelques propriétés physiques des semi-conducteurs à base de Zn ", université Mohamed Boudiaf-M'sila , Zorrig Amina(2017)
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87 (1927) 457.
- [4] Frank Jensen, *Introduction to Computational Chemistry* 2nd ed, Wiley (2007).
- [5] J.M.Thijssen, Delft University of Technology, *Computational Physics*, Cambridge University press (1999).
- [6] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24 (1928) 89.
- [7] Davis, J. L., and Barteau, M.A., Decarbonylation and decomposition pathways of alcohol's on Pd (111), *Surf. Sci.* 187, 387, (1987).
- [8] V. Fock, *Z. Phys.* 61 (1930) 126. V. Fock, *Z. Phys.* 62 (1930) 795.
- [9] Thomas, L.H. *proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 542.
- [10] Fermi, E. *Z. Phys.* 48, 73 (1928). 140
- [11] W.KOHN AND L.J.SHAM. *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965).
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864.
- [13] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation
- [14] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 864 (1964).

- [15] W. Kohn, L. J. Sham, *Phy Rev. A* 140, (1965) 1133
- [16] P.M.A. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 26 (1930) 376.
- [17] D.M. Ceperly, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [18] Perdew, J., Burke, S., and Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865, (1996).
- [19] Mémoire de Master " Effet du dopage par le Barium sur les propriétés structurales, électroniques et élastiques du sulfure de strontium. ", Université de 08 Mai 1945-Guelma, Gheribi Leyla(2019).
- [20] Becke, A. D., and Johnson, E. R., A simple effective potential for exchange, *Chem. Phys.*, 124, 221101, (2006).
- [21] Tran, F., and Blaha, P., Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential, *PRL*, 102, 226401 (2009).
- [22] Becke, A. D., and Roussel, M. R., Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model, *Phys. Rev. A* 39, 3761 (1989).
- [23] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 151 (1937)
- [24] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 2041(1975)
- [25] Singh, D., and Krakauer, H., H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations, *Phys. Rev. B* 43, 1441, (1991).
- [26] Singh, D., Schwarz, K., and Blaha, P., *Phys. Rev. B* 46, 58495, (1992).
- [27] Singh, D., Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd, *Phys. Rev. B* 44, 7451, (1991).
- [28] Goedecker, S., and Maschke, K., Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials, *Phys. Rev. B* 42, 8858, (1990).
- [29] Kresse, G., Hafner, J., and Needs, R.J., Optimized norm-conserving pseudopotentials, *Phys. Condens. Matter* 4, 7451, (1992).

- [30] Hamann, D. R., Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials, Phys. Rev. Lett. 212, 662, (1979).
- [31] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., and Luitz, J., WIEN2k, Vienna University of Technology, Austria (2008).
- [32] Max Petersen, F Wagner, L. Hufnagel, M.Scheffler. P. Blaha. K. Schwrs. Computer physics communication 126,294 (2000).
- [33] A. W. Joshi. Element of group theory for physicists, 3^{ème} edition, (Wiley Eastern Limited)
- [34] Mémoire de MAGISTER, L'effet de la pression sur les propriétés électroniques et optiques des composés LiMgX (X=N, P, As), Université de 08 Mai 1945-Guelma, Salmi Hanane, (2008).

introduction

Les semi-conducteurs II-VI sont parmi les composés préférés dans le domaine de l'optoélectronique cela est dû à leurs propriétés distinctives, notamment le gap direct qui a une valeur assez importante.

De plus , le dopage d'un semi-conducteur avec un élément magnétique est susceptible de lui donner les propriétés d'un matériau ferromagnétique, tout en conservant son caractère semi-conducteur. Comme ces matériaux sont orientés vers des application technologiques ils sont donc exposés à des facteurs extérieures, dont la pression.

Dans ce travail nous nous intéressons à l'étude de l'effet de la pression sur le semi conducteur ZnTe dopé par le vandium V avec une concentration égale à 25%.

Ce chapitre est structuré comme suit : nous commençons, tout d'abord, par le calcul des propriétés structurale et électronique du composé $ZnTe$, dans la phase zinc blende.

Puis, nous passons au calcul des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ et enfin les propriétés électroniques sous l'effet de la pression hydrostatique.

III.1 Etude du composé binaire $ZnTe$

Le tellurure de zinc $ZnTe$ est un semi-conducteur $II - VI$ important qui se cristallise dans la structure zinc blende du groupe d'espace $F\bar{4}3m(N^0.216)$, il est un matériau attractif pour le développement de diverses technologies récentes dans les applications de dispositifs optiques, telles que les écrans visuels, les mémoires optiques à haute densité, les photo détecteurs, les conducteurs transparents et les cellules solaires [1] et autres dispositifs photo électroniques tels que transistors à couches minces à haut rendement et diodes électroluminescentes [2].

III.1.1 Détails de calcul:

Comme nous l'avons annoncé précédemment, les calculs effectués sont basés sur l'approximation du gradient généralisé paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE-GGA) et l'approximation de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3], en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code «Wien2k».

Dans le cadre de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), l'espace est divisé en deux régions : une région constituée de sphères qui ne se chevauchent pas entourant les sites atomiques (sphères muffin-tin), de rayons R_{mt} et une région interstitielle située entre les sphères.

Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés différemment dans ces deux régions. A l'intérieur des sphères, en combinaison harmoniques sphériques jusqu'à un moment angulaire $l_{max} = 10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (cuttof) $R_{MT}K_{max}$ (où R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres).

Le code nécessite, en premier lieu, d'introduire le groupe d'espace, les paramètres de maille, le nombre d'atomes par maille et leurs positions.

Nous avons étudié le $ZnTe$ dans la phase zinc blende où le paramètre du réseau a été fixé au paramètre expérimental $a = 6.101 \text{ \AA}$.

La maille primitive de la structure zinc blende contient 2 atomes ; un atome du type Zn dans la position (0, 0,0) et l'autre Te dans la position (1/4,1/4,1/4).

Les configurations électroniques du Zinc (Zn) et du tellure (Te) sont les suivantes :

$$\begin{aligned} Zn & (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 3d^{10} 4s^2) \\ Te & (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4) \end{aligned}$$

Les états de cœur sont considérés comme suit :

$$\begin{aligned} Zn & (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2) \\ Te & (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 3d^{10} 4s^2 4p^6) \end{aligned}$$

Par contre, les états de valence sont considérés comme suit :

$$\begin{aligned} Zn & (3p^2 3d^{10} 4s^2) \\ Te & (4d^{10} 5s^2 5p^4) \end{aligned}$$

L'énergie qui sépare les états de valence des états de cœur, a été choisie égale à $-6.5 Ry$ et Le processus d'itération se répète jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de $10^{-5} Ry$.

La première étape de ce travail consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul, à savoir (R_{MT} , RK_{max} , K_{points}).

Pour les rayons muffin-tin R_{MT} des atomes constituant le composé ZnTe, on a choisi 2 u.a pour l'atome Zn et 2.1 u.a pour l'atome Te.

Pour obtenir les bonnes valeurs de paramètre RK_{max} et le nombre de points K_{points} assurant la convergence de l'énergie totale du système, on fixe l'un de ces paramètres et on varie l'autre.

III.1.2 Tests de convergence

On fixe le paramètre $Rk_{max} = 7$ et on varie le nombre de points k dans la première zone de Brillouin (de 50 à 1000), en utilisant le paramètre du réseau expérimental en utilisant l'approximation GGA-PBE avec une précision égale à $10^{-5} Ry$ pour l'énergie. Les résultats sont représentés dans la figure (III.1).

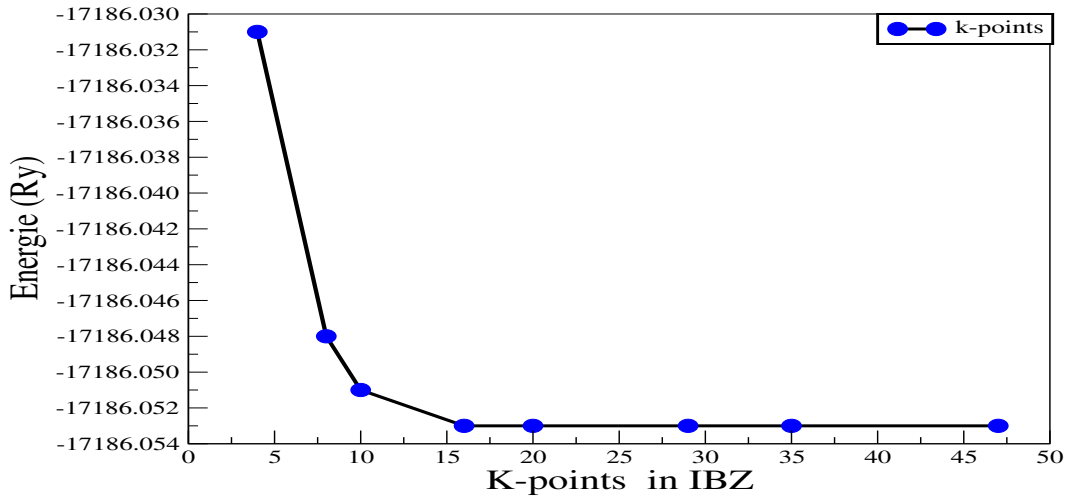


Figure III.1 – La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k dans la première zone de Brillouin irréductible pour $ZnTe$

Pour déterminer la valeur de RK_{max} on fixe la valeur K_{points} à 1000 et nous varions les valeurs de RK_{max} de 5 à 10 avec le pas 0.5 en utilisant toujours le paramètre du réseau expérimental en utilisant l'approximation GGA-PBE avec une précision égale à $10^{-5} Ry$. Les résultats sont représentés dans la figure (III.2).

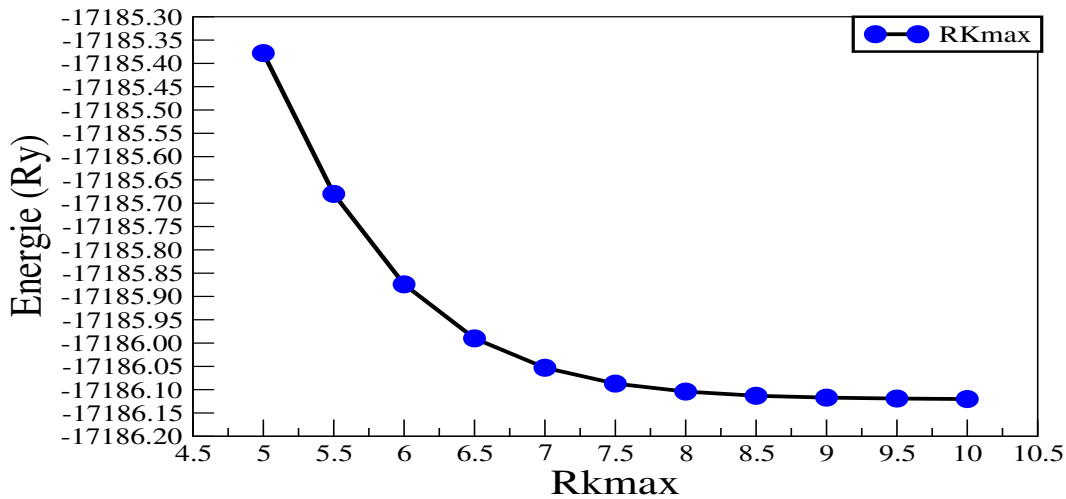


Figure III.2 – La variation de l'énergie total en fonction de RK_{max} pour le $ZnTe$

Alors, à partir de la courbe dans la figure (III.1) on constate que 20 points dans la première zone de Brillouin irréductible correspondant à 350 points dans la zone de Brillouin full de ZnTe donnent une convergence de l'énergie totale .

D'après la courbe de la figure (III.2) on observe que l'énergie converge avec l'augmentation des valeurs et donc nous prenons la valeur 9 car après cette valeur on remarque qu'il n'y a pas de différence significative par rapport au temps de calcul.

III.1.3 Propriétés structurales

Pour déterminer les différentes propriétés électroniques, magnétiques, optiques, etc. La détermination des propriétés structurales à l'équilibre du matériau à étudier est nécessaire

Pour déterminer les propriétés structurales telles que le paramètre de maille (a), le module de compressibilité (B_0) et sa dérivée par rapport à la pression (B'_0), au voisinage de l'équilibre nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale (**Self Consistent Field SCF**) pour plusieurs paramètres de réseau, au voisinage du paramètre expérimental. Ces calculs ont été effectués par le processus d'optimisation du volume en utilisant la méthode **PBE-GGA**.

Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de Murnaghan [4] qui est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'_0(B'_0 - 1)} \right] \times \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (\text{III.1})$$

E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume à l'équilibre

B_0 et B'_0 sont le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression.

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

$$B'_0 = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III.3})$$

La variation de l'énergie totale en fonction du volume par l'approximation GGA-PBE dans la phase Zinc-blende pour le composé binaire $ZnTe$ est présentée dans la figure (III.3).

Les résultats obtenus pour le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression dans la phase zinc-blende du $ZnTe$ sont rapportées dans le tableau (III.1) et sont comparées aux données expérimentales et à d'autres résultats théoriques.

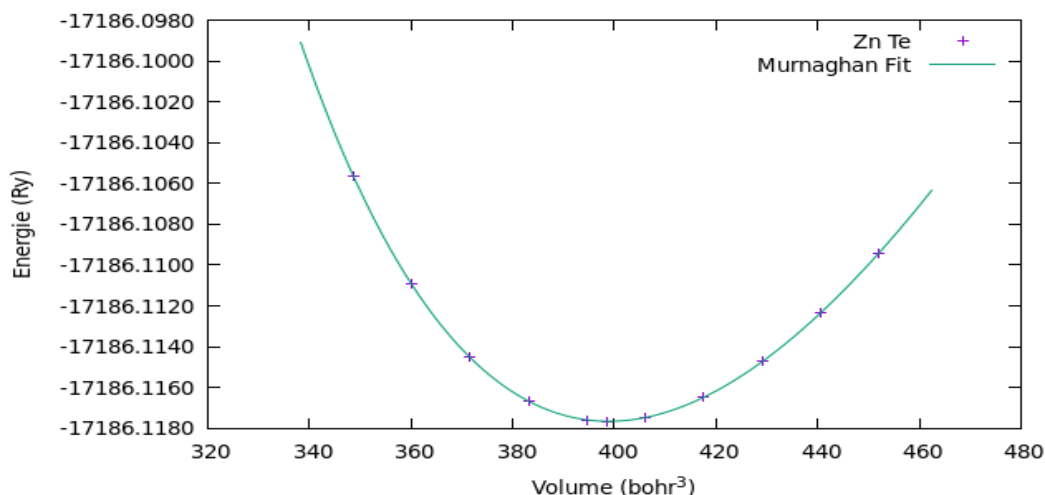


Figure III.3 – La variation de l'énergie totale en fonction du volume par l'approximation GGA-PBE dans la phase zinc blende pour le composé binaire $ZnTe$

Tableau III.1 – Paramètre du réseau a , module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 pour le composé binaire $ZnTe$ par l'approximation $GGA - PBE$ à l'équilibre.

Paramètres	notre calcul	Exp	Autres calculs
$a(\text{Å})$	6.1826	6.089 ¹ 6.1 ²	6.1830 ⁴ 6.183 ⁵
$B_0(GPa)$	42.23374	58.39 ³	42.9267 ⁴ 43.7 ⁵
B'_0	4.8208	4.7 ³	4.6860 ⁴ 6.01 ⁵

¹Ref. [5];²Ref. [6];³Ref. [7];⁴Ref. [8];⁵Ref. [9].

Afin de vérifier nos résultats, nous avons comparé nos valeurs optimisées avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques obtenus par différentes méthodes. Nous avons remarqué que le résultat de paramètre de maille trouvé est cohérent avec les résultats théoriques cités dans les travaux (4 et 5). On remarque aussi que la valeur du module de compressibilité calculée est sous-estimée par rapport à celles citées dans les travaux (4 et 5).

Pour la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression elle est sous-estimée par rapport à la valeur du travail (5) et surestimée par rapport à celle du travail (4).

Comparativement aux résultats expérimentaux, le résultat de paramètre de maille trouvé est surestimé comparé aux travaux (1) et (2). Il y'a aussi sous-estimation observé pour le module de compressibilité B_0 et sur-estimation pour sa dérivée par rapport à la pression B'_0 .

III.1.4 Propriétés électroniques

L'étude des propriétés électroniques est très importante car elle permet d'analyser et comprendre la nature de l'énergie de liaison, énergie de gap, distribution des charges... etc. entre les différents éléments de ce matériau.

III.1.4.1 Structures des bandes

Les figures (III.4a,III.4b) montrent les structures de bandes du composé $ZnTe$ et dans la phase Zinc-blende, où la structure de bande a été calculée suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin irréductible en utilisant l'approximation GGA-PBE ainsi que l'approximation TB-mBJ pour améliorer les valeurs des gaps énergétiques.

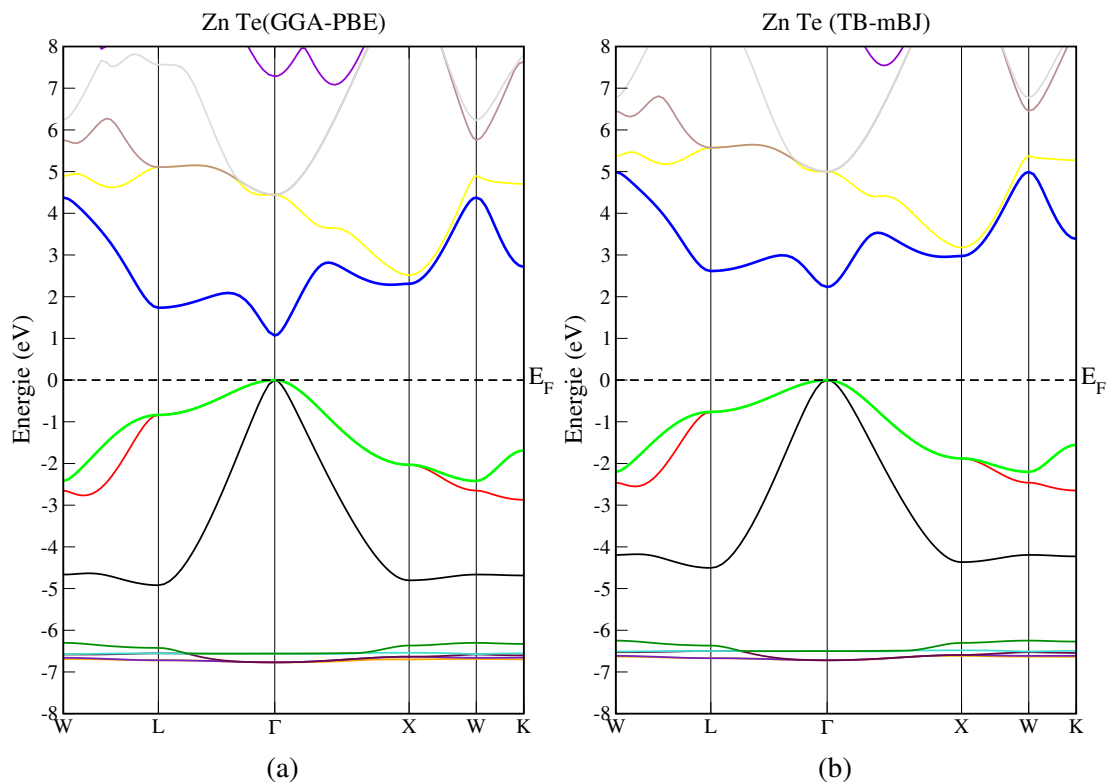


Figure III.4 – La structure de bande du composé $ZnTe$ en utilisant les approximations : (a) PBE-GGA et (b) TB-mBJ

D'après Les figures (III.4a,III.4b), on remarque que les profils des courbes sont similaires pour les deux approximations, la seule différence apparait au niveau des valeurs numériques des gaps et que l'énergie maximale de la bande de valence et l'énergie minimale de la bande de conduction coïncident au point Γ , donc le composé $ZnTe$ possède un gap direct.

Les valeurs des gaps d'énergies obtenues par les deux approximations sont groupées dans le tableau (III.2), On note que le résultat obtenu avec l'approximation PBE-GGA est sous-estimé par rapport à ceux de l'expérience, mais il concorde bien avec les autres travaux théoriques mentionnés.

Dans l'approximation TB-mBJ, le gap est nettement amélioré, il est plus proche des valeurs expérimentales que des valeurs obtenues par l'approximation PBE-GGA. Donc on peut dire que L'approximation TB-mBJ permet de calculer les gaps d'énergies avec une excellente précision.

Tableau III.2 – Les gaps énergétiques E_g de $ZnTe$ en utilisant les approximations PBE-GGA et TB-mBJ .

	Les gaps énergétiques (eV)			
	Nos Calculs		Autres calculs	
	GGA-PBE	TB-mBJ	Exp	Thé
$\Gamma^V \rightarrow \Gamma^c$	1.067	2.232	2.24 ¹	1.108 ⁴
			2.26 ²	1.16 ⁵
			2.38 ³	1.05 ⁶

¹Ref. [10],²Ref. [11],³Ref. [12],⁴Ref. [13],⁵Ref. [14],⁶Ref. [8]

III.1.4.2 Densités d'états électroniques (DOS)

Les densités d'états totales (**TDOS** : **T**otal **D**ensity **O**f **S**tate) et partielles (**PDOS**: **P**artiel **D**ensity **O**f **S**tate) obtenues par GGA-PBE et TB-mBJ de $ZnTe$ sont montrées sur les figures (III.5 ; III.6 et III.7) respectivement . Les calculs sont effectués dans l'intervalle d'énergie de -7 à 6.5 eV, en utilisant la valeur optimisée de la constante de réseau et en considérant le niveau de Fermi comme origine des énergies.

Les figures (III.5;III.6;III.7) montrent clairement l'existence de trois régions distinctes, séparées par des bandes interdites dont une dans la bande de valence et l'autre entre la bande de valence et la bande de conduction.

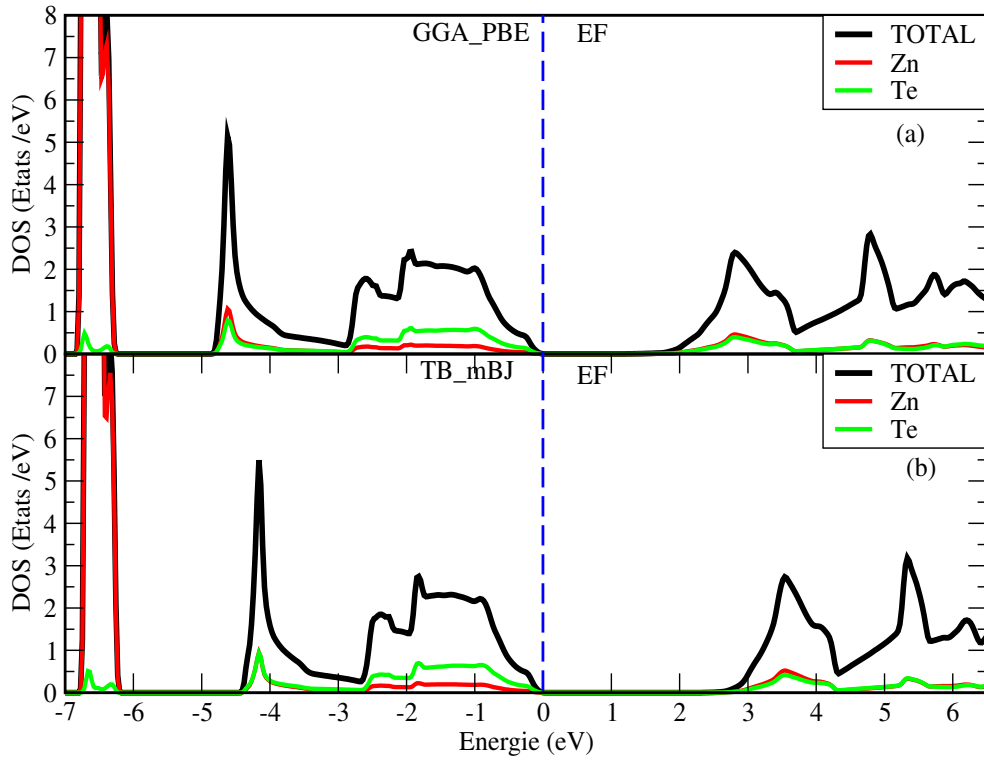


Figure III.5 – La densité d'états totale dans la structure ZB de ZnTe en utilisant l'approximation : (a) GGA- PBE et (b) TB-mBJ

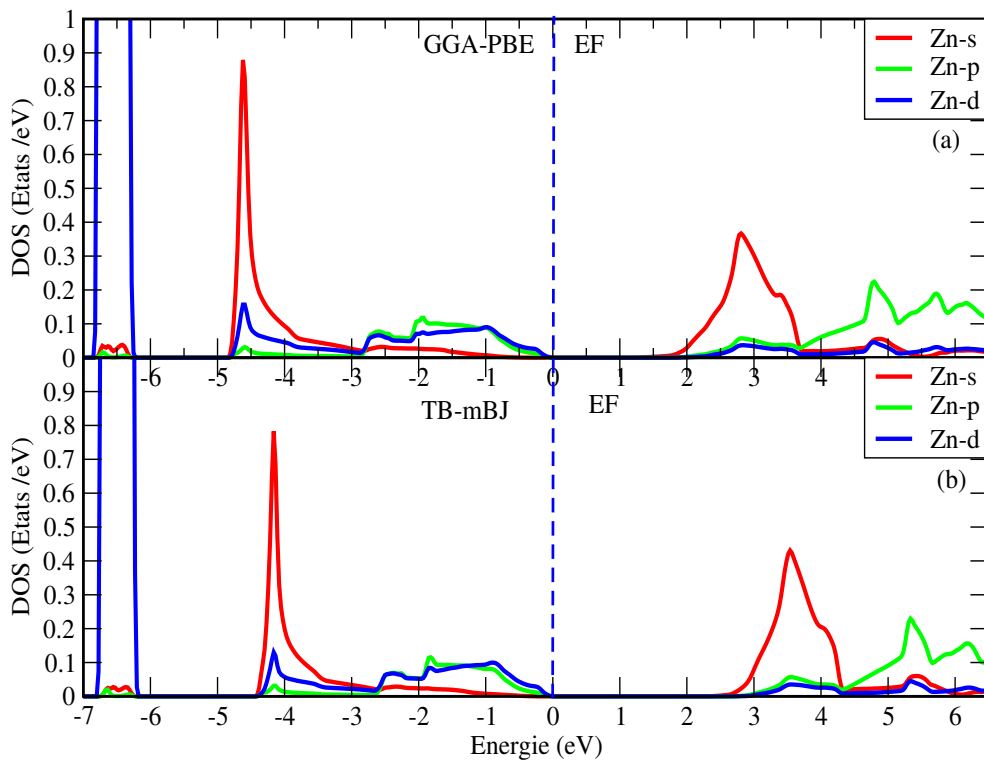


Figure III.6 – La densité d'états partielle de Zn en utilisant l'approximation : (a) GGA- PBE et (b) TB-mBJ

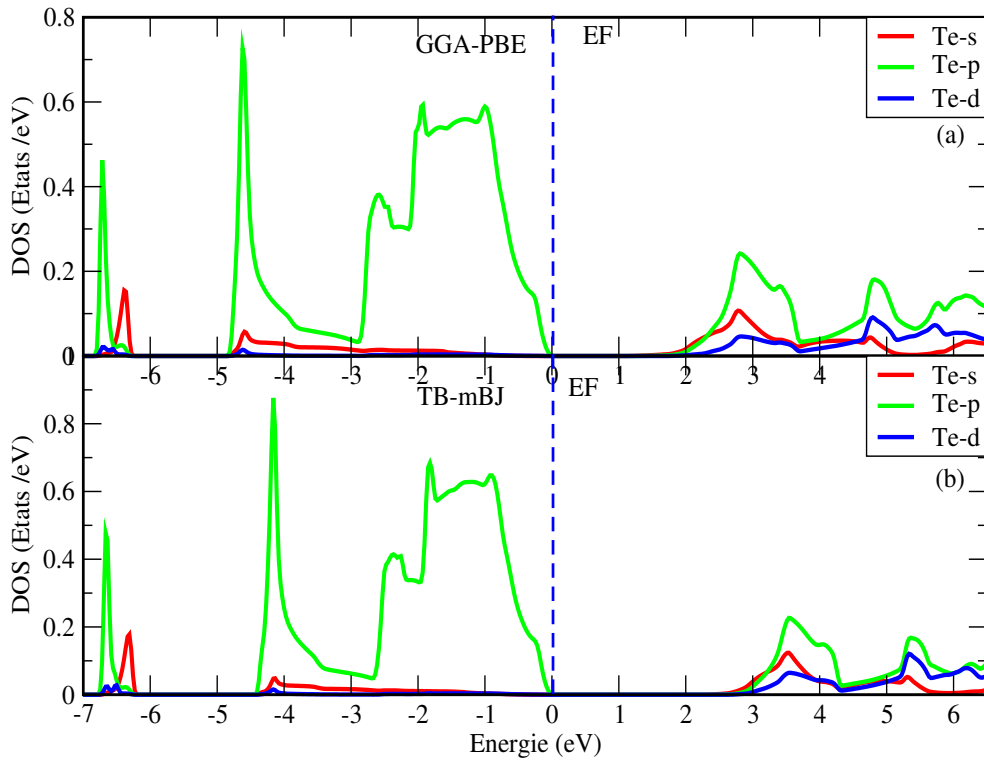


Figure III.7 – La densité d'états partielle de Te en utilisant l'approximation : (a) GGA- PBE et (b) TB-mBJ

La région la plus profonde de la bande de valence est située dans l'intervalle d'énergie de -7 à -6 eV ; elle est dominée par les états s de Zn avec une faible contribution des états p de Te.

La région suivante de la bande de valence, située dans l'intervalle d'énergie de -5 eV à E_F que nous pouvons diviser en deux domaines, le premier de -5 eV à -4 eV provient principalement des états p de Te et les états s de Zn puis le domaine -4 eV à E_F est constitué principalement des états p de Te.

Concernant la bande de conduction , elle est dominée par les états s et p de Zn et les états p de Te .

Le semi-conducteur à base de zinc ZnTe est un semi-conducteur à gap direct égal à 2.24 eV ce gap direct et sa valeur à 2 eV lui permettent d'être l'un des matériaux préférés dans le domaine de la fabrication des dispositifs optiques et opto-électroniques tels que les diodes électroluminescentes (LEDS), les diodes laser (LDS), cellules solaires ,dispositifs à micro-ondes et térahertz ,etc [15, 16, 17, 18].

Plusieurs études montrent que le dopage d'un semi-conducteur II – VI par un métal de transition peut lui conférer les propriétés d'un matériau ferromagnétique, de plus le caractère semi-conducteur restant également. C'est ce qui rend ce composé adapté à une utilisation dans le domaine de la spintronic.

Dans notre travail qui suit nous nous intéressons à l'étude de semi-conducteur tellurure de zinc dopé par le vanadium V " $Zn_{1-x}V_xTe$ " avec $x=0,25$.

III.2 Etude du composé ternaire $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$.

introduction

Il a été prédit que le ZnTe dopé au vanadium serait l'un des candidats pour les semi-conducteurs ferromagnétiques à haute température de Curie[19]. Dans cette partie, nous étudierons les propriétés structurales, électroniques, magnétiques de " $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ ".

Pour simuler la structure de ce composé, on a utilisé une supercellule standard $1 \times 1 \times 1$ de ZnTe dans la phase zinc blende, contenant huit atomes, puis on a remplacé un seul atome de Zn sur le site vertex, par un atome V. Dans ces conditions, toutes nos structures simulées ont une structure cubique avec le groupe d'espace $P\bar{4}3m(N^0.215)$.

III.2.1 Détails de calcul

Les calculs effectués dans cette deuxième partie qui concerne l'étude des semi-conducteurs magnétiques dilués sont effectués en utilisant la méthode **FP-LAPW** en conjonction avec l'approche de la super cellule, mais cette fois ci, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité polarisée en spin (**SDFT**). L'approximation **GGA** est utilisée pour le potentiel d'échange-corrélation, et de plus l'approximation **TB-mBJ**.

Les états de valence utilisés dans nos calculs sont Zn ($3p^23d^{10}4s^2$), Te ($4d^{10}5s^25p^4$) ($4d^{10}5s^25p^33s^23p^24s^23d^3$) pour V.

Les rayons des sphères muffin-tin (MT) sont : $R_{MT} = 1.9, 2, 2.1$ u.a pour V, Zn, Te respectivement.

On a procédé de la même façon pour déterminer le nombre des K_{points} et le Rk_{max} . Les tests de convergence montrent que l'énergie converge pour le nombre des K_{points} égal à 1800 points correspondant à 56 points dans la zone de Brillouin irréductible et Rk_{max} égal à 8.

Le calcul auto-cohérent (self-consistent) est considéré atteint lorsque l'énergie totale, entre deux itérations consécutives, est inférieure à 10^{-5} Ry par super cellule.

III.2.2 Propriétés structurales

Les propriétés structurales de l'état fondamental de composé sont déterminées en calculant l'énergie totale pour plusieurs valeurs des paramètres de réseau et en ajustant les valeurs calculées à l'aide de l'équation de Murnaghan [20].

La figure (III.8) représente les variations de l'énergie totale de notre composé en fonction des paramètres de réseau.

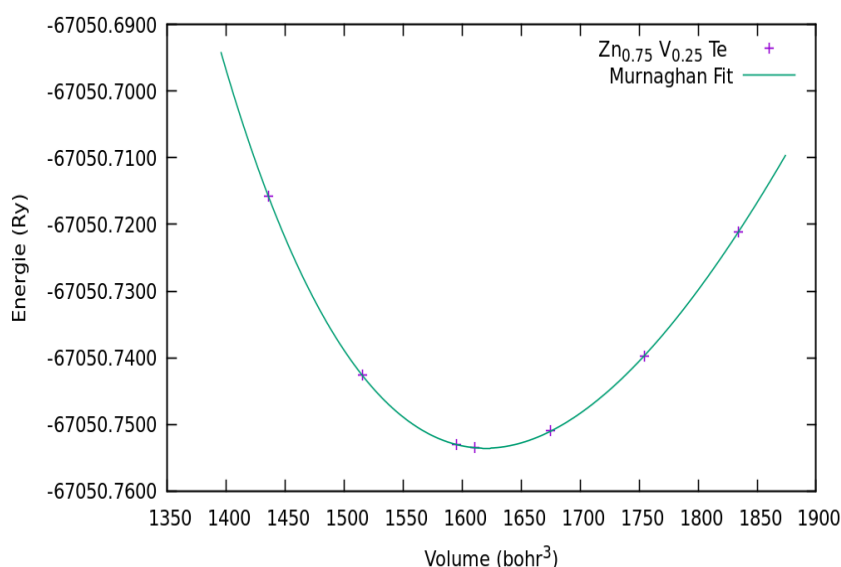


Figure III.8 – La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau du composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$

Nous avons comparé nos valeurs optimisées avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques obtenus par différentes méthodes. Et nous avons remarqué que le résultat du paramètre de maille trouvé est cohérent avec les résultats théoriques cités dans les travaux (6 et 7) alors que la valeur du module de compressibilité calculée et sa dérivée par rapport à la pression sont sous-estimées. On note qu'il n'y a aucun résultat expérimental se rapportant à $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$.

Tableau III.3 – Paramètre de réseau a , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 pour le composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ à l'équilibre.

composé	paramètre	Nos calculs	Exp	Autres calculs
$ZnTe$	a_0 (Å)	6.1826	6.089 ¹ 6.1 ²	6.1830 ⁴ 6.183 ⁵
	B_0 GPa	42.23374	58.39 ³	42.9267 ⁴ 43.7 ⁵
	B'_0	4.8208	4.7 ³	4.6860 ³ 6.01 ⁵
$Zn_{0.75}V_{0.25}Te$	a_0 (Å)	6.2174		6.2103 ⁶ 6.223 ⁷
	B_0 GPa	41.5721		46.00 ⁶
	B'_0	4.3705		4.74 ⁷

¹Ref. [21];²Ref. [22];³Ref. [23];⁴Ref. [24];⁵Ref. [25];⁶Ref. [26];⁷Ref. [27].

III.2.3 Propriétés électroniques

III.2.3.1 Structures des bandes d'énergie

L'introduction d'impuretés magnétiques provoque des interactions magnétiques, conduisant à des changements dans la structure de la bande d'énergie. Les changements qui en résultent peuvent être observés sur le profil global de $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$.

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser à l'effet de l'introduction des impuretés magnétiques sur la structure de bandes d'énergie.

On a calculé les structures de bandes de $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ des e^- des spin up et des e^- des spin down en utilisant les approximation PBE-GGA et TB-mBJ avec comme paramètre du réseau d'équilibre celui optimisé dans nos précédents calculs. Les bandes sont illustrées sur les figures(III.9 , III.10)

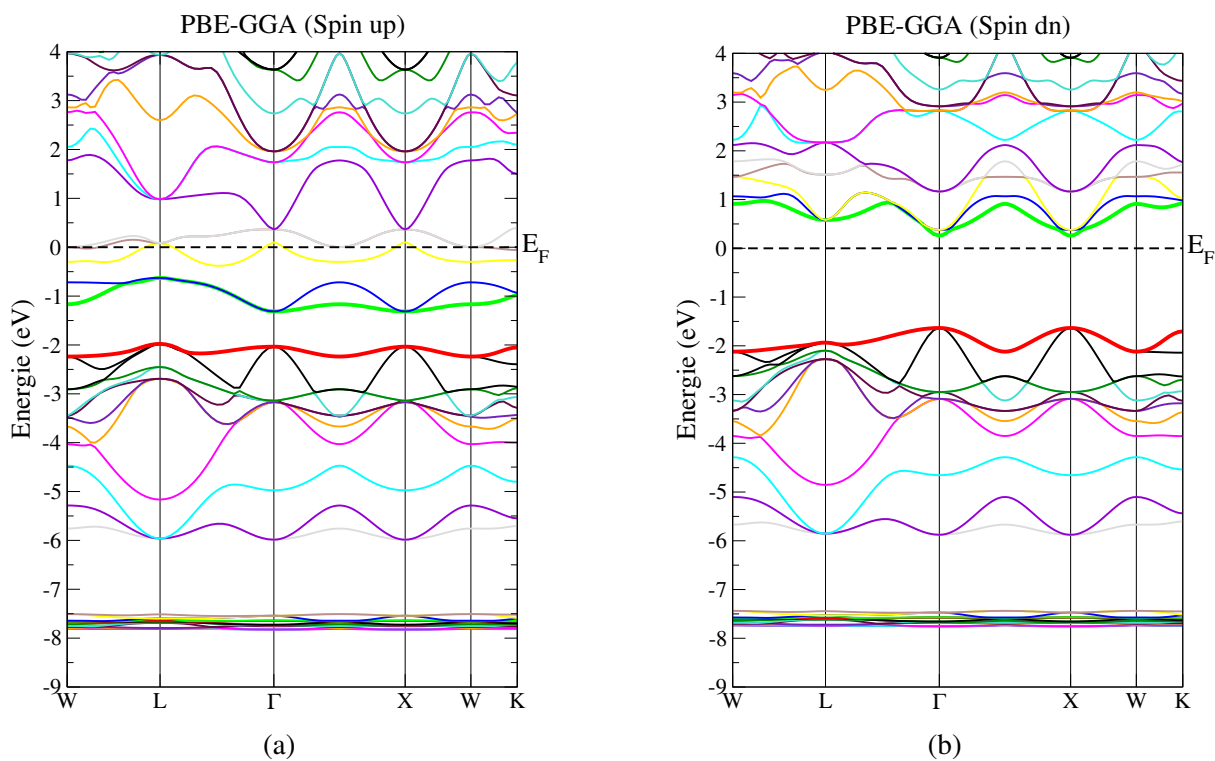


Figure III.9 – La structure de bande de composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ en utilisant l' approximation PBE-GGA

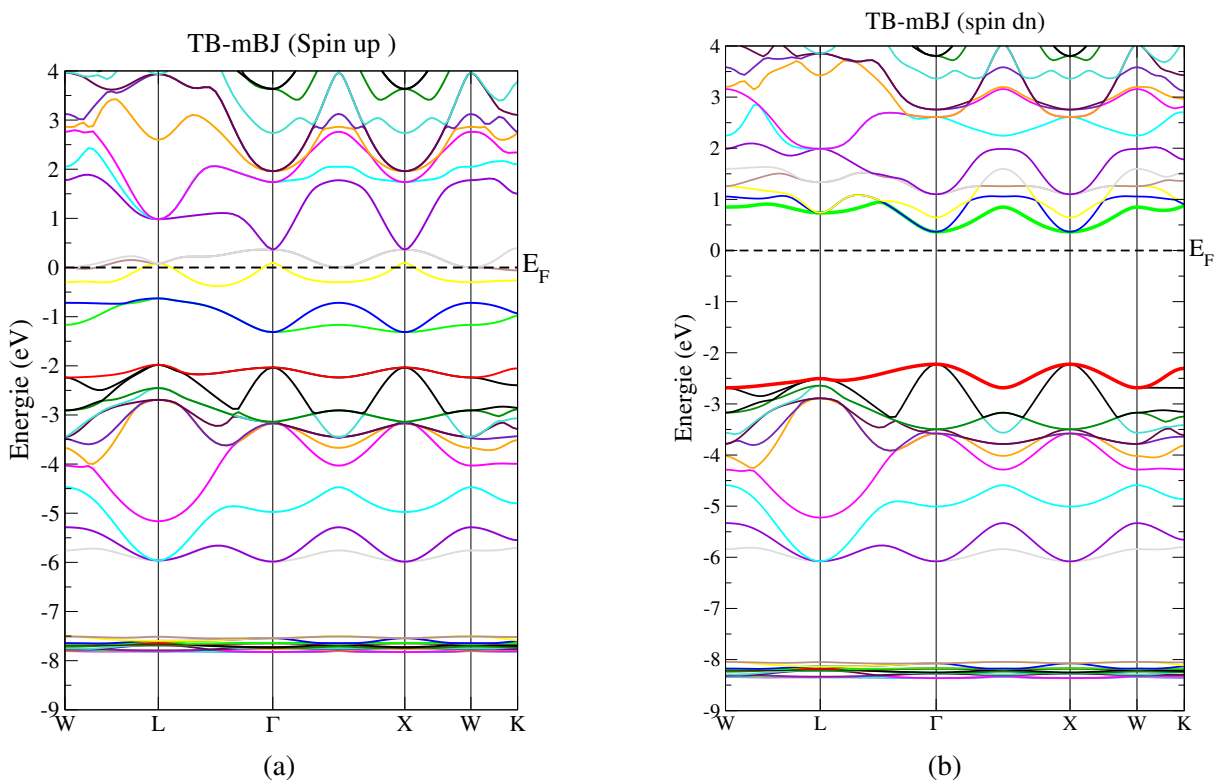


Figure III.10 – La structure de bande de composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ en utilisant l'approximation TB-mBJ

Les figures (III.9a , III.9b , III.10a ,III.10b) montrent clairement qu’au niveau de Fermi, il y a une grande différence entre les états majoritaires de spin (spin up) et les états minoritaires de spin (spin down) pour les deux approximations Cela signifie que l’introduction des atomes V de métaux de transition, dans le semi-conducteur $ZnTe$ peut conduire à un ordre magnétique.

Ces figures montrent aussi que le composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ présente un comportement demi-métallique **HM (HM : Half Metallic)** ; avec un caractère métallique pour les spins majoritaires (les bandes d’énergie traversent le niveau de Fermi) et un caractère semi-conducteur pour les spins minoritaires(le niveau de Fermi se situe dans le gap)

Nous remarquons également, que le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction pour les spins minoritaires sont situés au point Γ de la zone de Brillouin, ce qui préserve la nature du gap direct du $ZnTe$ pur pour les deux approximations mais la largeur de la bande interdite (le gap) est clairement différente.

Les valeurs calculées des gaps énergétiques E_g sont reportées dans le tableau(III.4).On note que le résultat de l’approximation PBE-GGA concorde bien avec le résultat trouvé dans la littérature. Dans le même temps, le résultat de l’approximation TB-mBJ fournit une surestimation.

Nous avons trouvé que l’approximation PBE-GGA a donné une valeur d’énergie du gap inférieure aux valeurs expérimentales, tandis que l’approximation TB-mBJ donne une valeur proche aux valeurs expérimentales.

On peut donc prédire la valeur 2.636 eV du gap trouvé par TB-mBJ comme valeur probable d’une valeur expérimentale pour le $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$

Tableau III.4 – Les valeurs calculées des gaps énergétiques E_g pour le composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$

les gaps énergétiques E_g		
nos calculs		Autres calculs
PBE-GGA	TB-mBJ	Théor
1.993	2.636	1.96 ¹

¹Ref. [28]

III.2.3.2 Densités d'états électroniques (DOS)

Nous avons calculé les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) du composé en utilisant les deux approximations : PBE-GGA et TB-mBJ pour les électrons de spin up et spin down.

Les figures (III.11a , III.11b), illustrent les densités d'états totales et partielles obtenues pour le composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ et montrent que ce dernier présente un comportement semi-métallique.

De plus, ces figures montrent que la partie inférieure de la bande de valence, située à -6 eV jusqu'à -1.8 eV pour les spins majoritaires et -1.5 eV pour les spins minoritaires, est principalement constituée des états s de Zn et les états p de Te.

Ensuite, on observe que les états d de V contribuent largement entre la partie supérieure de la bande de valence et la partie inférieure de la bande de conduction. Ils sont situés au voisinage du niveau de Fermi dans l'intervalle d'énergie -1.5 eV jusqu'à 0.5 eV pour les spins majoritaires (le caractère métallique)

D'autre part, les spins minoritaires constitués principalement par les états d de V et les états s de Zn avec une petite contribution des états p de Te à la partie inférieure de la bande de conduction, varient au voisinage du niveau de Fermi dans l'intervalle d'énergie de 0.5 eV jusqu'à 3.5 eV. Ils sont donc responsables de la production des gaps d'énergie dans le composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$.

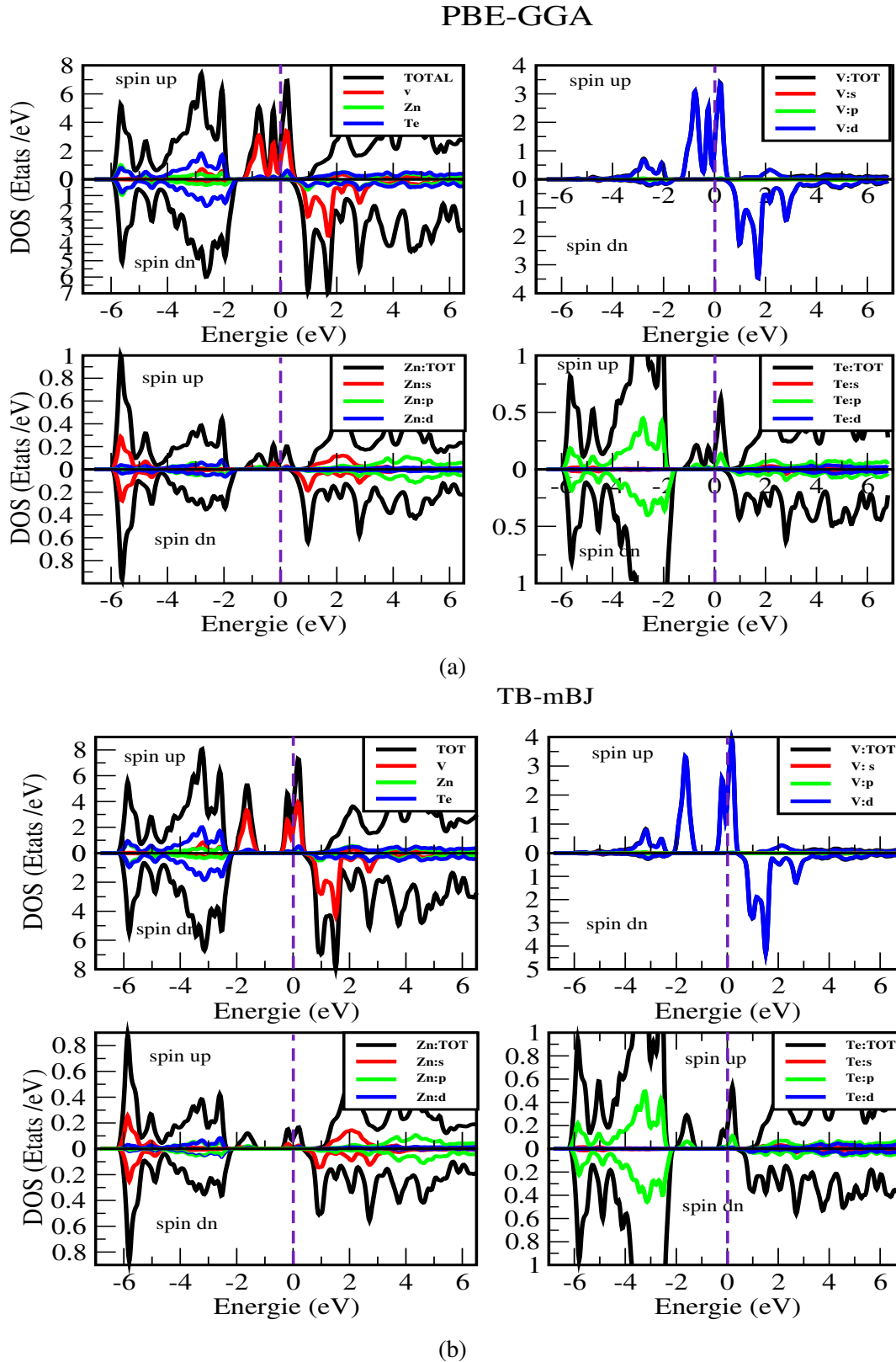


Figure III.11 – Les densités d'états totales et partielles obtenues pour le composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ par l'approximation (a) PBE-GGA et (b) TB-mBJ

III.2.4 Propriétés magnétiques

Le moment magnétique total calculé pour le composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ et les moments magnétiques atomiques de Zn, Te et V sont rapportés dans le tableau (III.5)

Tableau III.5 – Le moment magnétique total M^{TOT} , les moments magnétiques atomiques m^V , m^{Zn} , m^{Te} des éléments V, Zn, Te du composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$

les moments magnétiques	nos calculs	Autres calculs
$M^{TOT} (\mu_B)$	3.00105	3.005 ¹
$m^V (\mu_B)$	2.118497	2.518 ¹
$m^{Zn} (\mu_B)$	0.02202	0.043 ¹
$m^{Te} (\mu_B)$	-0.02681	-0.033 ¹

¹Ref. [28]

Les valeurs de M^{TOT} , m^V , m^{Zn} et m^{Te} montrent que la contribution principale est due à l'atome V avec de petites contributions provenant des atomes de Zn et Te.

D'autre part, l'hybridation p – d près du niveau de Fermi diminue le moment magnétique atomique de l'atome V de sa valeur de charge atomique de $3\mu_B$ et crée de petits moments magnétiques locaux sur les sites non magnétiques Zn et Te. Cette valeur entière de magnéton de Bohr du moment magnétique spécifie le caractère ferromagnétique demi-métallique.

On peut également voir que les moments magnétiques atomiques de V et Te ont des signes opposés dus à l'interaction antiferromagnétique entre les spins de valence Te et V. Un tel comportement a également été rapporté par M. El Amine Monir [28].

On peut dire que le composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ est un matériau ferromagnétique avec deux comportements de base du semi-conducteur et du métal, il est donc appelé matériau *demi-métallique ferromagnétique* qui en fait un bon candidat pour une utilisation dans le domaine de la *spintronique*. Dans la partie suivante, nous étudierons l'effet de la pression sur ce composé.

III.3 L'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques et magnétiques de $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$

Au cours de la dernière décennie, la recherche sur les effets de la pression sur les matériaux est devenue un domaine très important. En effet, lorsqu'un matériau est destiné à des applications technologiques, il est nécessaire d'étudier son comportement sous l'effet de la pression [29].

L'application d'une haute pression au matériau réduira son volume, ce qui entraînera d'énormes changements dans la distance entre les atomes [30]. Ces changements entraînent des variations dans la distribution de charge dans les liaisons atomiques, de sorte que ces changements affecteront toutes les propriétés physiques du matériau, telles que le changement de l'arrangement des atomes (transition de phase structurale).

L'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur les différentes propriétés est réalisée en variant le volume de la maille élémentaire. Le volume est soit augmenté dans le cas de la dilatation, soit diminué dans le cas de la compression.

La compressibilité, correspondant à la diminution de volume sous l'effet d'une pression à température constante est, par définition, l'inverse du module de compression. Ce module, qui est la mesure de la rigidité du matériau [31], est donné par :

$$B = -V \frac{dP}{dV} \quad (\text{III.4})$$

Les valeurs des pressions appliquées au composé sont obtenues en réduisant le volume élémentaire à l'équilibre (à pression nulle) d'un faible pourcentage afin de conserver leurs propriétés structurales. Ces valeurs sont décrites par l'équation de Murnaghan [4]

$$P = \frac{B}{B'} \left[\left(\frac{a_0}{a(p)} \right)^{3B'} - 1 \right] \quad (\text{III.5})$$

Où a_0 et $a(p)$ sont le paramètre du réseau à l'équilibre et sous l'effet de la pression respectivement.

Dans ce travail, nous étudions les propriétés du composé ZnTe dopé par vanadium $V_{Zn_{0.75}V_{0.25}Te}$ sous l'effet de la pression de 0.290 à 11.317 GPa.

III.3.1 L'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés structurales.

Les résultats obtenus pour le paramètre du réseau a et le volume de la maille élémentaire pour le composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ sous l'effet de la pression de 0.290 GPa à 11,317 GPa en utilisant l'approximation PBE-GGA sont rapportés dans le tableau (III.6).

Tableau III.6 – La variation du paramètre du réseau a , le volume V pour le composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ sous les pressions [0, 290 – 11, 317] GPa.

la pression(GPa)	0.290	0.725	3.298	6.712	11.317
$a(bohr)$	11.722241	11.68434	11.485363	11.280223	11.067337
$V(bohr^3)$	1610.76409	1594.81578	1515.07516	1435.33428	1355.59327

On note qu'une structure cubique est obtenue pour $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ avec le groupe d'espace $P\bar{4}3m (N^0215)$.

De plus lorsque la pression est augmentée, le paramètre du réseau ($a = b = c$) et le volume V diminuent par rapport à l'état fondamental du composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ et du composé ZnTe pur.

La figure (III.12), représente les variations de paramètre du réseau a pour le composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ sous l'effet de la pression de 0,290 GPa à 11,317 GPa en utilisant l'approximation PBE-GGA .

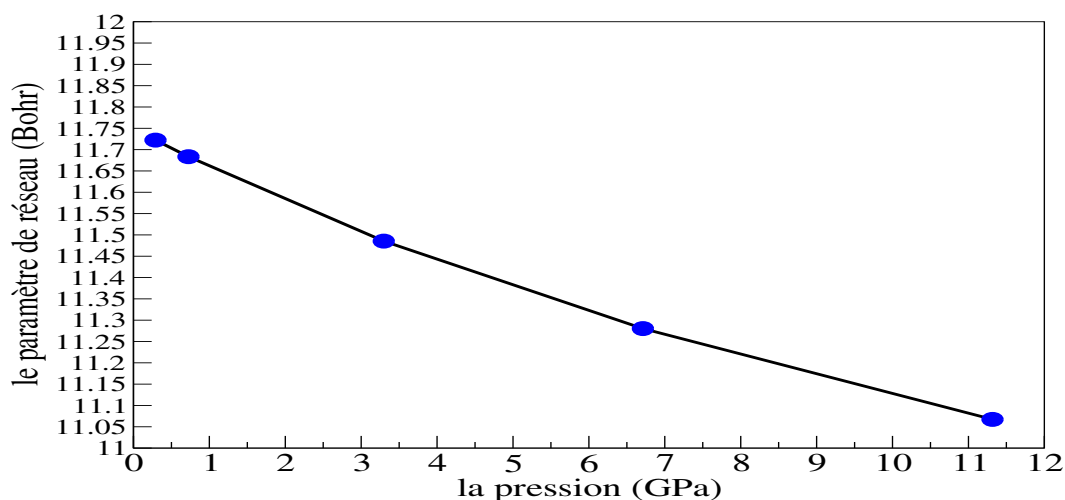


Figure III.12 – La variation de paramètre de maille a en fonction de la pression

III.3.2 L'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques.

Dans ce paragraphe, nous présentons nos résultats sur les propriétés électroniques du matériau $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ sous pression hydrostatique allant de 0.290 GPa à 11,317 GPa .

Les figures(III.13a,III.13b,III.14a,III.14b , III.15a ,III.15b) montrent les structures de bandes d'énergie polarisées en spin de composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ sous les pressions [0.725 GPa , 3.298 GPa , 6.712 GPa], où les structures de bandes ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin irréductible en utilisant l'approximation $TB-mBJ$. Le niveau de Fermi E_F est fixé à énergie nulle.

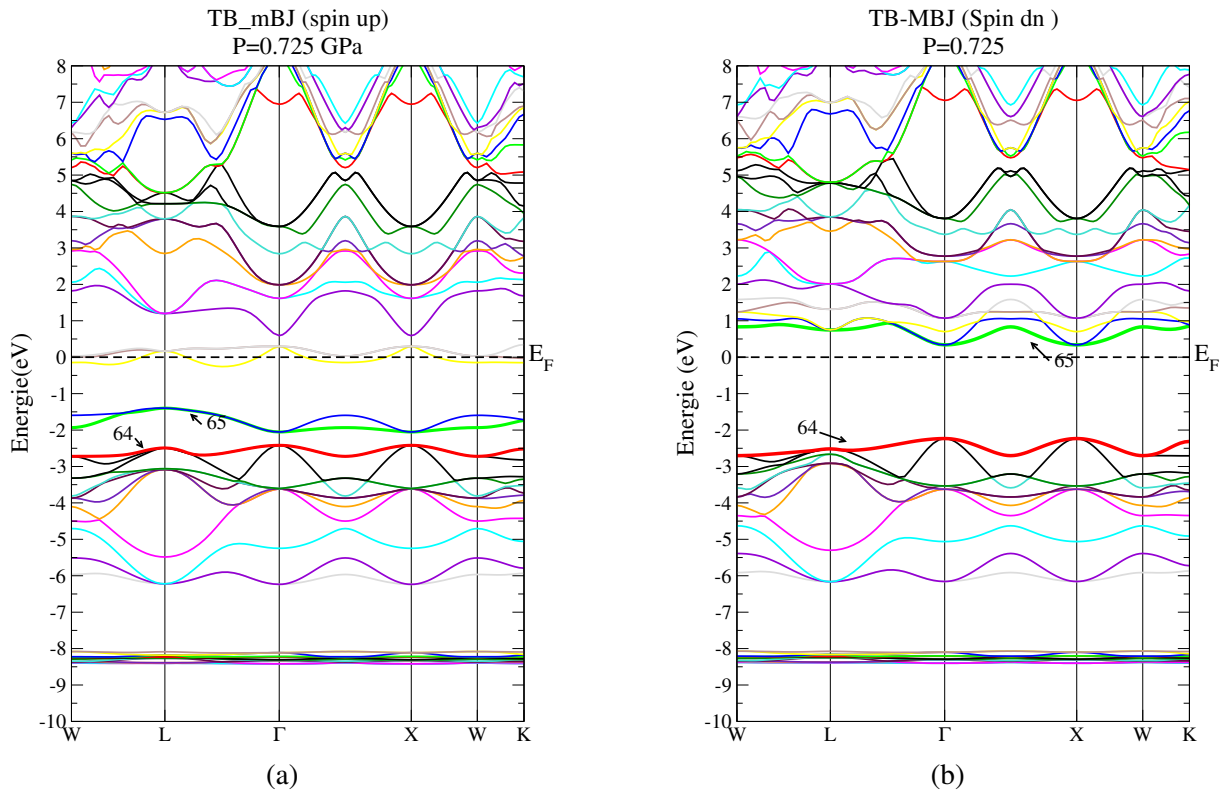


Figure III.13 – La structure de bande du composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ en utilisant l'approximation TB-mBJ sous pression= 0.725 GPa

D'après les figures (III.13a,III.13b,III.14a,III.14b) il est clair que le composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ jusqu'à 3.298 GPa est un composé semi-métallique, avec un caractère semi-conducteur pour les spins minoritaires et un caractère métallique pour les spins majoritaires.

Nous remarquons également, en observant les bandes d'énergie relatives aux spins minoritaires de $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ que le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont situés au point Γ de la zone de Brillouin, donc la nature de gap est directe comme celle de composé pur $ZnTe$.

les structures de bandes d'énergie pour la pression 6,712 GPa sont illustrées sur les figures (III.15a ,III.15b).

D'après ces figures, on remarque que les bandes de valence et les bandes de conduction sont situées en dessous du niveau de Fermi pour les deux spins; on peut dire que le composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ est un métal sous cette pression.

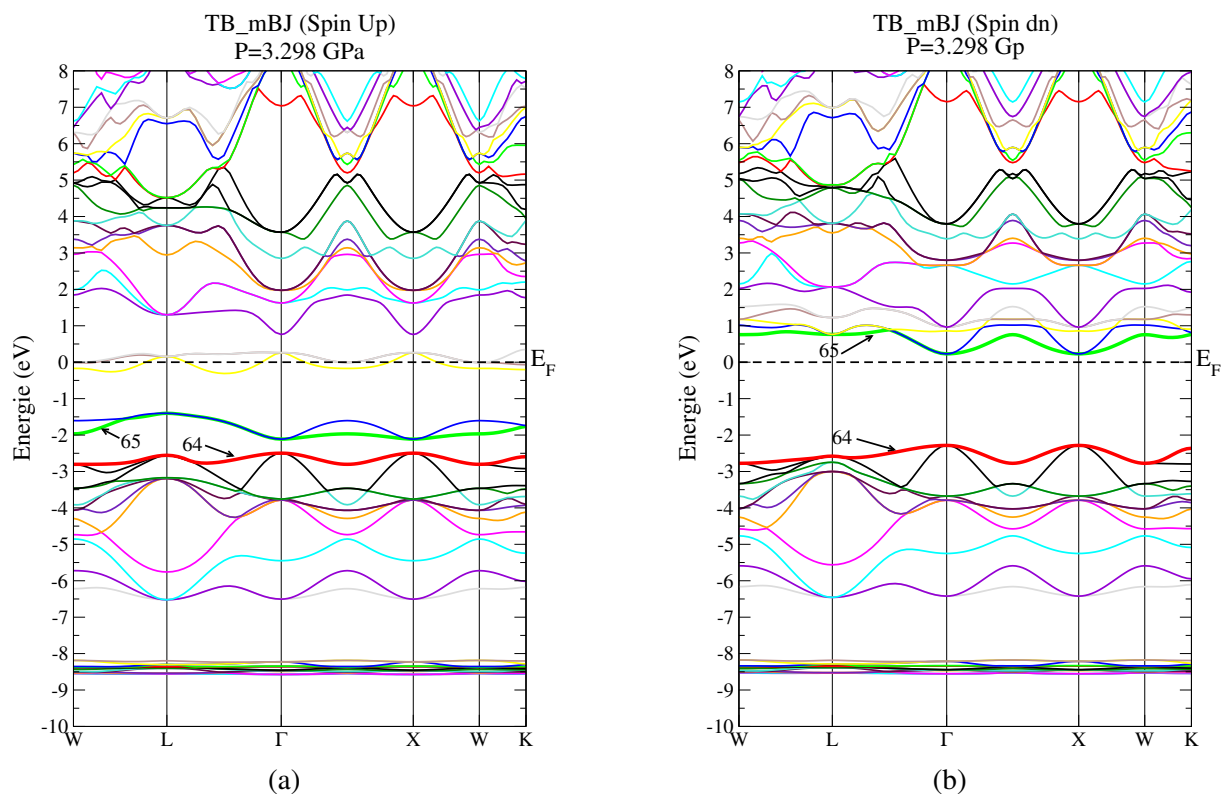


Figure III.14 – La structure de bande du composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ en utilisant l'approximation TB-mBJ sous pression= 3.298 GPa

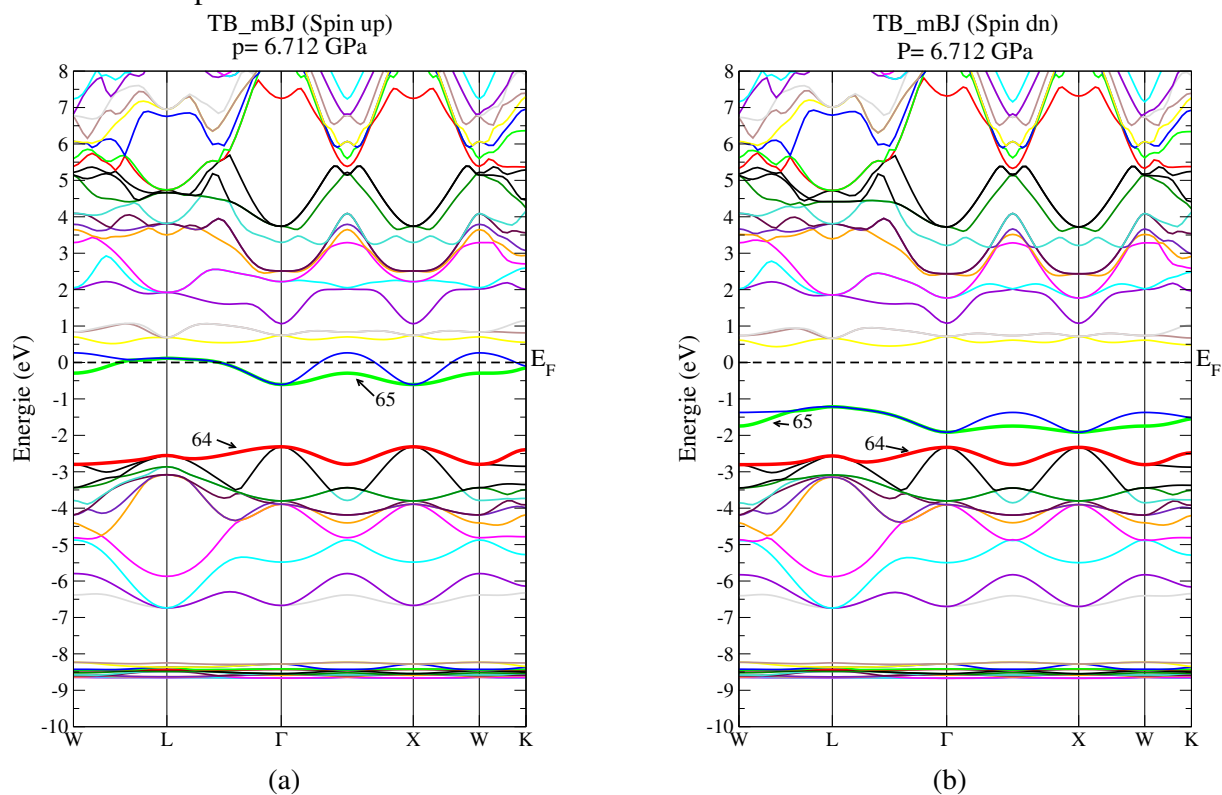


Figure III.15 – La structure de bande du composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ en utilisant l'approximation TB-mBJ sous pression= 6.712 GPa

Par rapport aux structures de bandes de l'état fondamental nous constatons des changements des niveaux énergétiques. Ces changements au niveau des bandes de valence et des bandes de conduction entraînent une variation dans le gap d'énergie.

Les valeurs des gaps d'énergies obtenues sous les pressions de 0.290 GPa à 11,317 GPa sont groupées dans le tableau (III.7).

Tableau III.7 – Les variation des gaps énergétiques en fonction de la pression en utilisant l'approximation TB-mBJ

la pression(GPa)	0.290	0.725	3.298	6.712	11.317
$E_g^{(mBJ)}$ (eV)	2.629	2.619	2.563	0	0

les variations des gaps d'énergies sous l'effet de la pression de 0.290 GPa à 11,317 GPa sont illustrées dans la figure (III.16).

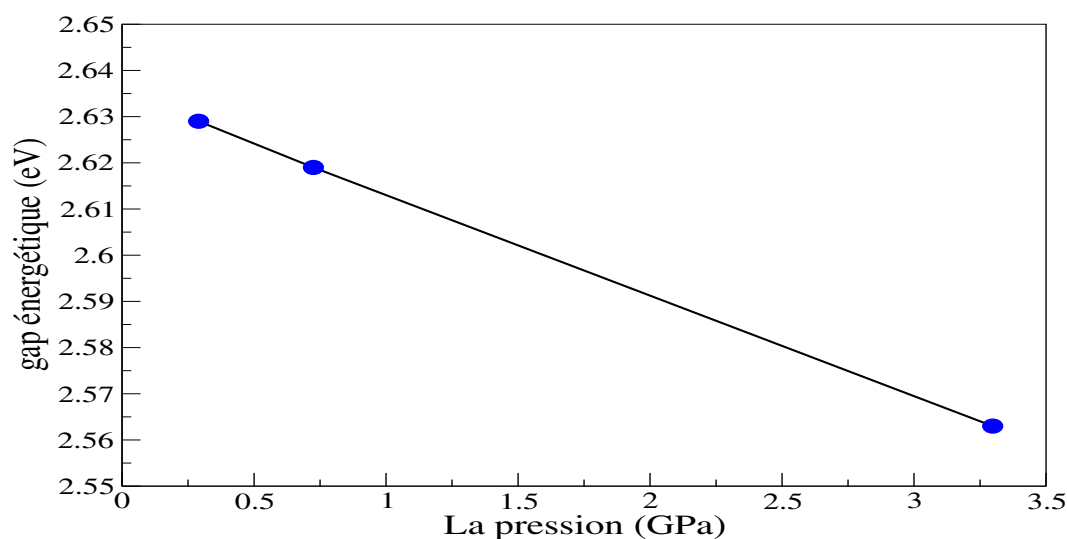


Figure III.16 – Les variation des gaps énergétiques en fonction de la pression en utilisant l'approximation TB-mBJ

Il est clair que le gap énergétique des spins minoritaires de composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ diminue avec l'augmentation de la pression de 0.290 GPa à 11,317 GPa.

Densités d'états électroniques (DOS)

Pour une meilleure compréhension et une interprétation plus facile des différentes structures des bandes d'énergie pour le composé ternaire $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ sous l'effet de la pression de 0.290 GPa à 11,317 GPa, nous avons calculé les courbes de densités d'états totales et partielles (DOS et PDOS) respectivement, pour décrire qualitativement les contributions atomiques aux différents états de bandes.

Les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états projetée sur des orbitales atomiques de chaque composé (les états s, p, d). Le niveau d'énergie de Fermi est pris comme origine des énergies.

Les résultats obtenus par l'approximation TB-mBJ sont présentés sur les figures (III.17a, III.17b, III.18).

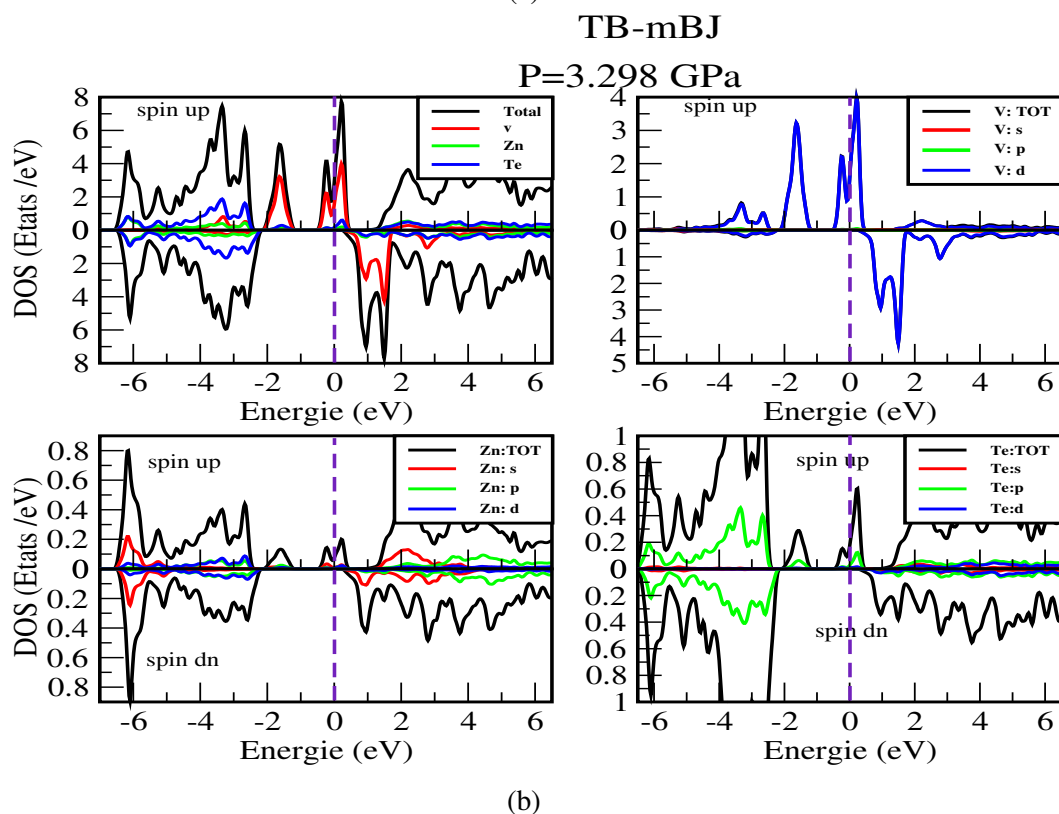
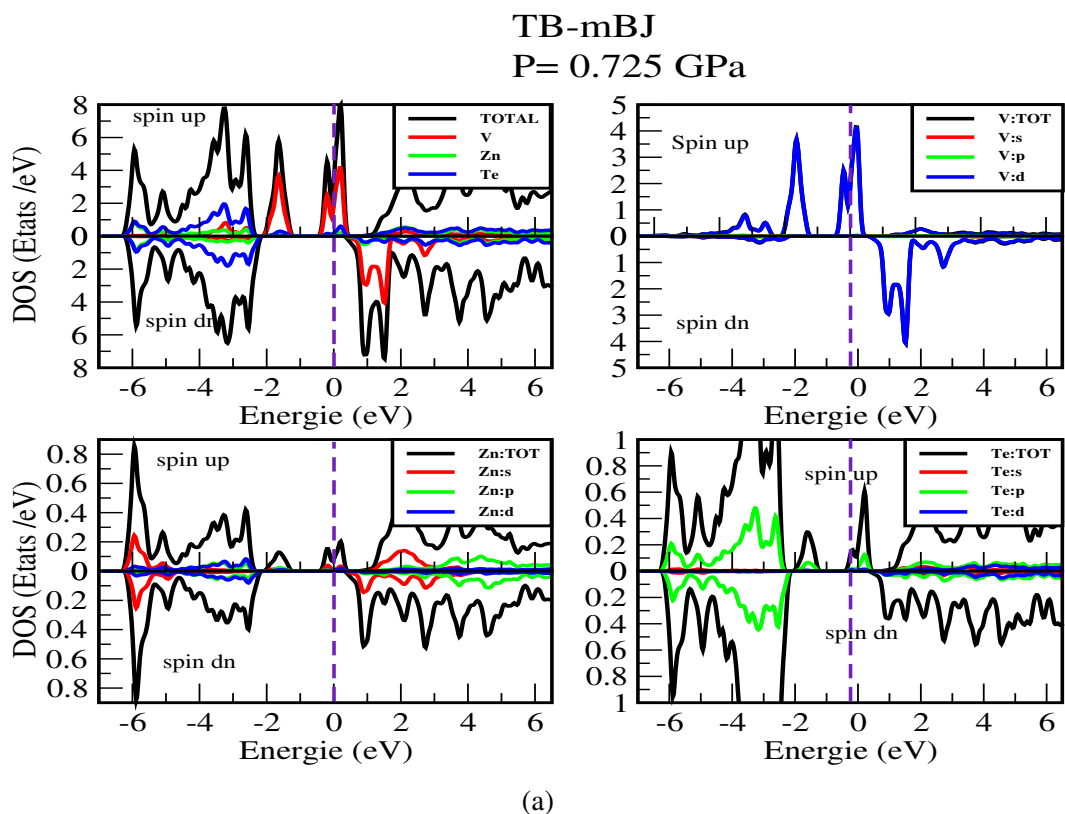


Figure III.17 – Les densités d'états totales et partielles obtenues pour le composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ par l'approximation TB-MBJ sous la pression $P=0.725\text{GPa}$ (en haut) et $P=3.298\text{ GPa}$ (en bas)

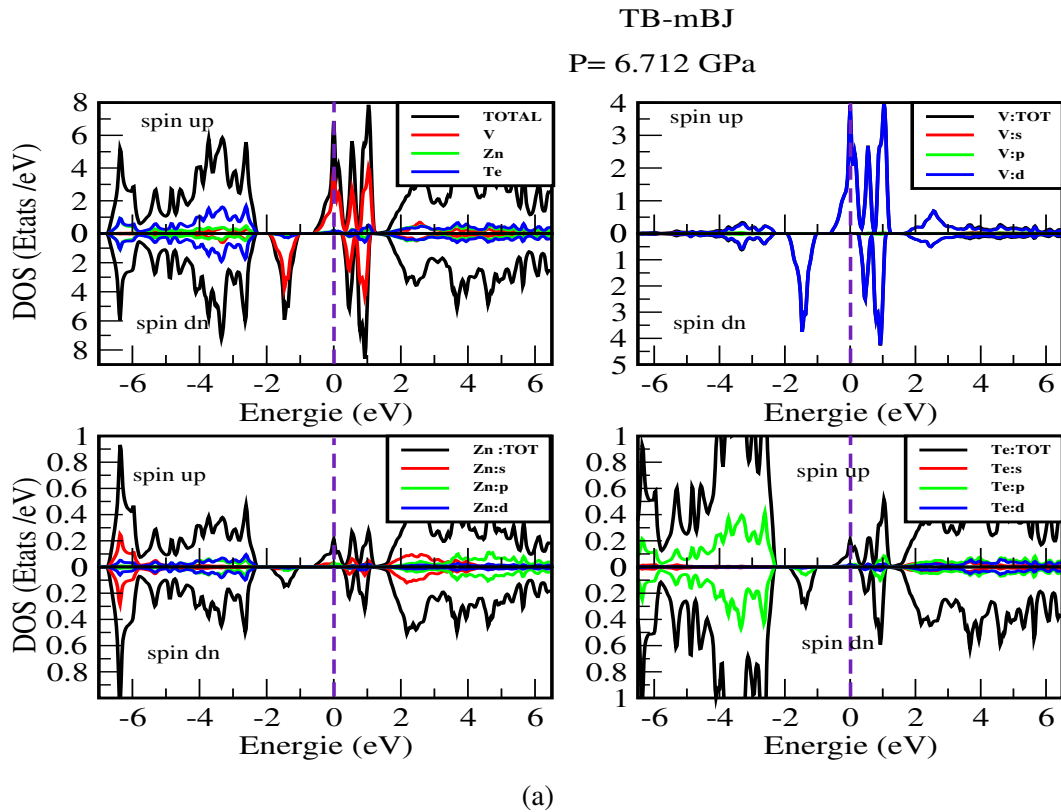


Figure III.18 – Les densités d'états totales et partielles obtenues pour le composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ par l'approximation TB-MBJ sous la pression $P=6.712$ GPa

Comme nous l'avons déjà mentionné, les résultats illustrés sur les figures (III.17a, III.17b) montrent que pour le composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ sous les pressions de 0.725 GPa et 3,298 GPa, les DOS obtenus avec les deux approximations sont très similaires et présentent un comportement semi-métallique avec une polarisation de spin au niveau de Fermi.

Les courbes de densités d'états partielles montrent que la bande de valence, située à -6,5 eV et à -1,2 eV provient principalement des états p de Te et les états d de V avec une petite contribution des états s de Zn, incluant les spins majoritaires et les spins minoritaires.

Nous pouvons également remarquer, à partir de ces figures, que la partie située dans l'intervalle d'énergie comprise entre -1.2 eV et 0.5 eV de spin majoritaire, principalement due aux états d de V qui traversent le niveau de Fermi de quelques électrons-volts provoquant son comportement presque semi métallique qui est déjà discuté.

Et en fin la partie située dans l'intervalle d'énergie comprise entre 0.5 eV et 6.5 eV provient principalement des états d de V.

Pour la pression 6.712 GPa, les résultats sont illustrés sur les figures (III.18). D'après cette figure, le matériau a le caractère métallique dont le niveau de fermi situé dans une zone non nulle de la densité.

III.3.3 L'effet de pression hydrostatique sur les moments magnétiques.

les moments magnétiques atomiques m^{Te}, m^{Zn}, m^V des atomes Te, Zn et V, respectivement, et le moment magnétique total M^{tot} du composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ sous les pressions de 0.290 GPa à 11,317 GPa calculés par l'approximation PBE-GGA sont dans le Tableau (III.8).

Tableau III.8 – La variation des moments magnétiques atomiques m^{Te}, m^{Zn}, m^V et le moment magnétique total M^{tot} du $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ sous les pressions $[0, 290 - 11, 317]GPa$.

la pression(GPa)		0.290	0.725	3.298	6.712	11.317
PBE-GGA	$M^{tot}(\mu_B/cellule)$	3.00118	3.0012	3.00127	3.00134	3.00039
	$m^V(\mu_B)$	2.11432	2.10815	2.07441	2.03644	1.99309
	$m^{Zn}(\mu_B)$	0.02208	0.02218	0.02293	0.02416	0.02599
	$m^{Te}(\mu_B)$	-0.02668	-0.02644	-0.02499	-0.02309	-0.02052

Bien que le ZnTe pur est un semi-conducteur à bande interdite directe sans magnétisme, un moment magnétique total intégral notable $3 \mu_B/cellule$ est toujours obtenu pour $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ sous des pressions de 0.290 GPa à 11.317 GPa, cette valeur entière de magnéton de Bohr du moment magnétique spécifie le caractère ferromagnétique.

Les variations des moments magnétiques atomiques m^V d'atome V, et le moment magnétique total M^{tot} du $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ sous les pressions $[0, 290 - 11, 317]GPa$ calculés par l'approximation PBE-GGA sont présentées sur les figures (III.19,III.20) respectivement.

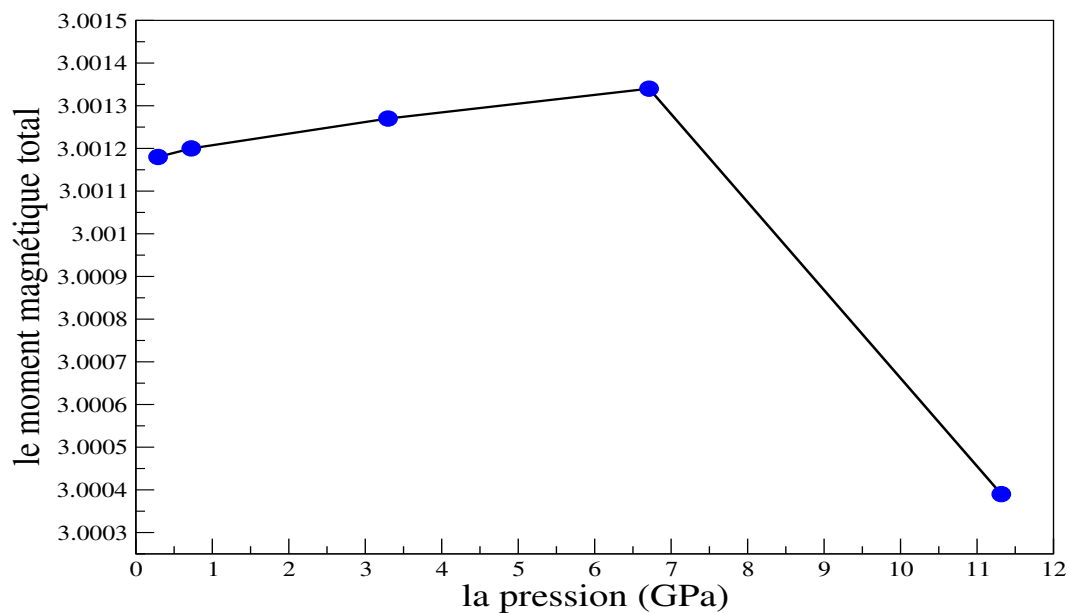


Figure III.19 – La variation de moment magnétique total en fonction de la pression

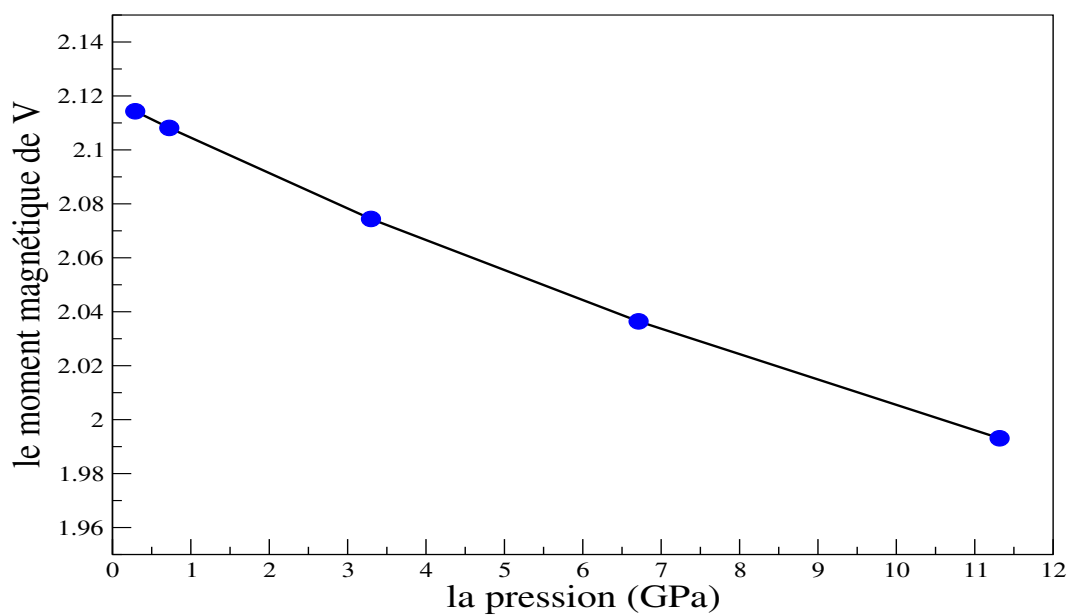


Figure III.20 – La variation de moment magnétique de l'atome V en fonction de la pression

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvag, B.G. Svensson, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 155104.
- [2] K. Sato, M. Hanafusa, A. Noda, A. Arakawa, M. Uchida, T. Asahi, O. Oda, *J. Cryst. Growth* 214/215 (2000) 1080.
- [3] W. Koch, M.C. Holthausen, *A chemist's Guide to Density Functional Theory*, WileyVCH, 2000, Weinheim, Germany.
- [4] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 30 (1944) 244.
- [5] O.Zakharov , A.Rubio , X.Blase ,M.L.Cohen et S.G.Louie ,*Phys . Rev . B*, vol 50 , N 15 ,1994
- [6] D. Ren, B. Xiang, Y. Gao, C. Hu, H. Zhang, *Ab initio study of lattice instabilities of zinc chalcogenides ZnX (X= O, S, Se, Te) induced by ultrafast intense laser irradiation*, *AIP Adv.* 7 (2017), 095021.
- [7] R.Franco ,P.Mori-Sanches , J.M.Recio , *theoretical compressibilities of high-pressure Zn Te polymorphs* , *Physical Review B*68 (2003) 195208
- [8] M. Djama, *MÉMOIRE DE MASTER, Étude de l'effet de l'impureté magnétique sur les propriétés électroniques de Zn Te*, Université 8 mai 1945 Guelma, 2019
- [9] N. E. Christensen and O. B. Christensen, *Phys. Rev. B* 33, 4739 (1986).
- [10] M.Z. Huang, W.Y. Ching, *Calculation of optical excitations in cubic semiconductors II. Second-harmonic generation*, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 9464.

- [11] O. Maksimov, M.C. Tamargo, *Appl. Phys. Lett* 79 (2001) 782.
- [12] M. Lidner, G.F. Schotz, P. Link, H.P. Wagner, W. Kuhn, W. Gebhardt, *J. Phys. Condens. Matter* 4 (1992) 6401.
- [13] B. N. Brahmi, A. E. Merad, M. R. Boufatah, propriétés électroniques du ZnX (X=S, Se, Te) via des approximations quantiques etude par la fonctionnelle de la densité, CNPA VIII, Béjaia 11-13 novembre 2008.
- [14] Sun-Ghil Lee and K.J.Chang, First principles study of the structural properties of MgS, MgSe, ZnS and ZnSe based superlattices, *Phys review B* Vol 52 (1995)3.
- [15] K. Yoshino, M. Yoneta, K. Ohmori, H. Saito, M. Ohishi, and T. Yabe, “Annealing effects of a high-quality ZnTe substrate,” *J. Electron. Mater.* 33(6), 579–582 (2004).
- [16] A. Luque, A. Martí, and C. Stanley, “Understanding intermediate-band solar cells,” *Nat. Photonics* 6(3), 146–152 (2012).
- [17] T. Tanaka, K. Saito, M. Nishio, Q. Guo, and H. Ogawa, “Enhanced light output from ZnTe light emitting diodes by utilizing thin film structure,” *Appl. Phys. Express* 2(12), 122101 (2009).
- [18] B. Ferguson and X. C. Zhang, “Materials for terahertz science and technology,” *Nat. Mater.* 1(1), 26–33 (2002).
- [19] K Sato and H Katayama-Yoshida, *Semicond. Sci. Technol.* 17 367–376 (2002).
- [20] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 30 (1944) 244.
- [21] O.Zakharov , A.Rubio , X.Blase ,M.L.Cohen et S.G.Louie ,*Phys . Rev . B*, vol 50 , N 15 ,1994.
- [22] D. Ren, B. Xiang, Y. Gao, C. Hu, H. Zhang, Ab initio study of lattice instabilities of zinc chalcogenides ZnX (X= O, S, Se, Te) induced by ultrafast intense laser irradiation, *AIP Adv.* 7 (2017), 095021.
- [23] R.Franco ,P.Mori-Sanches , J.M.Recio , theoretical compressibilities of high-pressure Zn Te polymorphs , *Physical Review B*68 (2003) 195208

- [24] M. Djama, MÉMOIRE DE MASTER, Étude de l'effet de l'impureté magnétique sur les propriétés électroniques de Zn Te, Université 8 mai 1945 Guelma, 2019
- [25] N. E. Christensen and O. B. Christensen, Phys. Rev. B 33, 4739 (1986).
- [26] M.Z. Huang, W.Y. Ching, Calculation of optical excitations in cubic semiconductors II. Second-harmonic generation, Phys. Rev. B 47 (1993) 9464.
- [27] O. Maksimov, M.C. Tamargo, Appl. Phys. Lett 79 (2001) 782.
- [28] M. El Amine Monir et al. / Journal of Magnetism and Magnetic Materials 378 (2015) 41–49
- [29] Mémoire de MAGISTER, L'effet de la pression sur les propriétés électroniques et optiques des composés LiMgX (X=N, P, As), Université de 08 Mai 1945-Guelma, Salmi Hanane, (2008).
- [30] T. Tanaka, K. Saito, M. Nishio, Q. Guo, and H. Ogawa, “Enhanced light output from ZnTe light emitting diodes by utilizing thin film structure,” Appl. Phys. Express 2(12), 122101 (2009).
- [31] B. Ferguson and X. C. Zhang, “Materials for terahertz science and technology,” Nat. Mater. 1(1), 26–33 (2002).

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce travail était de déterminer les propriétés électroniques du composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ sous l'effet de la pression hydrostatique allant de 0.290 GPa à 11,317 GPa en utilisant la méthode FP-LAPW dans le cadre de la DFT implémentée dans le code Wien2k.

Nous avons commencé par l'étude des propriétés structurales du semi-conducteur ZnTe, dans la phase zinc blende. Cette étude, basée sur l'approximation GGA, nous a permis de déterminer la valeur du paramètre cristallin, le module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 . Nous avons montré que nos résultats concordent raisonnablement avec les données expérimentales et avec d'autres résultats théoriques disponibles dans la littérature.

Concernant les propriétés électroniques, on a trouvé que le composé ZnTe possède un gap direct suivant la direction $\Gamma^V \rightarrow \Gamma^C$ et la valeur calculée de ce gap est en bon accord avec les résultats des autres travaux théoriques. On note que le gap calculé par l'approximation TB-mBJ est plus proche de la valeur trouvée par l'expérience en comparaison avec la valeur trouvée par l'approximation PBE- GGA.

Ensuite, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques du composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ où l'incorporation de l'élément magnétique V dans la maille cristalline de ZnTe au site de l'atome Zn a augmenté le paramètre de réseau.

De plus, L'analyse de la structure électronique polarisée en spin montre que le composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ est ferromagnétique semi- métallique. Ce comportement est caractérisé par un caractère métallique de spin majoritaire et un caractère semi-conducteur de spin minoritaire.

De plus, la forte hybridation p-d entre les états d de V et p de Te est à l'origine du ferromagnétisme observé dans nos structures simulées, caractérisé par une valeur entière de moment magnétique total égale à $3 \mu_B$, Cette valeur provient principalement de l'atome magnétique V avec une faible contribution des atomes Zn et Te.

En effet, l'hybridation p-d entre les états d de V et p de Te réduit le moment magnétique de V de sa valeur de charge d'espace libre, et produit des moments magnétiques locaux sur les sites non magnétiques de Zn et Te.

Enfin, d'après l'étude des propriétés de $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ sous l'effet de la pression hydrostatique allant de 0.290 GPa à 11.317 GPa nous avons trouvé que :

Le paramètre de réseau diminue avec l'augmentation de la pression.

À partir des structures de bandes, des densités d'états et des valeurs des moments magnétiques on a déduit que le composé étudié est un semi-métal ferromagnétique à gap direct sous les pressions allant jusqu'à 3.298 GPa, avec des moments magnétiques entiers .

Pour la pression 6.712 GPa, il perd le caractère semi-métallique et devient un métal.

On peut ainsi dire que le composé $Zn_{0.75}V_{0.25}Te$ peut être utilisé dans le domaine de la spintronique à des pressions allant jusqu'à 3.298 GPa.

Cette étude reste prédictive à cause de l'absence de données expérimentales et théoriques, et ça peut être complétée par d'autres propriétés physiques (élastiques, optiques, thermiques, thermodynamiques...).