

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 :

Djama Marwa

**Étude de l'effet de l'impureté magnétique sur les
propriétés électroniques de ZnTe.**

Sous la Direction de : Pr. Djeroud Sacia

Juin 2019

Dédicace

Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et immense joie, que je dédie mon travail :

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

A mes frères et ma sœur

A toutes mes amies.

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

A toute ma famille.

Djama Marwa

Remerciements

Un très grand merci à mon dieu ALLAH qui est toujours à présent avec moi dans les moments faciles et difficiles de la vie.

Je tiens avant tout à remercier de fond du cœur Mme Djeroud Sacia, Professeur à l'université de Guelma, d'avoir proposé, dirigé et suivi ce travail.

J'exprime mes remerciements les plus chaleureux à Monsieur K. Zanat, Professeur à l'université de Guelma, pour m'avoir fait bénéficier de ses connaissances scientifiques, ses conseils tout au long de ce travail, son encouragement, sa gentillesse.

Je voudrais remercier ma famille et surtout mes parents pour leur soutien moral et financier durant ces années d'étude.

En fin, je remercie tous mes collègues à l'université de Guelma pour leurs Conseils et leur aide.

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier l'effet de l'impureté magnétique sur les propriétés électroniques du semi-conducteur ZnTe, 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).

Nous avons commencé par le calcul des propriétés structurales et électroniques du binaire ZnTe. Le paramètre de structure est obtenu à l'équilibre en minimisant l'énergie totale en fonction du volume. L'analyse de la structure électronique confirme le caractère a gap direct de ZnTe.

Ensuite, nous avons introduit un atome de métal de transition dans ZnTe.

Les résultats obtenus montrent que le composé $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$ est semi-métallique ferromagnétique. Ce comportement est caractérisé par un caractère métallique pour le spin up et un caractère semi-conducteur pour le spin down.

De plus, le ternaire $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$ a acquis un moment magnétique total de $4 \mu_B$ et de petits moments magnétiques locaux sur les sites non magnétiques Zn et Te sont produits.

Summary

The aim of this work is to study the effect of the magnetic impurity on the electronic properties of the ZnTe semiconductor. For this purpose, we have used the linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) in the framework of the theory of the density functional (DFT) implemented in the Wien2K code with the generalized gradient approximation (GGA).

We started by calculating the structural and electronic properties of the ZnTe binary. The structure parameter is obtained at equilibrium by minimizing total energy as a function of volume. The analysis of the electronic structure confirms the direct gap character of ZnTe. Then we introduced a transition metal atom in ZnTe.

The results obtained show that the compound $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$ is semi-metallic ferromagnetic. This behavior is characterized by a metallic character for the spin up and a semiconductor character for the spin down.

In addition, the ternary $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$ has acquired a total magnetic moment of 4 and small local magnetic moments on non-magnetic sites Zn and Te are produced.

ملخص

الغرض من هذه الدراسة هو دراسة تأثير الشوائب المغناطيسية على الخصائص الإلكترونية لشبه الناقل ZnTe ولهذا استخدمنا طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW في إطار نظرية الكثافة الدالية DFT المتوفرة في برنامج Wien2K، مع تقريب التدرج المعمم (GGA) بدأنا بحساب الخصائص البنيوية والإلكترونية ل الثنائي ZnTe، يتم الحصول على متغيرات البنية عند التوازن عن طريق تقليل الطاقة الكلية كدالة للحجم. يؤكد تحليل البنية الإلكترونية على شخصية الفجوة المباشرة لـ ZnTe. ثم قدمنا بزيادة ذرة معدنية انتقالية لـ ZnTe أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن المركب $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$ مغناطيسي نصف معدني. يتميز هذا السلوك بسلوك معدني للدوران وسلوك شبه ناقل للدوران. بالإضافة إلى ذلك، اكتسب الثلاثي $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$ قوة تحريض مغناطيسية إجمالية قدرها $4\mu_B$ وقوات تحريض مغناطيسية محلية صغيرة في مواقع غير مغناطيسية Zn و Te يتم إنتاجها .

Tables des matières

| | |
|-----------------------------------|----------|
| Introduction générale..... | 1 |
| Références..... | 3 |

Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

| | |
|---|----|
| Introduction..... | 4 |
| I.1. Équation de Schrödinger..... | 4 |
| I.2. L'approximation de Born-Oppenheimer..... | 5 |
| I.3. L'approximation de Hartree-Fock..... | 6 |
| I.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)..... | 7 |
| I.4.1. Théorème de Hohenberg et Kohn | 8 |
| I.4.2. Équation de Kohn-Sham..... | 8 |
| I.5. Résolution de l'échange et de corrélation..... | 9 |
| I.5.1. Approximation de la densité locale LDA..... | 9 |
| I.5.2. Approximation du gradient généralisé GGA..... | 10 |
| I.6. Résolution des équations de Kohn-Sham | 10 |
| I.7. La self-consistance dans les calculs de la DFT | 12 |
| I.8. Implémentation de la DFT dans l'étude des propriétés des matériaux | 13 |
| Références..... | 14 |

Chapitre II : Méthode des ondes planes augmentées et linéaires (FP-LAPW)

| | |
|--|----|
| Introduction..... | 15 |
| II.1. Méthode des ondes planes augmentées et linéaires (FP-LAPW) | 15 |
| II.1.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)..... | 15 |
| II.1.2. Principe de la méthode des ondes planes augmentées et linéaires (LAPW) | 18 |
| II.2. Les rôles des énergies de linéarisation E_l | 17 |
| II.3. Concept de la méthode FP-LAPW | 18 |
| II.4. Le code de calculs Wien2k..... | 19 |
| II.4.1. Structure du code Wien2k | 20 |

| | |
|-----------------|----|
| Références..... | 21 |
|-----------------|----|

Chapitre III : Résultats et discussions

| | |
|--|-----------|
| Introduction..... | 24 |
| III.1. Étude du binaire ZnTe..... | 25 |
| III.1.1. Détails de calcul..... | 25 |
| III.1.2. Tests de convergence..... | 25 |
| III.1.3. Propriétés Structurales..... | 27 |
| III.1.4. Propriétés électroniques..... | 29 |
| III.1.4.1. Structure de bandes d'énergie..... | 29 |
| III.1.4.2. La densité d'états électroniques..... | 31 |
| III.2. L'effet de l'impureté magnétique sur les propriétés électroniques de ZnTe | 33 |
| Introduction..... | 33 |
| III.2.1. Détails de calcul..... | 33 |
| III.2.2. propriétés Structurales de $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$ | 34 |
| III.2.3. Propriétés électroniques..... | 35 |
| III.2.3.1. Structure de bandes d'énergie..... | 35 |
| III.2.3.2. La densité d'états électronique..... | 37 |
| III.2.4. Propriétés magnétique de $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$ | 40 |
| III.2.5. L'effet de pression sur le moment magnétique | 41 |
| Références..... | 42 |
| Conclusion générale..... | 43 |

Liste des figures

| Figures | Titres | Pages |
|---------|---|-------|
| I.1 | Le diagramme du calcul self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité. | 11 |
| II.2 | Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT ». | 16 |
| II.3 | Cycle utilisé par l'organigramme du code Wien2K. | 22 |
| III.1 | La structure cristalline du ZnTe. | 24 |
| III.2 | La variation de l'énergie totale de ZnTe en fonction du nombre de points k. | 26 |
| III.3 | La variation de l'énergie totale de ZnTe en fonction du paramètre Rkmax. | 26 |
| III.4 | La variation de l'énergie totale en fonction de volume du ZnTe. | 28 |
| III.5 | La structure de bande de ZnTe dans la phase zinc blende. | 30 |
| III.6 | Les densités d'états totales et partielles de ZnTe dans la phase zinc blende. | 31 |
| III.7 | La structure cristalline de composé $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$. | 33 |
| III.8 | La variation de l'énergie totale en fonction de Volume de ZnTe dopé avec le Cr. | 34 |
| III.9 | structure de bandes d'énergie polarisées du composé $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$. | 36 |
| III.10 | Densités d'états électroniques totale du composé $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$ Et des atomes Zn, Te et Cr. | 38 |
| III.11 | Densités d'états électroniques partielles des atomes constituant $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$. | 39 |
| III.12 | La variation de moment magnétique en fonction de la pression. | 41 |

Listes des Tableaux

| tableaux | Titres | pages |
|----------|--|-------|
| III.1 | Les paramètres utilisés dans le calcul pour le ZnTe. | 27 |
| III.2 | Les propriétés structurales du ZnTe. | 28 |
| III.3 | Nos valeurs du gap de ZnTe en comparaison avec autres valeurs théorique et expérimental. | 30 |
| III.4 | Paramètres structuraux à l'équilibre comparés avec d'autres calculs théoriques et données expérimentales pour le ternaire $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$. | 35 |
| III.5 | Les Valeurs de gap d'énergie de spin down de composé $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$. | 37 |
| III.6 | les distances entre les différents atomes de composé $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$. | 40 |
| III.7 | Moment magnétique total et locaux des éléments Cr,Zn,Te dans le composé $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$. | 40 |

Introduction générale

La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs. Elle constitue à ce titre un domaine très actif de la recherche et technologie modernes.

Dans le domaine des semi-conducteurs, ces dernières années ont été marquées par un effort soutenu dans la croissance et la maîtrise de nouveaux matériaux à fortes potentialités technologiques [1].

Parmi les matériaux semi-conducteurs, les semi-conducteurs II-VI sont importants pour de nombreuses applications comme appareils émetteurs de lumière blanche, des éléments de cellules solaires, ou des couches conductrices transparentes tampon fins.

Ces matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans la réalisation des dispositifs électroniques et optoélectronique [2].

Le tellure de zinc (ZnTe) fournit des aspects intéressants pour l'investigation de la physique fondamentale, car ils présentent une liaison covalente et réduisent la polarité des éléments et sont parmi les matériaux semi-conducteurs du groupe II-VI le plus importants en raison de leur vaste potentiel d'applications dans différents dispositifs optoélectroniques spécifiquement les diodes laser émettant de la lumière visible et dans la région bleue du spectre. Ils sont aussi largement utilisés pour leur grande efficacité dans les boîtes quantiques [2].

Les semi-conducteurs II-VI composés des éléments des colonnes II et VI de la Classification périodique des éléments, présentent la particularité de pouvoir incorporer des éléments magnétiques (appelés Métaux de Transitions). Ceci a conduit à une grande avancée technologique où l'électronique combinée au magnétisme a donné naissance à la Spintronique (Électronique de Spin). Cette dernière utilise le spin et permet d'exploiter les nouveaux phénomènes physiques qui peuvent se produire. En effet, 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 [3].

Parmi les méthodes ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées de Potentiel total (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises, actuellement, pour le Calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle est semblable à la méthode APW pour traiter les semi-conducteurs [4].

Le tellure de zinc peut être facilement dopé. Il s'agit donc de l'un des matériaux semi-conducteurs les plus utilisés en optoélectronique. Le ZnTe a été dopé avec le vanadium

(V), le manganèse (Mn), le chrome (Cr), dans notre étude nous avons intéressé par le dopage de ZnTe par le Chrome.

En se basant sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées et du potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet de spin, introduits par le métal de transitions (Cr), sur les propriétés électroniques de semi-conducteur de type II-VI (ZnTe) [3].

Ce mémoire est composé de 3 chapitres organisés comme suit :

-Le premier chapitre présente la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), les équations de Kohn et Sham, les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation.

-Le deuxième est consacré à un rappel sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et le code Wien2k.

-le troisième chapitre présente les résultats de simulations obtenus avec leur interprétation.

Enfin, on termine par une conclusion générale.

Références :

- [1] A. BOUMAZA, THÈSE DE DOCTORAT, UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR ANNABA ,2014
- [2] M. BOUDOUANI, MÉMOIRE DE MASTER, UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEN ,2017.
- [3] W. BENSTAALI, THÈSE DE DOCTORAT, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM,2014.
- [4] S. KHOUALDIA, MEMOIRE DE MASTER, UNIVERSITÉ LARBI TÉBESSI, TE-BESA,2016.

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Introduction :

L'étude des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier un système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ces propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. Plusieurs approximations ont été proposées pour résoudre ce problème ; l'une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) que nous utiliserons dans cette étude.

Les méthodes ab-initio sont des techniques théoriques qui permettent de déterminer la structure électronique d'une association de particules élémentaires, les ions et les électrons en interaction. De nombreux chercheurs ont contribué au perfectionnement de ces méthodes de calcul, l'évolution de l'informatique aidant, cela a permis de faire de la simulation numérique avec comme point de départ l'équation de Schrödinger.

I.1. Équation de Schrödinger :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés des particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger :

$$H \Psi = E \Psi \quad (\text{I.1})$$

Tel que E est l'énergie de l'état fondamental du cristal décrit par la fonction d'onde Ψ du cristal. H est l'hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{tot} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (\text{I.2})$$

Dans laquelle les termes T_e , T_N , V_{e-e} , V_{N-N} et V_{e-N} correspondent respectivement à :

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{I.3})$$

T_e : (est l'énergie cinétique des électrons)

$$T_N = \frac{-\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \quad (\text{I.4})$$

T_N : (est l'énergie cinétique des noyaux)

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i r_j|} \quad (\text{I.5})$$

V_{e-e} : Interaction répulsive (électron-électron)

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |R_k R_l|} \quad (I.6)$$

V_{N-N} : Interaction répulsive noyau-noyau

$$V_{e-N} = \sum_{i,k \neq i} U_{ik} = - \sum_{i,k \neq i} \frac{e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 |R_k r_i|} \quad (I.7)$$

V_{e-N} : interaction attractive noyaux –électron.

e est la charge de l'électron

m est la masse de l'électron

M est la masse de noyau

r_i, r_j définissant les positions des électrons (i) et (j) respectivement.

R_k, R_l définissant les positions des noyaux (k) et (l) respectivement.

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.

I.2. L'approximation de Born-Oppenheimer :

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, d'après Born et Oppenheimer [1], on peut négliger leurs mouvements par rapport à ceux des électrons et on ne prend en compte que ceux des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_N des noyaux, l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{N-N} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{tot} = H_e + V_{N-N} \quad (I.8)$$

$$\text{tel que } H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (I.9)$$

H_e est l'hamiltonien électronique, donc on obtient une équation très simple par rapport à

l'originale. Et le problème est réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres pour les électrons, autrement dit résoudre l'équation :

$$H_e \Psi = E_e \Psi \quad (I.10)$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celle du système

$$\Psi_{sys}(r, R) = \chi(R) \varphi(r, R) \quad (I.11)$$

Où $\chi(\mathbf{R})$ est la fonction d'onde des noyaux et $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est la fonction d'onde des électrons avec les noyaux fixes dans la position \mathbf{R} . La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixes des noyaux.

L'énergie du système sera :

$$E_{sys} = E_{el} + V_{N-N} \quad (\text{I.12})$$

La nouvelle équation (I.10) obtenue représente un problème à N corps dont la résolution rigoureuse ne peut pas être obtenue analytiquement sauf dans les cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène, pour le faire dans le cas le plus général, il faut introduire une autre approximation dite de Hartree-Fock .

I.3. L'approximation de Hartree – Fock:

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux [2]. Cela permet de remplacer le potentiel du type $\frac{1}{r_{ij}}$ qui dépend des coordonnées de deux électrons par une expression définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé. Alors on peut écrire :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{I.13})$$

$$\text{Avec } H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i)$$

$$\Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{I.14})$$

Tel que: $U_i(r_i) = -\sum_k \frac{e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_k^0|}$ est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k) .

R_k^0 est la position fixe des noyaux (k)

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \text{ est le champ effectif de Hartree .}$$

L'équation (I.14) s'écrit :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (\text{I.15})$$

Où $V(r)$ est le potentiel moyen du cristal possédant la périodicité du réseau, il contient le potentiel périodique dus aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tous les autres électrons. La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit

de fonction d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Phi_e (r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \Phi_1(r_1)\Phi_2(r_2)\Phi_3(r_3)\dots\Phi_n(r_n) \quad (I.16)$$

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \quad (I.17)$$

$$\text{Avec } H_i \Phi_i = E_i \Phi_i \quad (I.18)$$

$$H_e \Phi_e = E_e \Phi_e \quad (I.19)$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i)\right] \Phi_i(r) = \mathcal{E}_i \Phi_i(r) . \quad (I.20)$$

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree.

Pour corriger ce défaut, Fock, a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [3].

$$\Psi_e = \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(r_1)\Psi_1(r_2) & \dots & \Psi_1(r_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(r_1)\Psi_n(r_2) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{bmatrix} \quad (I.21)$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation. Le système d'équations (I.20) 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 les solides ça reste difficile.

I.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT «Density Functional Theory», fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [4], ensuite par Kohn et Sham [5].

Cette théorie permet en effet une application efficace des principes de base de la mécanique quantique dans des codes de calculs numériques dits ab-initio pour déterminer les propriétés électroniques de groupements atomiques.

La structure électronique est fondamentale car elle détermine directement ou indirectement l'ensemble des propriétés d'un groupement d'atomes, en particulier l'énergie de son état fondamental.

I. 4. 1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT s'appuie sur les deux théorèmes exacts de Hohenberg et Kohn [6]:

*** Le premier théorème de Hohenberg-Kohn:**

Le potentiel extérieur V_{ext} est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique $\rho(r)$. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit:

$$E = E[\rho(r)] \quad (I.22)$$

*** Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn:**

Pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale de tout système possède un minimum, qui correspond à l'état fondamental et à la densité exacte des particules de l'état fondamental $\rho_0(r)$, avec :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (I.23)$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme une somme de deux termes :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) d^3 r \quad (I.24)$$

Avec :

$$F[\rho] = T[\rho] + \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] \quad (I.25)$$

Où : $T[\rho]$: Représente la valeur moyenne de l'énergie cinétique.

$\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'$: Représente l'interaction coulombienne de Hartree.

$E_{xc}[\rho]$: Représente l'énergie d'échange-corrélation.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ont l'inconvénient de ne pas montrer comment calculer $E(\rho_0)$ à partir de $\rho(r)$ ou comment trouver $\rho(r)$ sans trouver Ψ en premier.

I.4.2. Equations de Kohn et Sham:

Kohn et Sham proposent une réécriture de $F[\rho]$ en trois termes [5] :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (I.26)$$

Où les deux premiers sont calculables et explicables par des approximations simples et le troisième contient tous les éléments compliqués et difficiles à évaluer.

- E_H ou énergie de Hartree est associée à l'auto-interaction de chaque électron et définie par:

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3 r d^3 r' \quad (I.27)$$

$-T_s$ est le terme cinétique d'un système fictif d'électrons non interagissant plongés dans un potentiel effectif qui est celui du système réel soit :

$$V_{eff} = [V_H + V_{xc} + V_{ext}][\rho(r)] \quad (I.28)$$

L'hamiltonien s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r)\right]\phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (I.29)$$

La densité d'états s'écrivant alors :

$$\rho(r) = \sum_i f_i |\phi_i(r)|^2 \quad (I.30)$$

Où f_i et ϕ_i sont respectivement le nombre d'occupation et la valeur propre associés à l'état ϕ_i . Le terme dit d'échange et de corrélation E_{xc} est défini grâce au potentiel associé.

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial n(r)} \quad (I.31)$$

$$V_{xc} = V_{ee} - V_{H\rho} + T - T_{s\rho} \quad (I.32)$$

Il est le seul à ne pouvoir être traité exactement. Le terme « échange » provient de la nécessité pour un système contenant des fermions d'avoir des fonctions d'ondes antisymétriques vis-à-vis de l'échange de n'importe quelle paire de fermions de même nature (par exemple deux électrons).

Cette antisymétrie à son tour aboutit à une séparation spatiale entre fonctions d'ondes des électrons de même spin qui contribue à l'énergie du système. De manière générale, les fonctions d'ondes des électrons sont spatialement séparées à cause des interactions coulombiennes entre les électrons. L'énergie associée est dite de corrélation électronique. Les équations (I.27), (I.28) et (I.29) sont appelées équations de Kohn-Sham.

I.5. Résolution de l'échange et de corrélation :

Il existe deux approximations très courantes pour traiter le terme V_{xc}

I.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [7], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement:

$$E_{xc}^{LDA} \left[\rho \left(\vec{r} \right) \right] = \int \varepsilon_{xc} [\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3r \quad (I.33)$$

Où $[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique

uniforme de densité ρ , Enfin, le terme $E_{xc}^{LDA}[\rho(r \rightarrow)]$ de la relation (I.33) peut-être approximé par une somme de deux contributions (cas linéaire), l'une correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r \rightarrow)] = \varepsilon_x[\rho(r \rightarrow)] + \varepsilon_c[\rho(r \rightarrow)] \quad (\text{I.34})$$

ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation.

I.5.2. L'approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais il y'avait des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA où l'énergie E_{xc} est en fonction de la densité d'électron et de son gradient:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r \quad (\text{I.35})$$

La GGA est donnée par différentes para-métrisations, parmi elles celles de Perdew et ses collaborateurs [8]

I.6. Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de *Kohn-Sham*, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelée orbitales de *Kohn-Sham (KS)* :

$$\Psi_i(r \rightarrow) = \sum C_{ij} \phi_j(r \rightarrow) \quad (\text{I.36})$$

ϕ_j sont les fonctions de la base et les C_{ij} les coefficients du développement en série de $\Psi_i(r \rightarrow)$. Ces coefficients sont les seules variables du problème, puisque la densité ne dépend que des orbitales de *Kohn* et *Sham*. En utilisant le principe variationnel, les solutions des équations de *KS* permettent de déterminer les C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent bien évidemment l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (I-1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I.37})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I-15).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I.38})$$

Où i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi, la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

Le calcul d'un potentiel auto-cohérent, ou d'une densité électronique auto-cohérente, consiste en fait à résoudre les équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente (Self consistent field « SCF ») [5]. La procédure habituelle est décrite sur le schéma de la figure (I.1).

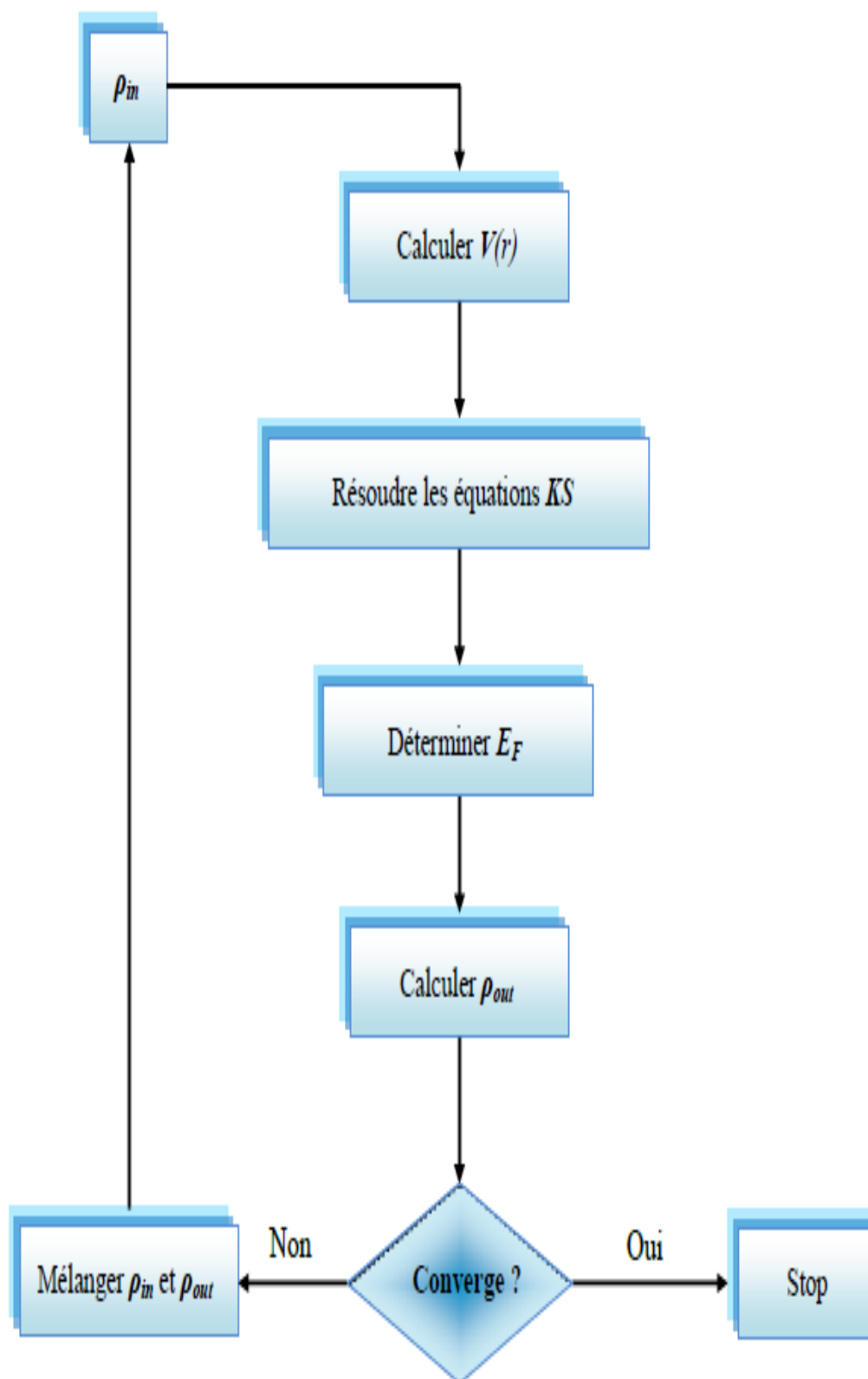


Figure I.1: Le diagramme du calcul self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.

I.7. Implémentation de la DFT dans l'étude des propriétés des matériaux :

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

(i) Le choix de la base des fonctions d'onde à utiliser afin de transformer la résolution de

L'équation différentielle de Kohn-Sham en un problème linéaire aux valeurs propres.

Essentiellement le choix s'effectue entre deux types de bases : Les bases localisées et les bases délocalisées. Certaines méthodes sont exclusives et n'utilisent que l'une ou l'autre, essentiellement les fonctions gaussiennes, orbitales atomiques, orbitales de type Slater dans le premier cas et les bases systématiques (ondes planes, ondelettes,) dans le second cas. D'autres mélangent les deux bases (localisées et délocalisées), la première décrivant le cœur et la seconde la région interstitielle : ce sont des méthodes de type "Linear Muffin-Tin Orbitals » (LMTO) et "Linear Augmented Plane-wave" (LAPW) [9, 10] ou bien "Projector Augmented Wave" (PAW) [11].

(ii) Le traitement du potentiel est très étroitement lié au choix de la base. Le Pseudo potentiel pour les ondes planes (PW) ou potentiel total pour la base d'ondes planes augmentées (APW) [12].

(iii) L'énergie cinétique peut être traitée de façon non-relativiste dans le cas des éléments légers. Une formulation relativiste de l'énergie cinétique est plus adaptée pour des systèmes contenant des éléments lourds.

(iv) Le choix du traitement de l'échange-corrélation est relativement indépendant des Conditions aux limites, de la forme du potentiel et de la base choisie [13].

Référence :

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys, 87 (1927) 457.
- [2] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928)
- [3] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn Inhomogeneous Electron Gas Phys. Rev. 136: B, 864 (1964).
- [5] W. Kohn and L.J. Sham Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects Phys. Rev. 140: A, 1133 (1965).
- [6] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12 (1975) 3060-3083.
- [7] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, phys Rev. B.46 (1992) 6671.
- [8] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev.Let.77 (1996) 3865.
- [9] O. Andersen, Phys. Rev. B 12(1975) 3060.
- [10] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. Freeman, Phys. Rev. B 24(1981) 864.
- [11] U. Von Barth, C.D. Gelatt, Phys. Rev. B21 (1980) 2222.
- [12] T.L. Loucks, "The Augmented Plane Wave Method", Benjamin, New York (1967).
- [13] J.P. Perdew, K. Schmidt, "Density Functionnal Theory and its applications to Materials", AIP: Melville, NY (2001).

Chapitre II

Méthode des ondes planes

Augmentées linéarisées

(FP-LAPW)

Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de *Khon-Sham*. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elles on trouve les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*LCAO*) [1,2], qui permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (*OPW*) et leurs dérivées [3] sont applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (*APW*) [4]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [5] : Ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*) et orbitales « muffin-tin » linéarisées (*LMTO*), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.1. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (*LAPW*) [6] est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (*APW*) de Slater (1937-1964) [7]. Donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par un petit rappel sur la méthode (*APW*) et ces motivations dans la méthode (*LAPW*).

II.1.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater a développé en 1937 la nouvelle méthode APW (Augmented Plane Wave) [4] dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions :

- La première région est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est à dire ils varient fortement, donc, dans cette région qui est définie par des sphères «Muffin-Tin» (MT) de rayon R_α , le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales «solution de l'équation de Schrödinger».
- La deuxième région c'est la région interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes (Figure II.1).

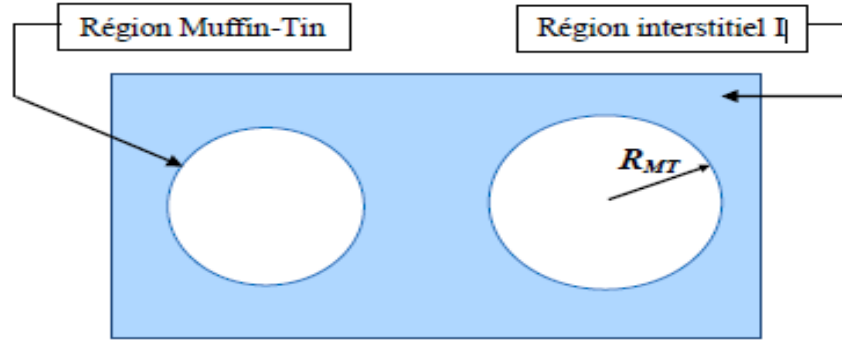


Figure II-1 : Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT ».

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} A_{l,m} U_l(r) Y_{l,m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (II.1)$$

Où R_α est le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et $A_{l,m}$ les coefficients du développement en harmoniques sphériques $Y_{l,m}$.

$U_l(r)$ est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale et donnée Par :

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

Où E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ est le potentiel Muffin-Tin. Les fonctions radiales définies par l'équation (I-25) sont automatiquement orthogonales à chaque état propre du même hamiltonien qui disparaît sur la limite de la sphère. Ceci peut être observé à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

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

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales correspondantes aux énergies E_1 et E_2 , respectivement.

Le chevauchement est construit en utilisant la relation (I-26) et en intégrant par parties.

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes. Il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de *Schrödinger* dans le cas d'un potentiel constant, tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, donc il prouve que E_l est égale à la valeur propre.

Cette approximation (*MT*) donne des résultats très satisfaisants surtout pour les structures compacts (fcc et hcp).

Pour les structures bcc, cette approximation donne des résultats pas totalement mauvais mais plus ou moins raisonnables [9], alors que, dans le cas où les sites de symétries et les coordinations sont faibles, cette méthode est déconseillée.

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT , les Coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction du coefficient C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs :

$$A_{l,m} = \frac{4\pi^l}{\Omega^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|k + g|R_\alpha) Y_{l,m}(K + G) \quad (\text{II.4})$$

où l'origine est pris au centre de la sphère.

R : est le rayon de la sphère.

Les $A_{l,m}$ sont déterminés par les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres de l'énergie E_l . Ces deux termes sont des coefficients variationnels dans la méthode APW . Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions Radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La méthode (APW), ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (I.27). En effet, suivant la valeur du Paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , entraînant Une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de Surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode (APW) ont été apportées, Notamment celles proposées par *Koelling* [10] et par *Andersen* [7]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie U_l , donnant ainsi naissance à la méthode $FP-LAPW$.

II.1.2. Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW):

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r) Y_{l,m}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r) Y_{l,m}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II.3) et la fonction $U_l(r) Y_{l,m}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$-\left(\frac{d}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1\right)r\dot{U}_l = rU_l(r) \quad (\text{II.5})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} [A_{l,m} U_l(r) + B_{l,m} \dot{U}_l(r)] Y_{l,m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.6})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $U_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_1 diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $U_l(r)$ et de l'énergie E_1 .

$$U_l(E, r) = U_l(E_1, r) + (E - E_1) \dot{U}_l(E, r) + O(E - E_0)^2 \quad (\text{II.7})$$

Où : $O(E - E_0)^2$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_1)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_1)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_1 , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $U_l(r)$ sera différente de

zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la Méthode. LAPW.

Takeda et Kubet de ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_l de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{11} proche de E_{12} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées.

Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard.

Singh a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.2. Les rôles des énergies de linéarisation E_l :

Les fonctions d'ondes augmentées U_1 et U'_1 sont orthogonales à chaque état du cœur, et Elles sont strictement confinées dans la sphère MT. Malheureusement cette condition n'est pas satisfaite, sauf dans le cas où les états du cœur ne possèdent pas le même nombre l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence.

Ce problème n'est pas traité par la méthode (APW), alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode (FP-LAPW) exige un choix sensible du paramètre E_1 . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_1 .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_1 devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique E_1 doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II.3. Concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [10] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential »

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le

Développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K(r) e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} V_{l,m}(r) Y_{l,m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.8})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K(r) e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} \rho_{l,m}(r) Y_{l,m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.9})$$

II.4. Code de calculs Wien2k :

Une implémentation réussie de la méthode (FP-LAPW) est le programme Wien2k, un code développé par Blaha, Schwartz et Luiz [11]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [12], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [14], les oxydes non ferromagnétiques [14] et même les molécules [13].

Le code Wien2k est constitué de différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont illustrés dans le diagramme suivant (Figure II.2).

NN : est un programme qui énumère les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

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

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les valeurs et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

II.4.1. Structure du code Wien2k :

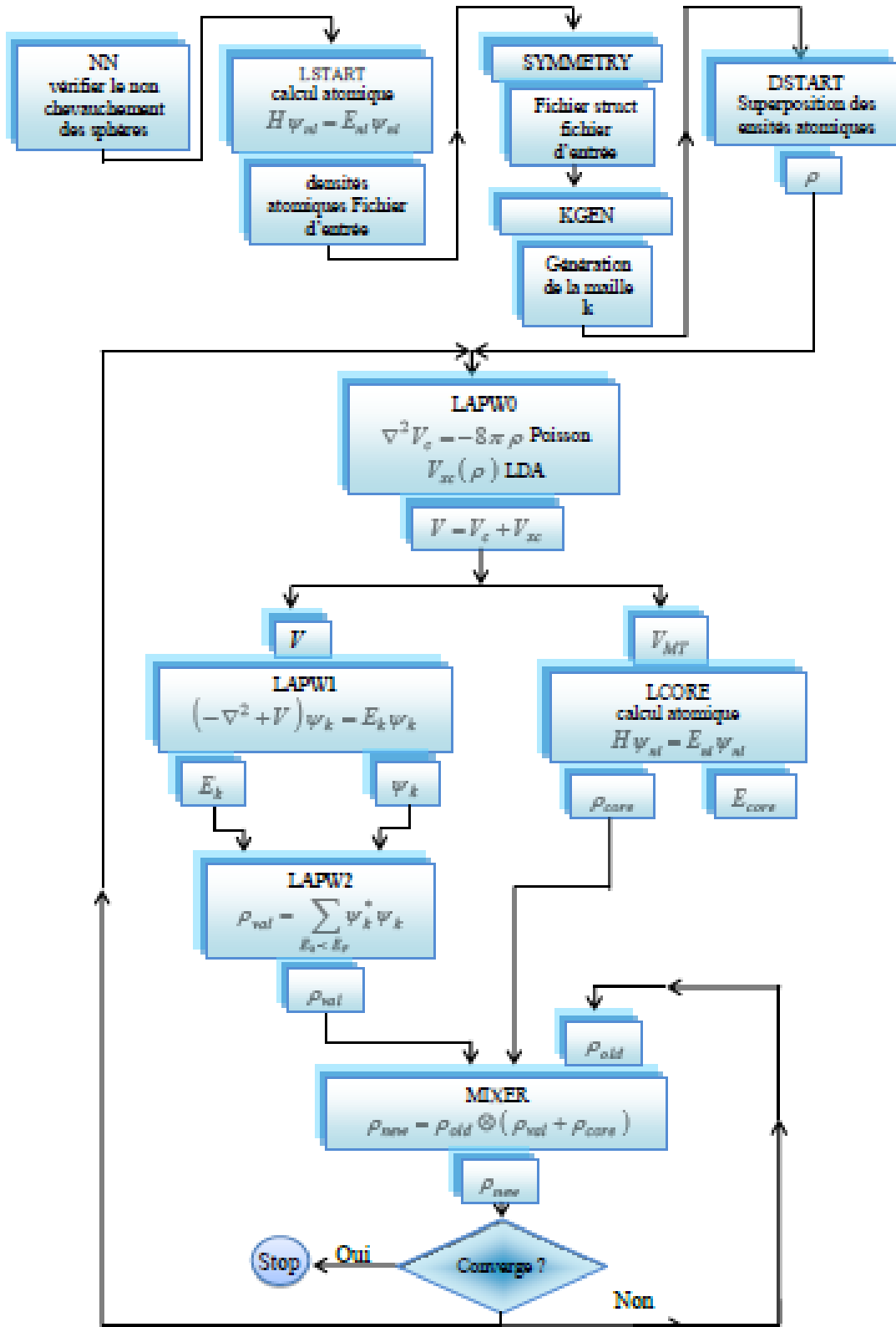


Figure II.2: Cycle utilisé par l'organigramme du code Wien2K.

Références :

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52, (1928) 555.
- [2] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. (1965) 8.
- [3] C. Herring, Phys. Rev. 57, (1940) 1169.
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, (1937) 846.
- [5] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.
- [6] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, (1991) 1993.
- [7] O. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett 50, (1983) 697.
- [8] V. Heine and M. J. G. Lee. Phys. Rev. Lett 27, (1970) 811.
- [9] R. Zeller, P. Lang, B. Drittler, and P. H. dederichs, in application of multiple scattering Theory to Materials Science, No. 253, 357 (Materials research Society, Pittsburgh, 1992).
- [10] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, (1975) 2041.
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [12] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).
- [13] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [14] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, 545 (1996).
- [15] B. kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).

Chapitre III

Résultats et discussion

Introduction :

Les matériaux semi-conducteurs II-VI suscitent un intérêt particulier à cause de leurs Propriétés remarquables. La plus intéressante est l'énergie de la bande interdite comprise entre le visible est l'ultraviolet. Les matériaux II-VI présentent la particularité d'être des matériaux à gap direct.

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne II avec un élément de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleïev, ces matériaux sont cristallisent dans la phase zinc-blende qui appartient au groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (N 216).

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

Dans le domaine des semi-conducteurs, ces dernières années ont été marquées par un effort soutenu dans la croissance et la maîtrise de nouveaux matériaux à fortes potentialités technologiques. En effet, 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.

Dans notre travail on s'intéresse à l'étude de ZnTe dopé par le Chrome.

La maille primitive de la structure zinc blende de composé ZnTe montré dans la figureIII.1.

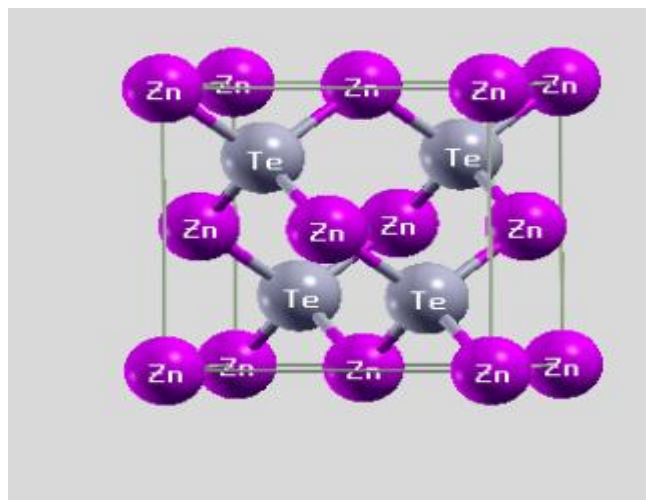


Figure III.1: la structure cristalline de ZnTe.

III.1. Étude du binaire ZnTe

III.1.1. Détails de calcul :

Dans notre travail, nous sommes intéressées à l'étude des propriétés structurales, électroniques du matériau ZnTe.

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1], utilisant le code Wien2K [2]. Pour le traitement du potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) développée par Perdew, Burke et Ernzerhof [3].

La première étape de ce calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps, le coût et la précision du calcul :

* Les rayons de Muffin-tin (R mt), donnés en unités atomiques (u.a). Le choix des Min valeurs de Rmt pour notre calcul est basé sur deux critères :

1- Garantir l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère Muffin- tin.

2- Éviter le chevauchement des sphères MT.

* Le paramètre de coupure : Rmt Kmax.

* Un nombre suffisamment grand de points k, et bien placés, considérés dans la zone Irréductible de Brillouin.

La configuration électronique de chaque élément du composé étudié ZnTe est:

Zn: $[Ar] 3d^{10}4s^2$, Te : $[Kr] 4d^{10}5s^25p^4$

Les valeurs de rayon muffin-tin utilisées sont : Rmt(Zn)=2 Rmt(Te)=2.1

L'erreur de calcul est : 0.0001

L'énergie séparant les électrons de valence et cœur est : -6.5 Ry

III.1.2. Tests de convergence :

Pour déterminer les valeurs des paramètres Nkpts et Rkmax, nous avons tracé les courbes de l'énergie totale en fonction de ces deux paramètres.

- pour déterminer la valeur de Nkpts on fixe la valeur Rkmax égale à 7 et nous varions les valeurs de Nkpts de 20 à 1000. Pour chacune de ces valeurs nous calculons l'énergie totale. La Figure III.2 représente la variation de l'énergie totale en fonction de Nkpts.

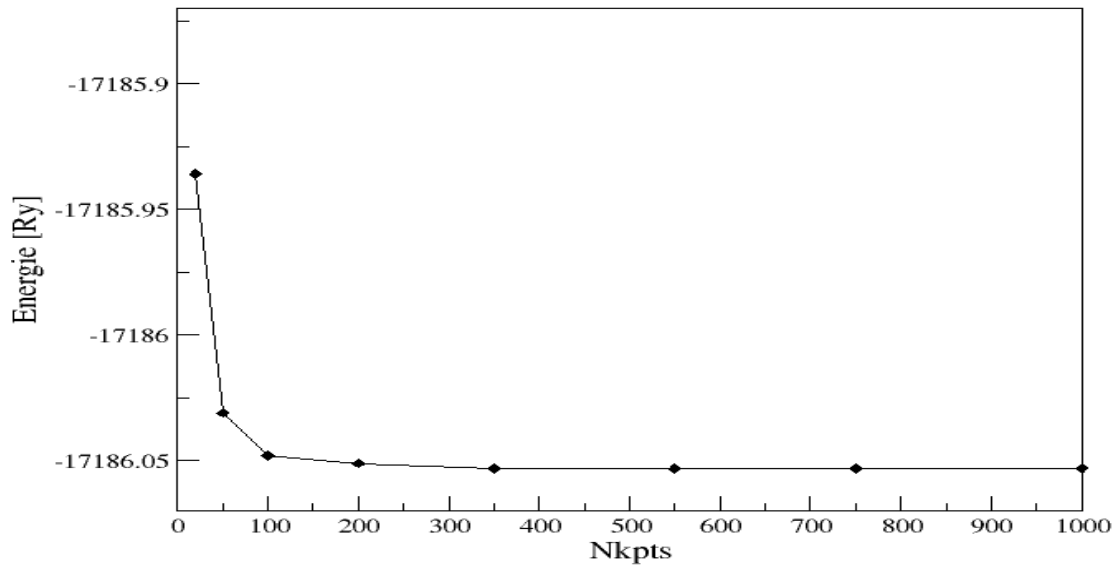


Figure III.2: Variation de l'énergie totale de ZnTe en fonction du nombre de points k.

La courbe montre que l'énergie totale converge dans les limites de 1000 points correspondant à 47 points dans la zone de Brillouin irréductible de ZnTe.

- Pour déterminer la valeur de Rkmax on fixe la valeur Nkpts égale à 1000 et nous varions les valeurs de Rkmax de 5 à 9.5 avec le pas 0.5. Pour chacune de ces valeurs nous calculons l'énergie totale.

La figure III.3 représente la variation de l'énergie totale en fonction des Rkmax.

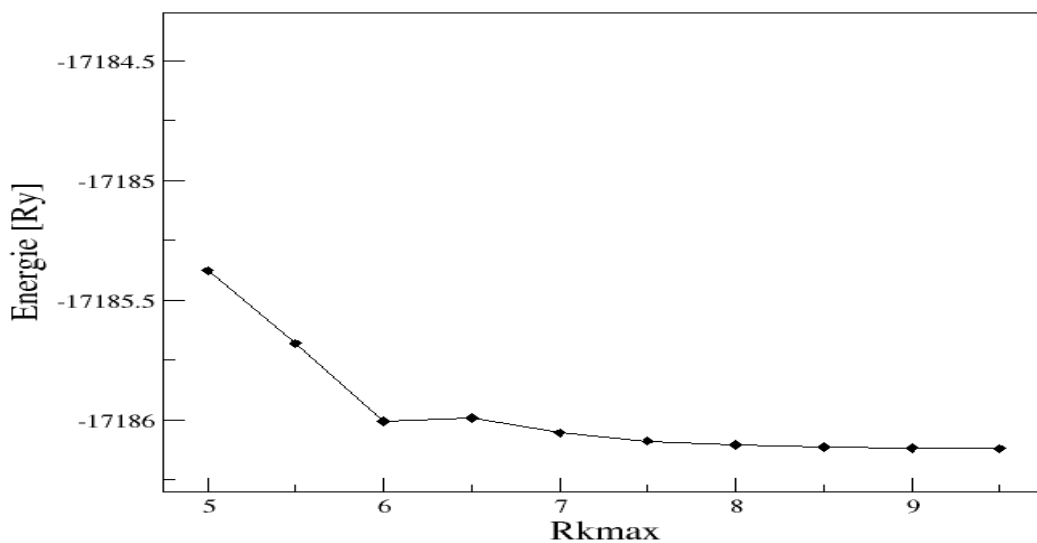


Figure III.3: Variation de l'énergie totale de ZnTe en fonction du paramètre Rkmax.

La courbe montre que l'énergie totale converge dans les limites de 9.

Les paramètres utilisés dans nos calculs sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau III.1: les paramètres utilisés dans le calcul pour le ZnTe.

| Composé | Rkmax | Nkpts |
|---------|-------|--------------|
| ZnTe | 9 | 1000 (47) |

III.1.3. Propriétés structurales:

Dans nos calculs, l'optimisation structurale de ZnTe s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction du volume V , donc on varie le volume afin d'obtenir une courbe $E = f(v)$. Pour déterminer les paramètres de réseau à l'équilibre et les valeurs du module de compressibilité, on doit ajuster la courbe énergie totale en fonction de volume par l'équation de Murnaghan [4], donnée par :

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

Où E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume d'équilibre, B et B'_0 sont le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression.

La constante de réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(a^3)$, et le module de compressibilité B est déterminé par :

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

La figure III.4 représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour notre matériau ZnTe dans la structure zinc blende.

La valeur du paramètre de réseau à l'équilibre pour le matériau, obtenue dans notre calcul, ainsi que les valeurs du module de compressibilité sont représentées dans le tableau (III.2) et comparées à des valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.

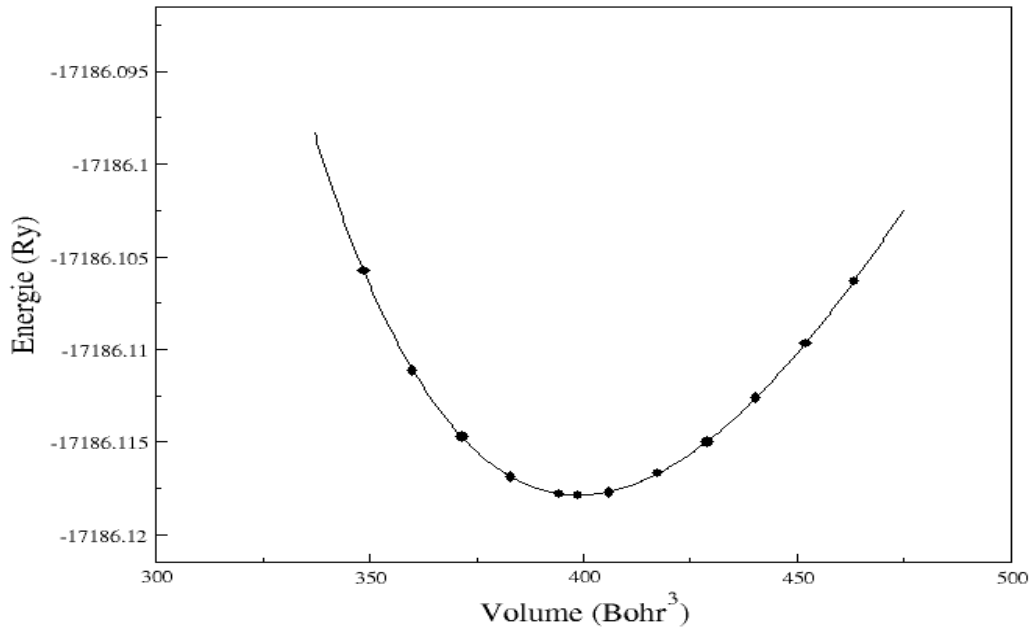


Figure III.4: la variation de l'énergie totale en fonction de volume de ZnTe.

Tableau III.2: les propriétés structurales du ZnTe: paramètre de maille $a(\text{Å})$, module de compressibilité $B(\text{GPa})$, et sa dérivée B'

| | Notre calcul | autres calculs | Experimental |
|--|---------------|---|-------------------|
| a (Å) | 6.1830 | 6.218 ^a , 6.198 ^b | 6.1 ^d |
| B (GPa) | 42.9267 | 44.45 ^a , 47.7 ^c | 50.5 ^e |
| B' | 4.6860 | 5.1 ^a | - |
| $E_{min}(\text{Ry})$ | -17186.117858 | - | - |

^a:Ref.[5], ^b:Ref[6], ^c:Ref[7], ^d:Ref[8], ^e:Ref[9]

Pour le paramètre de réseau, la valeur trouvée est légèrement plus élevée par rapport au résultat expérimental, car il est bien connu que l'approximation GGA sous-estime la valeur du paramètre de maille, mais pour le module de compressibilité, sa valeur est bien plus inférieure par rapport à la valeur expérimentale

III.1.4. Propriétés électroniques :

Nous avons utilisé le paramètre de réseau optimisé pour effectuer les calculs des propriétés électroniques la structure de bande d'énergie et la densité d'états électroniques.

III.1.4.1. Structure de bandes d'énergie :

En physique du solide les électrons d'un solide n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, qui sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Ce fait conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque où seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont étudiées.

La figure III.5 représente les structures de bandes de ZnTe calculées par GGA.

D'après cette figure nous pouvons dire que les bandes de valence présentent moins de dispersion que les bandes de conduction. Ceci est dû au fait que les électrons dans la bande de conduction sont plus libres donc moins localisés.

Le gap d'énergie c'est la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

D'après la figure III.5, nous trouvons que le maximum de la bande de valence (BV) et le minimum de la bande de conduction (BC) se trouvent au point de haute symétrie Γ . Donc notre composé (ZnTe) a un gap direct.

Les résultats de calcul du gap de ZnTe sont donnés dans le tableau III.3 en comparaison avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

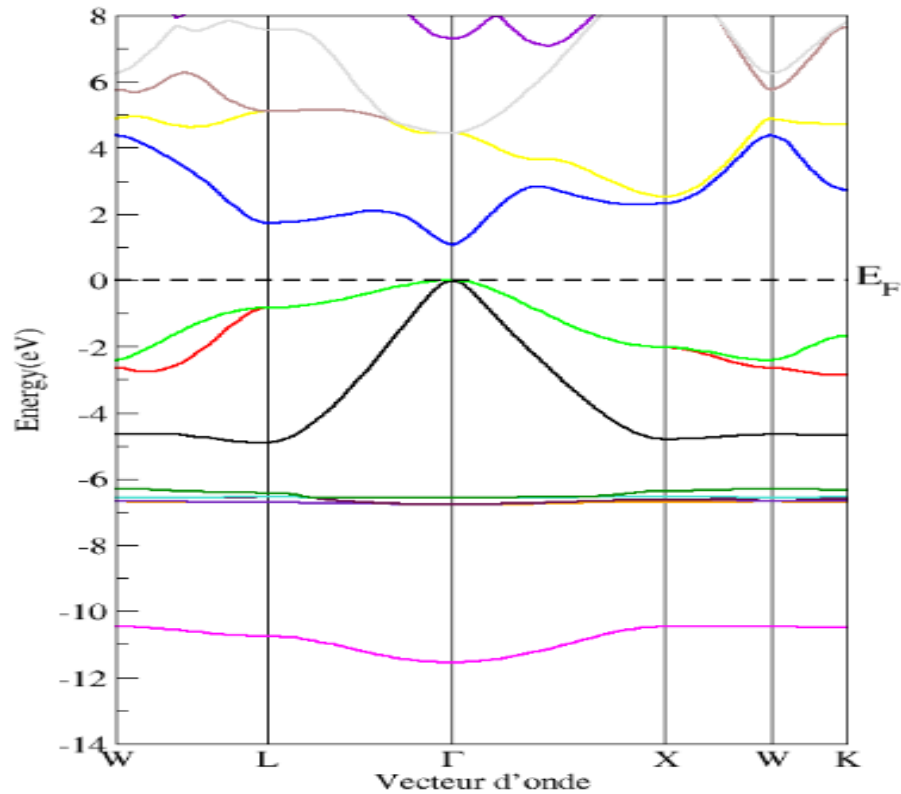


Figure III.5: la structure de bande de ZnTe dans la phase zinc blende.

Tableau III.3: nos valeurs du gap de ZnTe en comparaison avec autres valeurs théoriques et expérimentale.

| Composé | | ZnTe | | |
|---------|---------------------|--------------|---|-------------------|
| | | Notre calcul | Autres calculs | Val exp |
| Eg(ev) | $Eg^{\Gamma\Gamma}$ | 1.05 | 1.16 ^f , 1.94 ^j , 1.01 ^c | 2.39 ^h |
| | $Eg^{\Gamma X}$ | 2.28 | - | - |
| | $Eg^{\Gamma L}$ | 1.68 | - | - |

^f:Ref[9], ^j:Ref[10], ^h: Ref[11], ^c: Ref[7]

Nous remarquons que le gap de ZnTe est sous-estimé par rapport au résultat expérimental, ceci est dû à l'approximation GGA qui sous-estime le gap expérimental, par contre notre valeur est très proche aux résultats théoriques calculés par la même méthode.

III.1.4.2. La densité d'états électroniques :

La densité d'états électroniques (en anglais Density of States) ou DOS est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes de valence et de conduction [12].

Elle est généralement notée par l'une des lettres g , ρ , n ou N . Plus précisément, on définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $N(E) dE$: est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $E + dE$ par unité de volume du solide.

La densités d'états (DOS) pour une bande d'indice n , est nommée par $N_n(E)$, définie comme suit [13] :

$$N_n(E) = \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta(E - E_{n(k)}) \quad (\text{III.3})$$

Ou, $E_n(k)$ décrit la dispersion de la bande donnée et l'intégrale est déterminée sur toute la zone de Brillouin.

Pour détermine la nature de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles se ZnTe.

La figure III.6 illustre les densités d'états totales et partielles de ZnTe.

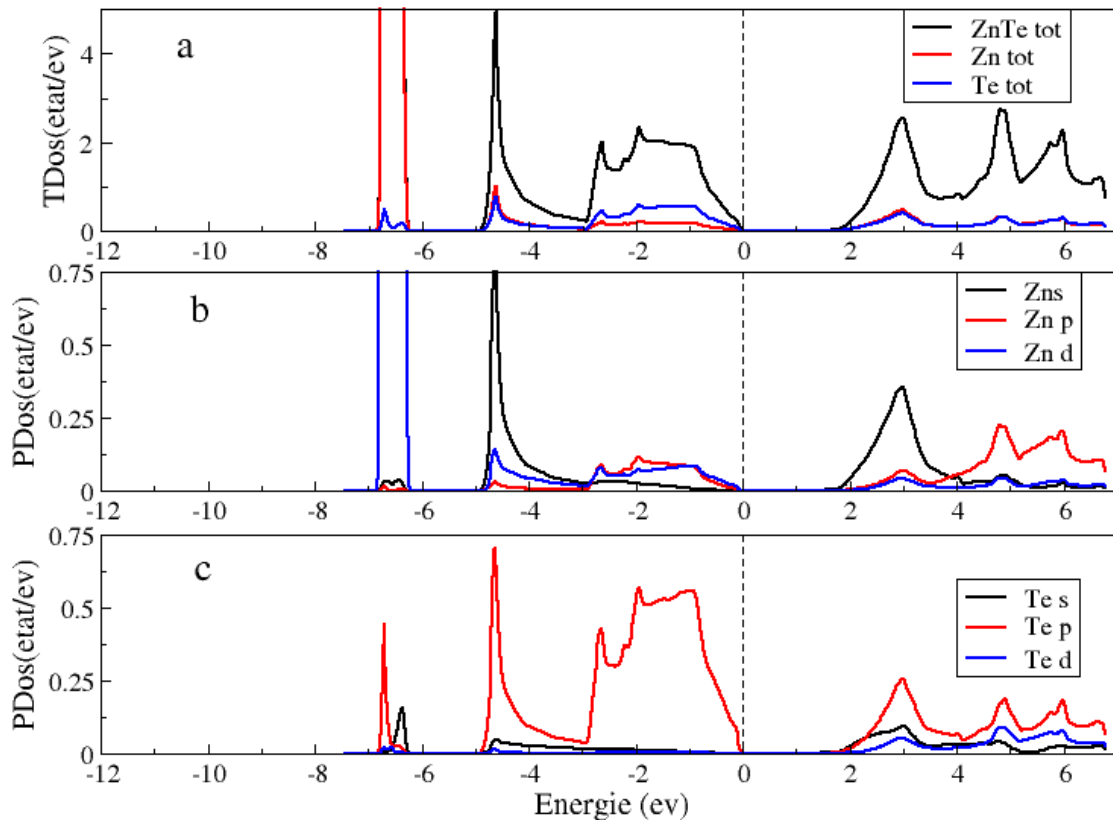


Figure III.6: Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS).

a) TDOS de ZnTe b) PDOS de Zn c) PDOS de Te.

Dans la bande de valence on distingue deux régions :

*la région $[-7, -5]$ est principalement dominée par la contribution des états d de Zinc (Zn).

*la région $[-5,0]$ est dominée par les états p de Te avec une faible contribution des états s de Zn.

La bande de conduction est dominée par les états s de Zn et les états p de Te.

III.2. L'effet de l'impureté magnétique sur les propriétés électroniques de ZnTe :

Introduction :

Le ZnTe a une structure zinc blende avec un groupe d'espace $F\bar{4}3m$ ($n = 216$) dans lequel l'atome de Zn est situé à $(0,0,0)$ et l'atome Te à $(1/4,1/4,1/4)$, la valeur expérimentale de la constante du réseau est 6.1\AA .

On va créer une super-cellule ($2 \times 2 \times 2$), où un atome de Zn dans la position $(0, 0, 0)$ a été substitué par un atome de Cr, ce qui nous donne le composé $Zn_{1-x}Cr_xTe$ avec $x=0.125=12.5\%$. Dans ces conditions, toutes les structures simulées ont une structure cubique avec le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ ($N^\circ 216$).

La Figure III.7 représente la structure cristalline de notre composé $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$.

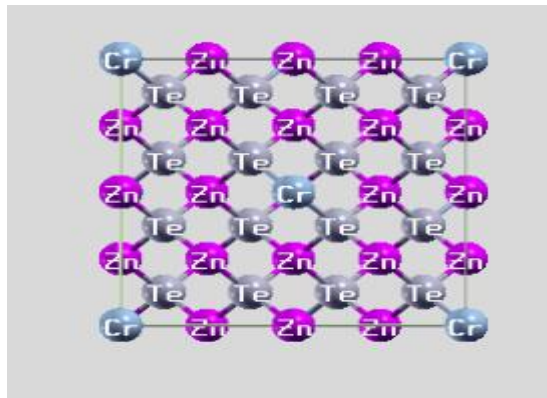


Figure III.7: la structure cristalline de composé $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$.

III.2.1. Détails de calcul :

Dans cette partie qui concerne l'étude de l'effet de l'impureté magnétique sur les propriétés électroniques du composé ZnTe, les calculs sont effectués en utilisant la méthode FP-LAPW en conjonction avec l'approche de la super-celle, mais cette fois ci, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité polarisée en spin (SDFT). L'approximation utilisée est GGA.

La configuration électronique de chaque élément du composé étudié est :

- Zn: [Ar] 3d¹⁰4s². Te: [Kr] 4d¹⁰5s². Cr: [Ar] 3d⁵4s¹.

Les rayons des sphère muffin-tin (MT) utilisés pour Zn,Te et Cr sont respectivement 2, 2.1et 1.9

Le nombre de points k est égal à 1800 correspondant à 72 points dans la zone de Brillouin irréductible et le Rkmax est égal à 8.

III.2.2. Propriétés structurales du composé $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$:

Pour obtenir les propriétés structurales on a fixé les deux paramètres Nk points et RKmax pour lesquels l'énergie converge puis on a déterminé les paramètres de réseau à l'équilibre. Ce paramètre est déterminé en optimisant l'énergie totale du cristal, calculée pour plusieurs valeurs de la constante de réseau en utilisant l'équation d'état empirique de Murnaghan [7].

La courbe d'énergie totale en fonction du volume est représentée sur la figure III.8.

Les grandeurs structurales d'équilibre calculées sont données dans le tableau III.4.

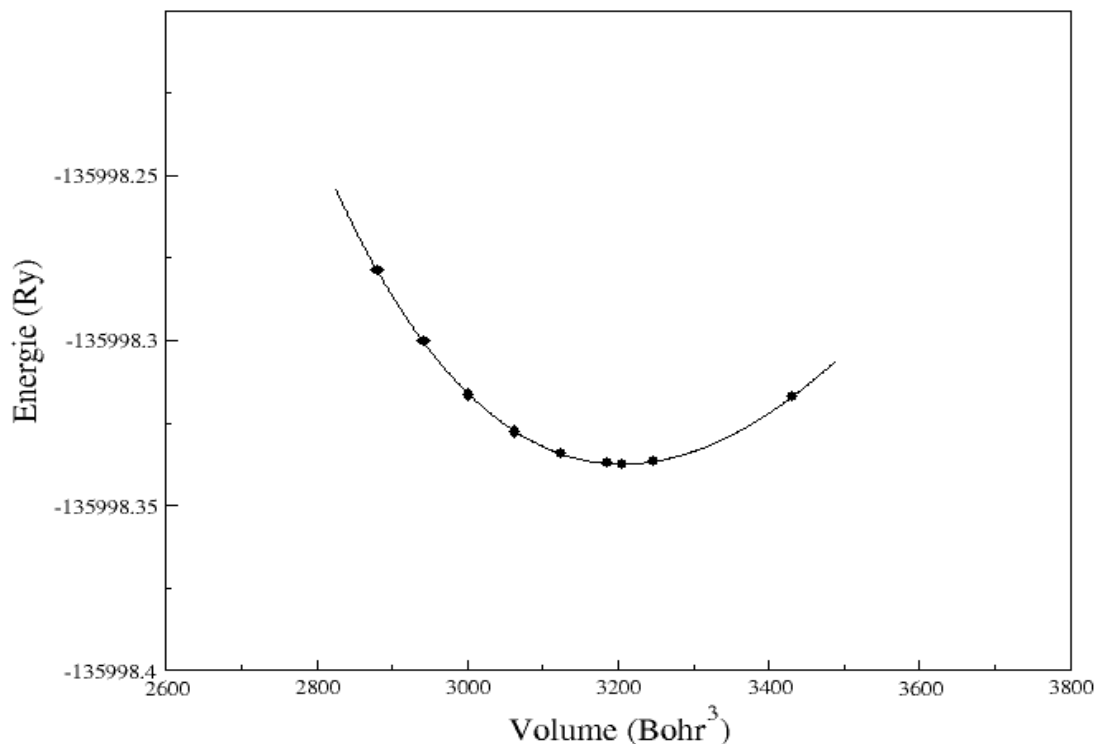


Figure III.8: la variation de l'énergie totale en fonction de volume du composé

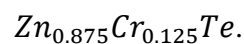


Tableau III.4 : Paramètres structuraux à l'équilibre du ternaire $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$.

| Composé | $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$ |
|----------------|--------------------------|
| $a(A^{\circ})$ | 12.3852 |
| $B(GPa)$ | 42.7530 |
| B' | 4.4991 |

d'après les résultats, on remarque que le module de compressibilité B du composé $ZnTe$ reporté dans le tableau III.2 est légèrement supérieur à celui du $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$, qui indique que ce dernier est plus compressible par rapport au composé binaire.

III.2.3. Propriétés électroniques :

III.2.3.1. Structures de bandes d'énergie :

Dans ce qui suit nous allons nous intéresser à l'effet de l'introduction de l'impureté magnétique sur la structure de bandes d'énergie de semi-conducteur $ZnTe$. Le changement produit est observé sur le profil général de cette dernière.

Les structures de bandes en spin polarisés pour les différents points de haute symétrie dans la zone de Brillouin du composé $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$ en utilisant la constante de réseau optimisée sont illustrées par la figure III.9.

*Pour le spin up (le spin majoritaire) on observe que les bandes de conduction coupent le niveau de fermi et vont à travers la bande de valence. Ceci est illustré par la bande de conduction 133 qui se trouve au-dessus du niveau de fermi pour le spin down et qui passe dans la bande de valence pour le spin up.

Ce chevauchement de bandes explique le comportement métallique du composé ternaire $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$.

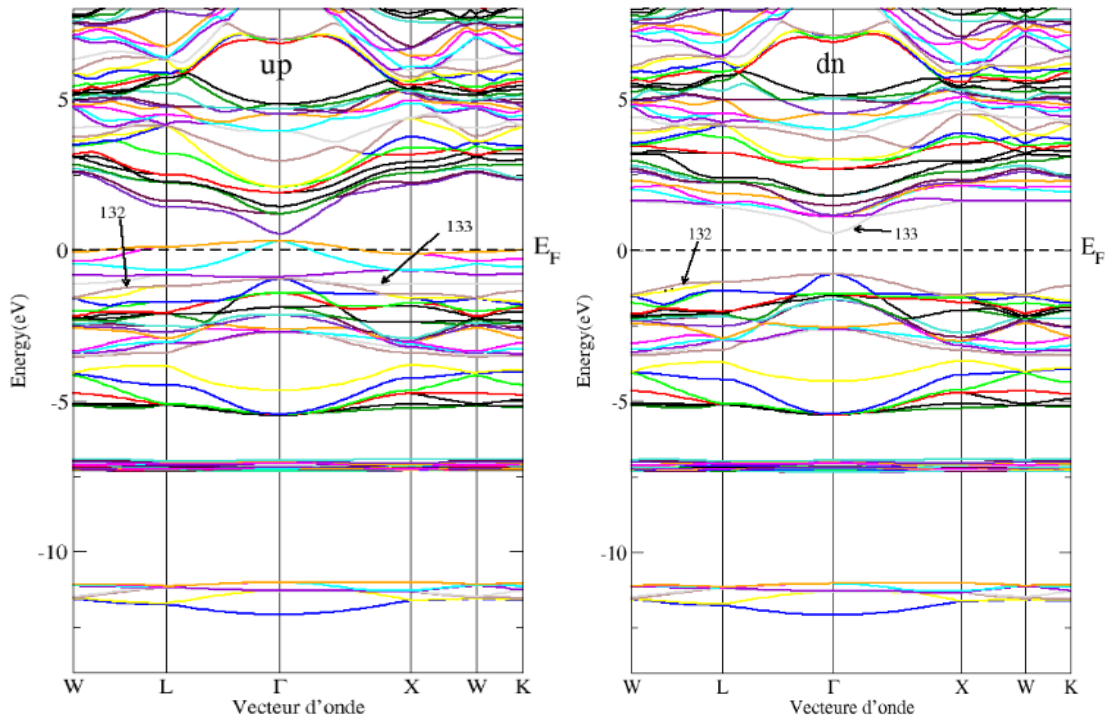


Figure III.9: structure de bandes d'énergie polarisées en spin du composé $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$.

*Pour le spin down (le spin minoritaire) on remarque que les structures de bandes d'énergie montrent l'existence de gap d'énergie, ce qui explique le comportement semi-conducteur du composé $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$.

Donc l'incorporation d'un atome de Chrome dans le semi-conducteur ZnTe nous donne un nouveau matériau à caractère semi-métallique (half-métallique :HM).

Nous pouvons également observer que le haut de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction pour le spin down sont situés au niveau du point Γ de la zone de Brillouin, indiquant une bande interdite directe de ce composé tel que c'est le cas pour le ZnTe pur.

La valeur de gap calculée à partir de structure de bande d'énergie de spin down (spin minoritaire) pour le composé $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$ est présentée dans le tableau III.5.

On remarque que l'introduction d'un atome de métal de transition dans le semi-conducteur ZnTe donne le composé $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$ à gap d'énergie de même nature que celui du composé parent ZnTe mais de valeur plus grande.

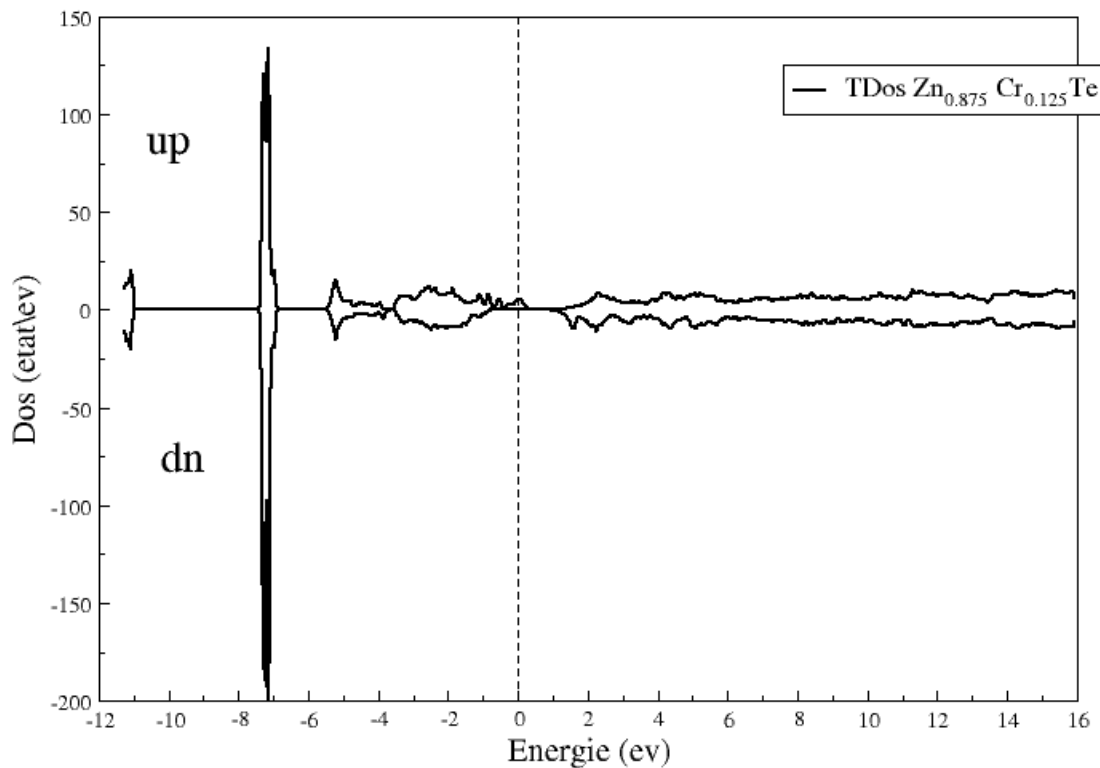
Tableau III.5: les Valeurs de gap d'énergie de spin down du composé $\text{Zn}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Te}$.

| composé | Gap (ev) | | |
|---|---------------------|-----------------|-----------------|
| | $Eg^{\Gamma\Gamma}$ | $Eg^{\Gamma X}$ | $Eg^{\Gamma L}$ |
| $\text{Zn}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Te}$ | 1.34 | 2.13 | 2.16 |

III.2.3.2 Densités d'états électroniques :

Pour étudier la nature de la structure de bande d'énergie, nous avons calculé les densités d'états électroniques totale et partielle de $\text{Zn}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Te}$.

Les résultats obtenus pour les densités d'états totales (TDOS) sont illustrés dans la figure III.10. Ces résultats expliquent qualitativement les profils des bandes d'énergie.



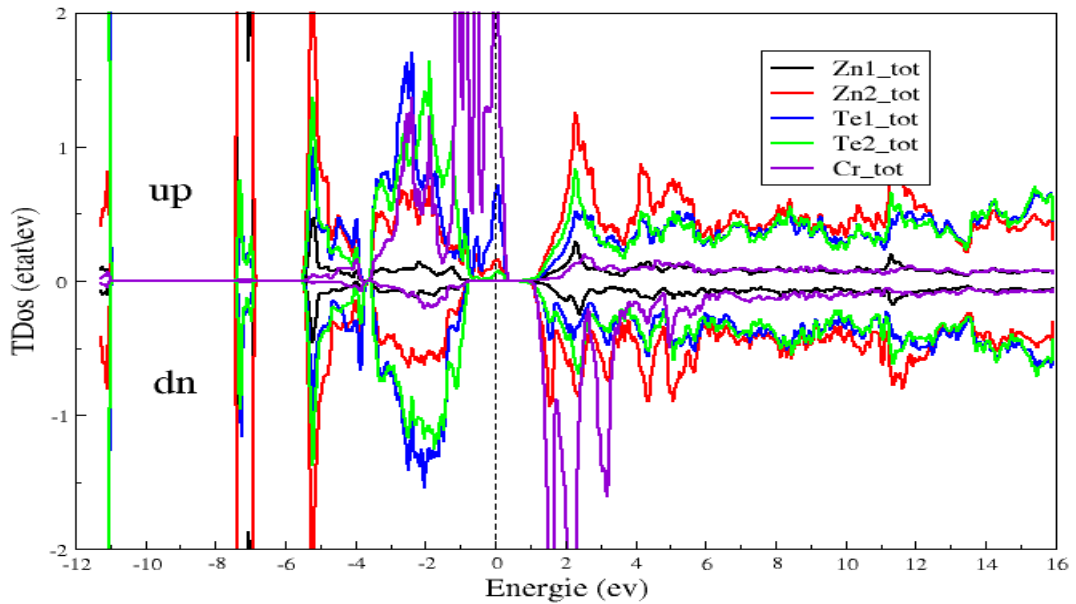
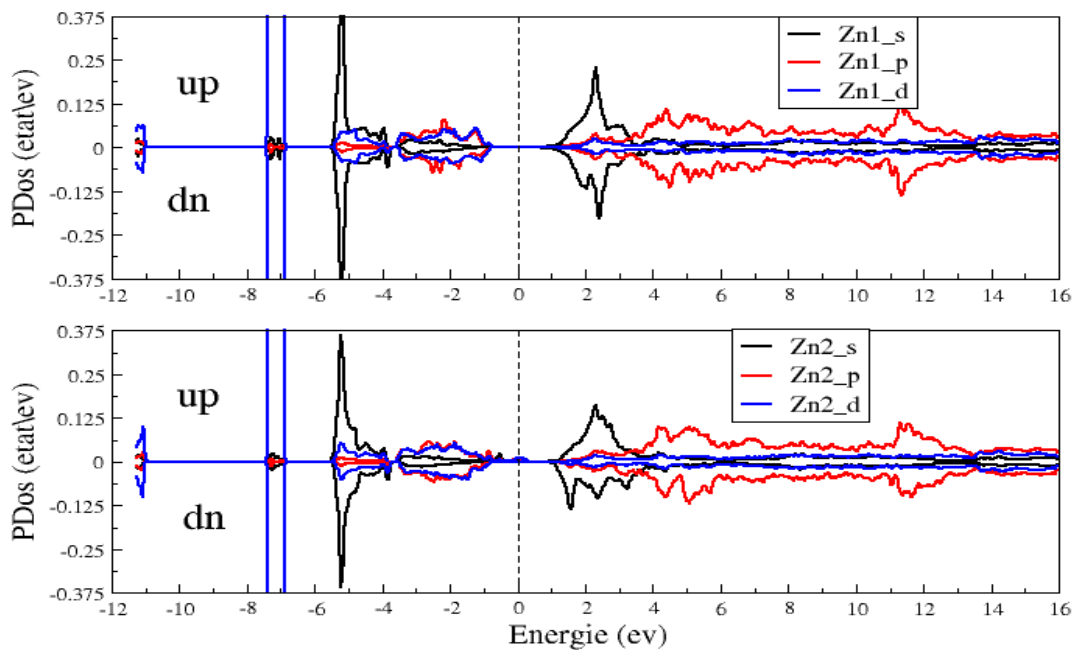


Figure III.10: Densités d'états électroniques totales du composé $\text{Zn}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Te}$ et des atomes Zn ,Te et Cr.

D'après cette figure, il est claire que le composé $\text{Zn}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Te}$ présente un comportement semi-métallique avec une polarisation de spin au niveau de Fermi .

Les résultats obtenus pour les densités d'états partielles (PDOS) sont illustrés dans la figure III.11.



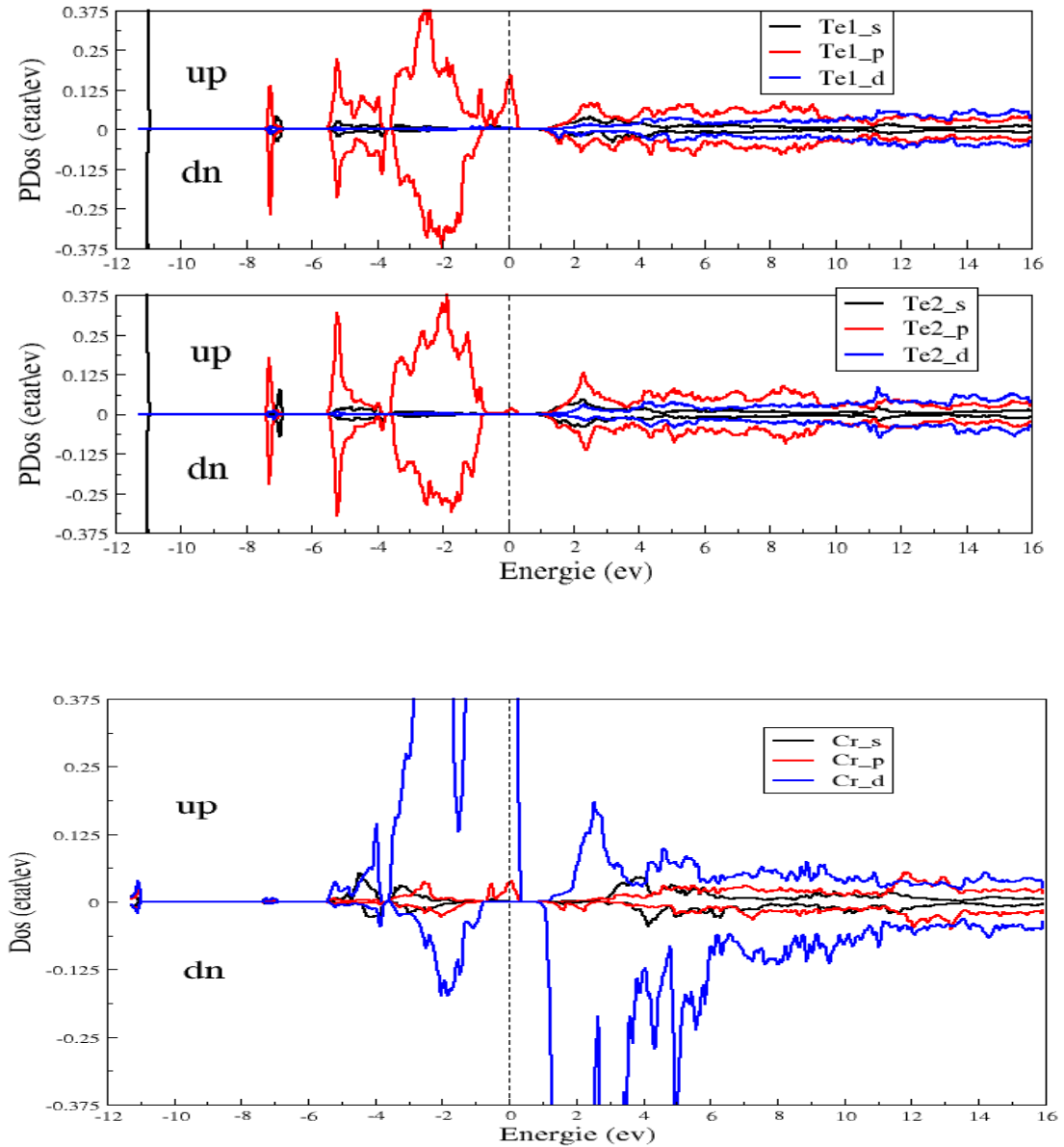
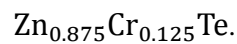


Figure III.11: Densités d'états électroniques partielles des atomes constituant



***pour le spin up**

La bande de conduction est principalement dominée par les états d de Cr avec une faible contribution des états p de Zn et Te.

La région de -5 eV à -1 eV de la bande de valence est marquée par la présence des états s de Zn, les états p de Te et les états d de Cr

Au niveau de Fermi la présence d'états provient des états p de Te1 avec une très forte contribution des états d de Cr.

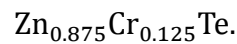
***pour le spin down**

La bande de conduction est dominée par la présence des états d de Cr.

Pour la bande de valence, la région proche du niveau de Fermi est dominée par la présence des états s de Zn, p de Te et d de Cr.

Le tableau III.6 présente les distances entre l'atome Cr et ses plus proches voisins dans le composé $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$.

Tableau III.6 : les distances entre l'atome Cr et ses plus proches voisins dans le composé



| Les atomes | Les distance (Å°) |
|------------|-------------------|
| Cr-Zn1 | 6.1926 |
| Cr-Zn2 | 4.3788 |
| Cr-Te1 | 2.6815 |
| Cr-Te2 | 6.7482 |

D'après ce tableau il est clair que le plus proche voisin de l'atome Cr placé à la position (0,0,0) dans la super cellule créée est l'atome Te1 qui se trouve à la position (0.125,0.125,0.125)

Donc les états qui interviennent au niveau de fermi sont les états d de l'atome Cr et les états p de son plus proche voisin Te1.

III.2.4. Propriétés magnétiques :

Le moment magnétique total calculé pour le composé $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$ est les moments magnétiques atomiques de Cr, Zn et Te sont reportés dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Moments magnétiques total (μ_{tot}) et locaux des éléments Cr ,Zn ,Te (en magnéton de Bohr μ_B) dans le composé $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$.

| composé | $\mu_{interstiti}$ | $\mu(Zn_1)$ | $\mu(Zn_2)$ | $\mu(Te_1)$ | $\mu(Te_2)$ | $\mu(Cr)$ | μ_{tot} |
|--------------------------|--------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------|-------------|
| $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$ | 0.92 | 0.00 | 0.01 | -0.03 | -0.00 | 3.16 | 4.00 |

Le ternaire $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$ a acquis un moment magnétique total de $4 \mu_B$ et de petits moments magnétiques locaux sur les sites non magnétiques Zn et notamment Te sont produits ainsi que dans la région interstitielle .

Comme on l'a déjà mentionné, les courbes de densités d'états électroniques montrent l'existence d'une forte hybridation p-d entre les états d de Cr et p de Te.

Cette hybridation est à l'origine du caractère ferromagnétique de $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$. L'hybridation réduit le moment magnétique de Cr. Ceci est confirmé par le tableau III.7 qui indique un moment magnétique de Cr de $3 \mu_B$ au lieu de $5 \mu_B$ à l'état isolé.

On peut dire que le matériau $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$ est un matériau ferromagnétique, caractérisé par deux comportements essentiels semi-conducteur et métal donc on l'appelle matériau semi-métallique ferromagnétique .

Nos résultats sont en accord avec les résultats des autres travaux. Y. Saeed et al travaillent sur le ZnS dopé par le Fe, Co et Ni avec $x=0.25$ [15].

Les matériaux résultant sont des matériaux semi-métalliques ferromagnétiques qui sont utilisés dans le domaine de la Spintronique qui se propose d'utiliser le spin de l'électron en plus de sa charge pour améliorer les dispositifs de stockage informatique.

III.2.5. L'effet de pression sur le moment magnétique :

Les matériaux semi-métalliques ferromagnétiques obtenus après l'introduction d'un atome de métal de transition dans un semi-conducteur binaire sont destinés pour la technologie où ils seront soumis à des facteurs extérieurs telle que la pression.

Dans notre travail nous avons cherché à représenter le moment magnétique de Cr en fonction de la pression.

Le résultat est illustré par la figure III.12.

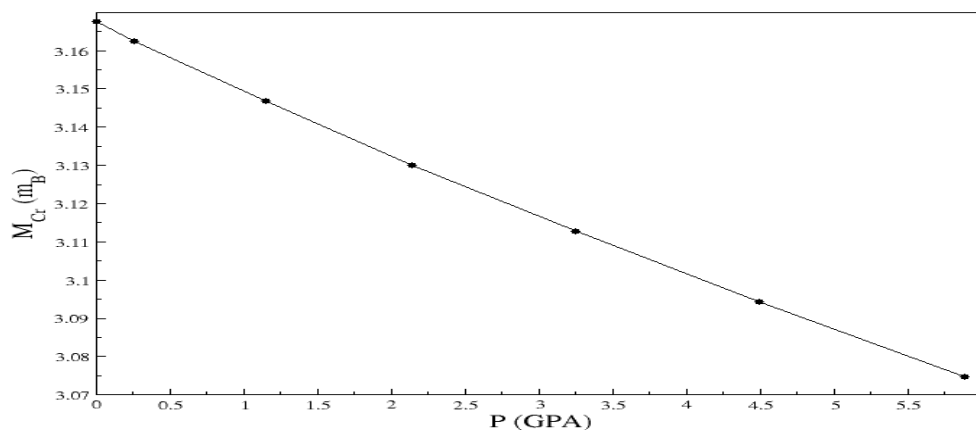


Figure III.12 : la variation de moment magnétique de Cr en fonction de la pression.

Nous remarquons que quand la pression augmente le moment magnétique de l'atome Cr diminue.

Références :

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 864 (1964).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2001).
- [3] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 3865 (1996).
- [4] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 30 5390 (1944).
- [5] F. Boutaiba, A. Zaoui, M. Ferhat, Superlattices Microstruct. 46 (2009) 823–832.
- [6] R. Franco, P. Mori-Sánchez, J. M. Recio, and R. Pandey, Phys. (2003) Rev. B 68, 195208.
- [7] H. Baaziz, Z. Charifi, F. El Haj Hassan, S. J. Hashemifar, and H. Akbarzadeh, phys. (2006) stat. sol. (b) 243, 1296.
- [8] P.Y.Yu. and M. Cardana. Fundamentals of semiconductor. Third edition. springer (2001).
- [9] A. San-Miguel, A. Polian, M. Gautier and J.P. Itié, Phys. Rev. B 48 (1993), 8683.
- [10] O. Akıncı, H.H. Gürel, H. Ünlü, Thin Solid Films 517 (2009) 2431–2437.
- [11] F. Boutaiba, A. Zaoui, M. Ferhat, Superlattices Microstruct. 46 (2009) 823–832.
- [12] O. Madelung (Ed.), Landolt Börnstein: Numerical Data and functional Relationships in Science and Technology, Springer, Berlin, 1982. vol. 17b.
- [13] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham. Phys. Rev. B, 35, 4170 (1987).
- [14] R. Ahuja, L. Fast, O. Eriksson, M. Wills, and B. Johansson, Appl. Phys. 83 8065 (1998).
- [15] Y. Saeed, S. Nazir, Ali H. Reshak, A. Shaukat, Journal of Alloys and Compounds 508 (2010) 245–250.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de l'élément magnétique (Chrome) sur les propriétés électroniques de composé binaire ZnTe. Ce travail théorique de simulation utilise une méthode ab-initio appelée méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Nous avons étudié dans un premier temps les propriétés structurales et électroniques du semi-conducteur binaire ZnTe pur dans sa phase zinc blende. Cette étude, basée sur l'approximation GGA, nous a permis d'optimiser le paramètre de réseau cristallin à l'équilibre qui est assez proche de la valeur expérimentale. Les autres paramètres, tels que le module de compressibilité B et sa dérivée B' ainsi que l'énergie minimale E_{min} , ont été aussi calculés.

Les structures de bandes d'énergie et les densités d'états électroniques correspondantes sont présentes. L'analyse de ces dernières montre que le binaire ZnTe possède un gap direct au point Γ .

Ensuite, nous avons étudié l'effet de chrome sur les propriétés de ZnTe. Cette étude est effectuée en utilisant une super-celle $2 \times 2 \times 2$ dans la phase zinc blende à symétrie cubique contenant 16 atomes parmi lesquels un atome de Zn est remplacé par un atome de Cr afin d'obtenir la concentration $x=0.125$.

Les résultats de calcul des propriétés structurales, montrent que le module de compressibilité de ZnTe est supérieur à celui de composé ternaires $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$ qui indique que ce dernier est facilement compressible par rapport au composé binaire. Aussi l'énergie minimale de composé ZnTe est très inférieure à celui de composé $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$ qui indique que le composé binaire est plus stable que le composé ternaire.

L'analyse de la structure électronique polarisée en spin montre que le composé $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$ est ferromagnétique semi-métallique. Ce comportement est caractérisé par un caractère métallique de spin majoritaire à cause de l'existence d'une forte hybridation entre les états p de l'atome (Te) et les états 3d de l'atome de Chrome (Cr) dominant le niveau de Fermi et un caractère semi-conducteur de spin minoritaire qui est caractérisé par un gap.

La valeur du moment magnétique total calculé de $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$ est égal à $4\mu_B$, ce qui confirme la semi-métallicité ferromagnétique du matériau

Conclusion générale

$Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$ étudié. Cette valeur du moment magnétique est répartie sur les différents atomes de composé c'est-à-dire l'atome Zn, Cr, et Te.

En fin nous avons prédit que le $Zn_{0.875}Cr_{0.125}Te$ est un matériau semi-métallique ferromagnétique qui utilise dans le domaine de Spintronique (l'électronique de spin) qui se propose d'utiliser le spin de l'électron en plus de sa charge pour améliorer les dispositifs de stockage informatique.

Comme perspectives, nous projetons compléter cette étude par le calcul des propriétés optiques de $Zn_{1-x}Cr_xTe$.