



Université El - Hadj Lakhdar - BATNA 1
Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique



THÈSE

En vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat

Présenté Par :

Soltani Fatiha

Thème :

**Étude ab initio des propriétés structurales, électroniques
et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués
(DMS)**

Présenté Par :

Soltani Fatiha

Soutenue le 08/07/2021

Devant le jury composé de:

Président :	Yassine Djaballah	Professeur	Université de Batna 1
Rapporteur :	Baaziz Hakim	Professeur	Université de M'sila
Examineurs:	Aissa Belgacem-Bouzida	Professeur	Université de Batna 1
Examineurs:	El-Djemai Belbacha	Professeur	Université de Batna 1
Examineurs:	Zoulikha Charifi	Professeur	Université de M'sila
Examineurs:	Meradji Hocine	Professeur	Université de Annaba

Année Universitaire : 2020 /2021

Remerciements

Je commence ma dédicace pour remercier ALLAH, Parce qu'il m'a guidé dans ma carrière et m'a donné une forte volonté pour terminer mes études.

Je tiens à remercier tout particulièrement mon encadreur de thèse, le Professeur à l'université de M'sila **.Hakim Baaziz** de m'avoir accepté pour être son étudiante de doctorat, pour ses conseils avisés tant sur le traitement de mon sujet de thèse que pour son soutien moral. J'ai apprécié la rigueur de son encadrement ainsi que les longs moments passés à corriger et à discuter les projets de publication et surtout ce manuscrit de thèse, sa patience est et pour ses encouragements, pour son aide surtout du côté technique. Je tiens à exprimer ma reconnaissance au jury de thèse: Je remercie vivement Monsieur Pr.**Djaballah Yassine** Professeur à l'université de Batna d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. Merci à Pr. **Belgacem Bouzida Aissa** Professeur à l'université de Batna et le Pr.**Charifi Zoulikha** pour toute son aide et tous ses conseils qu'elle m'a donnés depuis mes recherches, le Pr. **Belbacha El-Djemai** et le Pr. **Meradji Hocine** d'avoir accepté de juger et d'examiner ce travail. Je témoigne enfin toute ma reconnaissance. À ma famille pour le soutien moral pendant toute la période de mon doctorat, à tous mes proches et amis dont la présence et le soutien m'ont donné la volonté d'aller jusqu'au bout de ce travail. Je remercie mes frères et sœurs ainsi que tous les êtres chers à mon cœur. J'adresse enfin un grand merci à toute ma famille.

Dédicaces

Je dédie ce travail

A ma mère et à mon père

A mes frères et à mes sœurs

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

Résumé

Dans ce travail, nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité en spin polarisé (SP-DFT), qui est implémentée dans le code Wien2K, pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, thermodynamiques et élastiques des composées ternaires $Zn_{1-x}Mn_xSe$, $Zn_{1-x}Co_xSe$ et $Zn_{1-x}Fe_xSe$ à $x = 0, 0.25, 0.50$, et 0.75 , dans la phase zinc blende (B3). Les propriétés structurales sont étudiées par l'approximation du gradient généralisé (PBE-GGA) pour la minimisation de l'énergie totale. Quant aux propriétés électroniques, c'est l'approximation du gradient généralisé (PBE-GGA) et l'approximation de gradient généralisé d'Engel-Vosko (EV-GGA) qui a été utilisée, en utilisant en plus l'approximation mBJ-GGA. On trouve que les structures électroniques présentent un comportement semi-conducteur ferromagnétique pour $Zn_{1-x}Mn_xSe$, $Zn_{1-x}Co_xSe$ à $x = 0.25, 0.50, 0.75$ et $Zn_{1-x}Fe_xSe$ à $x = 0.50$. Un comportement demi-métallique pour $Zn_{1-x}Fe_xSe$ à $x = 0.25$ et 0.75 , le moment magnétique calculé pour les atomes Mn, Fe et Co sont $2.5, 2$ et $1.5 \mu_B$, respectivement.

L'origine du ferromagnétisme dans nos DMS est due à l'hybridation entre TM-d et Se-p qui réduit le moment magnétique local de Mn, Co et Fe et crée des moments magnétiques locaux de faibles valeurs sur les sites non magnétiques Zn et Se.; quant à l'origine du gap observé dans les composés demi-métallique $Zn_{1-x}Fe_xSe$, il est dû à l'hybridation p-d et d-d. Les semi-conducteurs magnétiques dilués $Zn_{1-x}TM_xSe$ (TM = Mn, Co et Fe) obéissent aux critères de stabilité mécanique ; ils sont fragile et mécaniquement anisotropes. Les propriétés thermodynamiques sont prédites par le modèle quasi-harmonique de Debye.

Mots clés: La densité en spin polarisé (SP-DFT), Demi-métallique, Propriétés électroniques, Semi-conducteur.

Abstract

In this work, we have performed a theoretical study using the full potential linearized augmented plane wave FP-LAPW method in the framework of the spin polarization density functional theory (SP-DFT), which is implemented in the WIEN2K code. To determine the structural, electronic, magnetic, thermodynamic and elastic properties of $Zn_{1-x}Mn_xSe$, $Zn_{1-x}Co_xSe$ et $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ternary alloys at $x = 0, 0.25, 0.50$, et 0.75 , in the zinc blende phase (B3). The structural properties are investigated by the generalized gradient approximations (PBE-GGA) minimizing the total energy.

As for the electronic, the generalized gradient approximations (PBE-GGA), the Engel-Vosko generalized gradient approximation (EV-GGA) which were used, in addition using the mBJ-GGA approximation. The electronic structures are found to exhibit a semiconducting behaviour for $Zn_{1-x}Mn_xSe$, $Zn_{1-x}Co_xSe$ at $x = 0.25, 0.50, 0.75$, and $Zn_{1-x}Fe_xSe$ à $x = 0.50$. Half-metallic behaviour for $Zn_{1-x}Fe_xSe$ alloys at $x = 0.25$ et 0.75 , The magnetic moment, calculated for the Mn, Fe and Co and Fe atoms are $2.5, 2$ and $1.5 \mu_B$, respectively. The origin of ferromagnetism in the DMS that we studied here is due to The p-d hybridisation between the TM-d and Se-p states reduces the local magnetic moment of Mn, Co and Fe and induces small local magnetic moments on Zn and Se sites; as for the origin of the gap, observed in the half-metal alloys $Zn_{1-x}Fe_xSe$, it is due to p-d and d-d hybridization. The diluted magnetic semi-conductors $Zn_{1-x}TM_xSe$ (TM = Mn, Co and Fe) obey the criteria of mechanical stability; they are brittle and mechanically anisotropic. The thermodynamic properties are predicted by Debye's quasi-harmonic model.

Keywords: The spin polarization density functional theory (SP-DFT), Half-metallic, Electronic properties, Semi-conductors.

ملخص

في هذا العمل لقد أجرينا دراسة نظرية باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل (FP-LAPW) في اطار نظرية كثافة الدالة بدلالة (SP-DFT) spin، والذي تم في Wien2K . لتحديد الخصائص البنيوية، الإلكترونية والمغناطيسية، الحرارية والمرونية لأنصاف المعادن المغناطيسية المخففة

$Zn_{1-x}Fe_xSe$ و $Zn_{1-x}Mn_xSe$, $Zn_{1-x}Co_xSe$ عند $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 ، من الطور البنيوي

Zinc blende (B3) . من أجل الخصائص البنيوية استعملنا تقريب التدرج المعمم (PBE-GGA)

لمعالجة كمون تبادل-ارتباط. من أجل الخصائص الإلكترونية، استعملنا تقريب التدرج (PBE-GGA) المعمم، تقريب التدرج المعمم لانجول فوسكو (EV-GGA) والتقريب المعدل لباك-جونسون (mBJ-GGA) . بينت دراسة الخصائص الإلكترونية للمركبات $Zn_{1-x}Co_xSe$ و $Zn_{1-x}Mn_xSe$ سلوك نصف ناقل مغناطيسي فيرومغناطيسي في حين، تبين المركب $Zn_{1-x}Fe_xSe$ انه نصف معدن فيرومغناطيسي عند التركيز. $x=0.25, 0.75$. العزم المغناطيسي المحسوب بواسطة ذرات Co و Mn, Fe للمعدن الانتقالي البديل (TM) للمركبات شبه المعدنية هي 2, 2.5 و $1.5 \mu_B$ على التوالي. يرجع أصل الفيرومغناطيسية في انصاف النواقل المغناطيسية المخففة التي درسناها هنا إلى التهجين بين $Se-p$ و $TM-d$ الذي يقلل من المغناطيسية المحلية لـ Mn و Co و Fe ويحفز مغناطيسية محلية صغيرة في مواقع Zn و Se . واصل gap في المركبات $Zn_{1-x}Fe_xSe$ هو نتيجة التهجين $p-d$, $p-p$ دراسة الخصائص المرونية لأنصاف النواقل المغناطيسية المخففة ($Zn_{1-x}TM_xSe$ (TM = Mn و Co و Fe) بينت إنها مستقرة ميكانيكيا، فهي هشة ومتباينة الخواص ميكانيكيا. في ما يتعلق بالخصائص الديناميكية الحرارية فقد استعملنا نموذج ديباي شبه التوافقي.

Liste des figures

N°	Titre	Page
Figure (I.1)	Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante. (a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle	08
Figure (I.2)	Principe de la TMR pour une jonction tunnel magnétique	09
Figure (I.3)	Structure SPIN-FET	11
Figure (I.4)	Diode électroluminescente SpinLED (Spin Light Emitting Diod)	13
Figure (I.5)	Représentation schématique des mémoires magnétiques à accès aléatoire MRAM	14
Figure (I.6)	Schéma illustrant la tête de lecture MRG	15
Figure (I.7)	(a) Semiconducteur hot ZnSe, (b) Semiconducteur magnétique dilué $Zn_{1-x}TM_xSe$ (TM= Mn, Fe et Co)	19
Figure (I.8)	Représentation schématique (a) d'un Semiconducteurs dans lequel un élément magnétique est présent de manière périodique dans le réseau cristallin, (b) Semiconducteurs magnétiques dilués, sont répartis d'une manière aléatoire (c) Semiconducteurs non magnétique ne contenant pas d'élément magnétique.	20
Figure (I.9)	Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C). On observe que pour un matériau demi- métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et passe par une bande d'énergie pour l'autre direction.	23
Figure (I.10)	Configuration électronique des états 3d et 4s des métaux de transition.	25
Figure (I.11)	Les différentes interactions d'échanges entre porteurs de charge.	27
Figure (II.1)	Passage d'un problème (N noyaux + M électrons) à un problème à N électrons.	39
Figure (II.2)	Diagramme d'itération dans la procédure auto-cohérente pour résoudre les équations de Kohn-Sham dans la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).	52
Figure (II.3)	Schéma de la partition de la maille unité en des sphères atomiques (région (I)) et une région interstitielle (région (II)).	53
Figure (II.4)	Les fenêtres d'énergie multiple	63
Figure (II.5)	La structure du programme Wien 2k	66
Figure (III.1)	Structure cristalline de ZnSe: (a) Structure zinc blend (ZB)	75

	(b) Structure rocksalt (RS), (c) Structure SC16, (d) Structure wurtzite (WZ) (e) Structure cinabre.	
Figure (III.2)	Représentation des lignes et des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin de la structure zinc blende	78
Figure (III.3)	Variation de l'énergie totale de ZnSe en fonction de volume dans les structures ZB, Rok, SC16, wurt et cinn, en utilisant l'approximation GGA.	80
Figure (III.4)	Variation de l'énergie totale de ZnSe en fonction de volume entre les cinq structures dans le cas non magnétique en utilisant l'approximation GGA.	80
Figure (III.5)	Réseau cristallin de la structure zinc blend de ZnSe.	81
Figure (III.6)	Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour ZnSe, en utilisant la GGA et LDA.	82
Figure (III.7)	Structure de bande d'énergie de ZnSe dans la phase zinc blende par l'approximation GGA.	85
Figure (III.8)	Structure de bande d'énergie de ZnSe par deux approximations EV-GGA et mBJ-GGA	85
Figure (III.9)	Densités d'états électroniques totales et partielle du ZnSe par l'approximation GGA.	88
Figure (III.10)	Densités d'états électroniques totales du ZnSe avec les approximations EV-GGA et mBJ-GGA.	89
Figure (III.11)	Structure cristalline des composés $Zn_{1-x}TM_xSe$ (TM= Mn, Co et Fe ou (a) $x=0.75$, (b) $x=0.5$ et (c) $x= 0.25$) dans la structure zinc blende (ZB).	92
Figure (III.12)	Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau des composés $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75).	94
Figure (III.13)	Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau des composés $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75).	95
Figure (III.14)	Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau des composés $Zn_{1-x}Co_xSe$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75).	96
Figure (III.15)	Structures de bandes d'énergie polarisées en spin du composé ZnSe.	100
Figure (III.16)	Densités d'états (Up et Dn) calculées pour le composé ZnSe.	100
Figure (III.17)	Structures de bandes d'énergie (Up et Dn) polarisées en spin du	103

	composé $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) à l'approximation GGA.	
Figure (III.18)	Structures de bandes d'énergie (Up et Dn) polarisées en spin du composé $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) à l'approximation EV-GGA	104
Figure (III.19)	Structures de bandes d'énergie (Up et Dn) polarisées en spin du composé $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) à l'approximation mBJ-GGA	105
Figure (III.20)	Structures de bandes d'énergie (Up et Dn) polarisées en spin du composé $Zn_{1-x}Co_xSe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) à l'approximation GGA	107
Figure (III.21)	Structures de bandes d'énergie (Up et Dn) polarisées en spin du composé $Zn_{1-x}Co_xSe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) à l'approximation EV-GGA	108
Figure (III.22)	Structures de bandes d'énergie (Up et Dn) polarisées en spin du composé $Zn_{1-x}Co_xSe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) à l'approximation mBJ-GGA	109
Figure (III.23)	Structures de bandes d'énergie (Up et Dn) polarisées en spin du composé $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) à l'approximation GGA	112
Figure (III.24)	Structures de bandes d'énergie (Up et Dn) polarisées en spin du composé $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) à l'approximation EV-GGA	113
Figure (III.25)	Structures de bandes d'énergie (Up et Dn) polarisées en spin du composé $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) avec les approximations mBJ-GGA	114
Figure (III.26)	Densités d'états (Up et Dn) calculées pour les composés $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0, 0.25, 0.5$ et 0.75) avec l'approximation GGA.	118
Figure (III.27)	Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) avec l'approximation mBJ-GGA.	119
Figure (III.28)	Densités d'états totale dépendante de spin du composé $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) avec l'approximation EV-GGA.	120
Figure (III.29)	Densités d'états totale dépendante de spin du composé $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) avec l'approximation mBJ-GGA	121
Figure (III.30)	Densités d'états (Up et Dn) calculées pour les composés $Zn_{1-x}Co_xSe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) avec l'approximation GGA	122
Figure (III.31)	Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du	123

	composé $Zn_{1-x}Co_xSe$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) avec l'approximation mBJ-GGA.	
Figure (III.32)	Densités d'états totale dépendante de spin du composé $Zn_{1-x}Co_xSe$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) avec l'approximation EV-GGA.	124
Figure (III.33)	Densités d'états totale dépendante de spin du composé $Zn_{1-x}Co_xSe$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) avec l'approximation mBJ-GGA	125
Figure (III.34)	Densités d'états (Up et Dn) calculées pour les composés $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) avec l'approximation GGA.	126
Figure (III.35)	Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) avec l'approximation mBJ-GGA.	127
Figure (III.36)	Densités d'états (Up et Dn) calculées pour les composés $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) avec l'approximation EV-GGA.	128
Figure (III.37)	Densités d'états (Up et Dn) calculées pour les composés $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) avec l'approximation mBJ-GGA.	129
Figure (III.38)	(A)Ferromagnétisme, (B) Antiferromagnétisme	130
Figure (III.39)	(a) champ cristallin de l'orbitale d dans la configuration tétraédrique. (b) ions Mn^{+2} , Fe^{+2} et Co^{+2} dans un champ tétraédrique.	133
Figure (III.40)	Variation du volume en fonction de la température	139
Figure (III.41)	Variation du volume en fonction de la pression.	140
Figure (III.42)	Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions.	142
Figure (III.43)	Variation de la capacités calorifiques à volume constante C_v avec la température et avec la pression des composés $Zn_{1-x}TM_xSe$.	144
Figure (III.44)	Variation de la capacité calorifique à pression constant C_p en fonction de la température	145
Figure (III.45)	Variation de la température de Debye en fonction de la température (a) et de la pression (b) du composé $Zn_{1-x}TM_xSe$ (TM= Mn, Co et Fe).	148
Figure (III.46)	Tenseur $T(M)$ liant deux grandeurs physiques (u et v) dans un repère donné.	150
Figure (III.47)	Composantes normales et tangentiels d'un tenseur de contraintes	150
Figure(III.48)	Comportement d'un matériau ordinaire sous l'effet d'une contrainte uni-axiale (traction).	153

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
Tableau (I.1)	Représentation de différents DMS: DMS à base de semi-conducteurs IV-IV, III-V et II-VI.	21
Tableau (III.1)	Paramètre de réseau a_0 (Å), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de ZnSe en utilisant la GGA et LDA.	83
Tableau (III.2)	Gap énergétique E_g de ZnSe.	86
Tableau (III.3)	Valeurs calculées du paramètre de réseau (a) et du module de compressibilité (B) des composés $Zn_{1-x}TM_xSe$ ($TM = Mn, Co$ et Fe ; $x = 0.25, 0.50$ et 0.75) avec l'approximation GGA.	97
Tableau (III.4)	Valeurs de l'énergie de cohésion E_{coh} des composés $Zn_{1-x}TM_xSe$ ($TM = Mn, Co$ et Fe ; ($x = 0, 0.25, 0.50$ et 0.75))	98
Tableau (III.5)	Valeurs calculées des gaps d'énergie $E_g^{\Gamma-\Gamma}$ des composés $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75) respectivement.	102
Tableau (III.6)	Valeurs calculées des gaps d'énergie $E_g^{\Gamma-\Gamma}$ (eV) et $E_g^{\Gamma-M}$ (ev) des composés $Zn_{1-x}Co_xSe$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) respectivement.	106
Tableau (III.7)	Valeurs calculées des gaps d'énergie $E_g^{\Gamma-\Gamma}$ (eV) des composés $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ($x= 0.25, 0.50$ et 0.75).	111
Tableau (III.8)	Valeurs calculées des gaps demi-métalliques G_{HM} (eV) des densités d'états $N\uparrow(E_F)$ de spin majoritaire et $N\downarrow(E_F)$ de spin minoritaire et de la polarisation de spin P au niveau de Fermi des composés $Zn_{1-x}Mn_xSe$, $Zn_{1-x}Co_xSe$ et $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ($x= 0.25, 0.50$ et 0.75) respectivement.	115
Tableau (III.9)	Valeurs calculées du moment magnétique total et des moments magnétiques partiels en (μ_B) dans les composées $Zn_{1-x}TM_xSe$ ($X=Mn, Co$ et Fe) à ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75).	131
Tableau (III.10)	Variation de l'entropie en fonction de pressions et température des composés $Zn_{1-x}TM_xSe$ ($TM = Mn, Co$ et Fe).	146
Tableau (III.11)	Valeurs calculées des constantes élastiques C_{11}, C_{12}, C_{44} (en Gpa)	160
Tableau (III.12)	Module de compression β_0 (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson σ et rapport β/G des trois composés $Zn_{1-x}TM_xSe$ dans la phase zinc-blende.	162

Liste des abréviations

APW: Ondes Planes Augmentées, En anglais: Augmented Plane Wave

HF: Hartree-Fock

DMS : Semi-conducteurs magnétiques dilués

BV : Bande de valence

DOS : Densités d'états

BC : Bande de conduction

GMR : Magnétorésistance géante

DFT: Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, En anglais: Density Functional Theory.

DOS: Densités des Etats, En anglais: Density Of States.

EXC: Energie d'échange-corrélation, En anglais: Exchange-Corrélation energy.

FM: ferromagnétique.

FP-LAPW: Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total.

En anglais: Full Potential Linearized Augmented Plane Wave.

GGA: Approximation du Gradient Généralisé.

En anglais: Generalized Gradient Approximation.

KS: Kohn et Sham.

LAPW: Ondes Planes Augmentées Linéarisées.

En anglais: Linearized Augmented Plane Wave.

LDA: Approximation de la Densité Locale.

En Anglais: Local Density Approximation.

LSDA: Approximation de la Densité de Spin Locale. En anglais: Local Spin Density Approximation.

MRC: La Magnétorésistance Colossale « En anglais: Colossal Magneto Résistance
CMR.

MT: Muffin-Tin.

RMT: Rayon de Muffin-tin.

SCF: Champs Auto-Cohérente, En Anglais: Self-Consistent Field.

TB-mBJ: Potentiel de Becke et Johnson (Tran-Blaha modifié).

En anglais: Tran-Blaha modified Becke Johnson Potentiel.

TDOS/PDOS: Densité d'états totale / partielle. En anglais: Total / Partial density of states.

MT: métaux de transition

Sommaire

Remerciements.....	I
Dédicace	II
Résumé	III
Abstract	IV
ملخص.....	V
Liste des figures.....	VI
Liste des tableaux.....	X
Liste des abréviations.....	XI
Sommaire.....	XIII
Introduction générale.....	1
Bibliographie.....	5

Chapitre I:

Spintronique et semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

1. Électronique de spin	7
1.1. Introduction.....	7
1.2. Magnétorésistance géante (GMR).....	7
1.3. Magnétorésistance tunnel (TMR).....	8
2. Les applications.....	10
2.1. Le transistor de spin à l'effet de champs (SpinFET).....	11
2.2. Le transistor de Spin à base de Diode Électroluminescente (SpinLED).....	11
2.3. Mémoire à accès aléatoire magnétorésistif (MRAM)	13
2.4. Tête de lecture de disques	15
2.5. Scanner spintronique	15
2.6. Capteur de champs magnétique.....	16
3. Problématiques liées au spin	16
3.1. Injection de spin	17
3.2. Transport de spin	17
4. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS).....	18
4.1. Introduction.....	18
4.2. Familles de semi-conducteurs magnétiques.....	19
4.2.1. Semi-conducteurs avec éléments magnétiques formant un réseau périodique .	20

4.2.2. Semi-conducteurs avec éléments magnétiques substituant aléatoirement les cations (DMS)	20
4. 3. Avantage des DMSs à base de semi-conducteurs III-V et II-VI.....	21
4. 4. Les demi-métaux dans les DMSs	22
5. Origine du ferromagnétisme	25
5.1. Interactions magnétiques.....	26
5.1.1. Interactions entre porteurs localisés et délocalisés dans les DMS	26
5.1.2. Interactions entre atomes magnétiques	27
6. Semi-conducteurs magnétiques dilués II-VI	28
7. Pour quoi le ZnSe ?	28
8. Conclusion	29
Bibliographiques	30

Chapitre II:

Les méthodes de calcul

1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	35
1.1. Introduction.....	35
1.2. L'équation de Schrödinger.....	36
1.3. L'approximation de Born-Oppenheimer	37
1.4. L'approximation de Hartree.....	39
1.5. L'approximation de Hartree-Fock.....	39
1.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	41
1.6.1. L'approche de Thomas-Fermi.....	41
1.6.2. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn	42
1.6.2. a. Première théorème	42
1.6.2. b. Deuxième théorème	42
1.6.3. Les équations de Kohn-Sham.....	43
1.6.4. Résolution des équations de Kohn-Sham	44
1.7. Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation.....	45
1.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	45
1.7.1.1. La méthode X_{α}	46
1.7.1.2. L'approximation de Ceperley et Alder	47
1.7.1.3. L'approximation de Hedin et Lundqvist.....	47
1.7.2. L'approximation de la densité locale (LSDA).....	48
1.7.3. L'approximation du gradient généralisée (GGA).....	48
1.7.4. L'approximation EV-GGA (Engel-Vosko).....	49

1.7.5. L'approximation mBJ-GGA (Potentiel modifié de Becke-Johnson)	49
1.7.6. L'approximation WC-GGA	51
1.8. L'auto-cohérence dans les calculs	51
2. La méthode des ondes planes augmentées linearisées	53
2.1. Introduction	53
2.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	53
2.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	56
2.3.1. Les bases de la méthode FP-LAPW	56
2.4. Quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW.....	57
2.5. Les rôles des énergies de linéarisation E_j	57
2.6. Constructions des fonctions radiales	57
2.7. Détermination des potentiels.....	60
2.7.1. Résolution de l'équation de Poisson.....	60
2.7.2. Potentiel d'échange et de corrélation.....	61
2.8. Amélioration de la méthode (FP-LAPW).....	62
2.8.1. Les fenêtres d'énergies multiples	62
2.8.2. Développement en orbital local.....	63
2.9. Traitement des effets de spin-orbite	63
2.10. Wien2k.....	64
2.10.1. Initialisation.....	64
2.10.2. Calcul auto-cohérent	65
2.11. Programme Gibbs2	66
2.12. Conclusion.....	67
Bibliographiques	69

Chapitre III:

Résultats et discussions

1. Introduction.....	73
2. Description et les structures cristallines de semi-conducteur hôte ZnSe.....	73
2.1. Structure cristallines	73
2.1.1. La structure Zinc Blende (ZB), Rocksalt (RS) et SC16	73
2.1.2. La structure wurtzite (hexagonale) et la structure cinabre.....	74
3. Étude théorique des propriétés structurales et électroniques de semi-conducteur hôte (ZnSe)	76
3.1. Détails des calculs	76
3.1.1. Zone de Brillouin de la structure zinc blende.	77

3.1.2. Tests de convergence	78
3.2. L'énergie totale et la stabilité de phase du semi conducteur hôte.....	78
3.3. Propriétés structurales.....	81
3.4. Propriétés électroniques	83
3.4.1.Structures de bandes d'énergie.....	83
3.4.2. Densités d'états électroniques (DOS).....	86
4. Étude ab initio des Propriétés physiques des $Zn_{1-x}TM_xSe$ (TM=Mn, Co et Fe à $x= 0.25, 0.5$ et 0.75)	90
4.1. Introduction.....	90
4. 2. Détails des calculs	90
4. 3. Propriétés structurales.....	92
4. 4. Propriétés électroniques	98
4. 4.1. Structures de bandes d'énergie.....	98
4. 4.2. Les densités des états électroniques (DOS)	116
4. 5. Propriétés magnétiques	130
4.5.1 Différents types de magnétisme :	130
4.5.2. Moment magnétique	130
4.5.3. Couplage d'échange.....	133
4. 6. Propriétés thermodynamiques	135
4. 6.1. Modèle de Debye.....	136
4. 6.2. Loi de Dulong et Petit	136
4. 6.3.Formalisme du Modèle Quasi Harmonique de Debye	136
4. 6.4.Effet de la température et de la pression.....	138
4. 6.4.1. Le Volume.....	138
4.6.4.2. Module de compressibilité	141
4. 6.4.3. La capacité calorifique à volume constant C_V et à pression constante C_P ...	143
4. 6.4.4. L'entropie	146
4.6.4.5. La température de Debye θ_D	147
4. 7. Propriétés élastiques et mécaniques	149
4. 7.1. Introduction.....	149
4.7.2. Tenseurs	149
4.7.2.1 Tenseur des contraintes.....	150
4.7.2.2. Tenseur de déformation	151
4.7.3. Loi de comportement	152
4.7.3.1. Loi de Hooke.....	153

4.7.3.2. Matrice des constantes et des compliances élastiques	154
4.7.4. Propriétés mécaniques	155
4.7.5. Méthodes de calcul <i>ab-initio</i> des modules d'élasticité	156
4.7.5.1. Méthode de Voigt (Voigt, 1928)	157
4.7.5.2. Méthode de Reuss (Reuss, 1929)	157
4.7.5.3. Méthode de Hill (1952).....	157
4.7.6. Résultats et discussions	158
Bibliographique.....	163
Conclusion générale	168

Introduction générale

Introduction générale

L'électronique de spin, domaine de recherche en forte expansion est né de la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 par A. Fert et P. Grunberg [1,2] (Prix nobel 2007). Depuis, un grand effort a été mobilisé dans le but de contrôler le spin pour l'utiliser comme un vecteur d'information ou un moyen de stockage non volatil d'information. Le principe de ce nouveau type d'électronique réside dans l'utilisation du spin de l'électron en plus de sa charge électrique.

Aujourd'hui, les efforts portent sur la réalisation de nouveaux composants hybrides alliant propriétés magnétiques et propriétés semi-conductrices. Les recherches intensives dans ce domaine ont déjà permis la réalisation et la commercialisation de dispositifs tels que des têtes de lectures de disques durs et de mémoires magnétiques. En 2006, les premières mémoires magnétiques non volatiles MRAM (Magnetic Random Access Memory) avec une capacité de stockage de 4 Mo et 16 Mo en 2010 ont été fabriquées par Freescale. Même si la capacité de stockage dans les MRAM reste faible, des résultats récents révélés par Hitachi montrent qu'il est possible d'augmenter considérablement la densité d'informations en stockant 2 bits par cellule élémentaire. Ces travaux prouvent que l'électronique de spin a déjà franchi le stade des perspectives vers celui de l'intégration dans l'électronique moderne.

L'un des challenges actuels en électronique et dans les technologies de l'information (communication, stockage et traitement des données) est de réaliser des dispositifs capables de stocker et de traiter l'information sans la nécessité du passage de courant électrique. Ce nouveau champ de recherche utilise le spin électronique pour traiter et enregistrer l'information [3]. La possibilité d'utiliser le spin de l'électron en plus de sa charge dans la technologie de l'information a créé beaucoup d'enthousiasme pour un nouveau domaine de la physique baptisé "spintronique" [4]. Les avantages espérés pour augmenter la vitesse de traitement de données et pour diminuer la consommation énergétique des futurs dispositifs spintroniques attirent l'attention des principaux laboratoires de recherche ainsi que celle des industriels. Comme le spin est beaucoup moins sensible à son environnement que la charge électrique, le temps de cohérence du spin est relativement long ce qui est particulièrement intéressant pour réaliser des dispositifs exploitant à la fois la charge et le spin de l'électron pour le traitement de l'information.

Les semi-conducteurs habituels qui sont utilisés en micro-électronique (Si, GaAs) ne sont pas ferromagnétiques. D'autre part, il est très difficile d'utiliser des métaux ferromagnétiques (Fe, Ni) avec des semi-conducteurs classiques, en raison de la complexité des propriétés de l'interface métal-semi-conducteur. Les semi-conducteurs magnétiques (CuCr_2S_4 , $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$) sont ferromagnétiques à haute température. Cependant, la structure cristalline de ces matériaux ne permet pas de les incorporer dans des dispositifs micro-électroniques modernes [4].

A la fin des années 1970, Jaczynski et al (1978) [5] et Gaj et al (1978) [6] ont mis une stratégie pour créer de tels systèmes en introduisant des moments magnétiques locaux dans les matrices de semi-conducteurs. Cette stratégie a donné naissance à une nouvelle classe de matériaux, appelés semi-conducteurs magnétiques dilués, en abrégé (DMS) [7].

Les DMSs jouent un rôle très important dans l'injection des électrons polarisés en spin dans les semi-conducteurs, parce qu'il a été démontré que cette fonction ne peut pas être accomplie par un métal [8]. Ces propos justifient une recherche très active dans ce domaine depuis des dizaines d'années pour trouver une classe de DMSs avec une température de transition ferromagnétique (température de Curie, T_C) qui dépasse la température ambiante.

Les semi-conducteurs magnétiques sont classés en fonction de la matrice semi-conductrice du type III-V où l'on trouve entre autre, le GaMnAs et le InMnAs, du type IV comme les DMS à base de Si ou de Ge dopées au Cr, Mn, Ni ou Fe [9, 10, 11] et de type II-VI, par exemple ZnTMO et CdTMTe (TM = ion de la série des métaux de transition).

Les semi-conducteurs II-VI composés des éléments des colonnes II et VI de la classification périodique des éléments, ils ont un gap direct [12] et possèdent une bande interdite suffisamment élevée.

Ces propriétés leur confèrent un intérêt particulier pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proches UV et visible du spectre de la lumière. Une des particularités des semi-conducteurs II-VI est la possibilité d'incorporer des atomes magnétiques (appelés Métaux de Transitions) qui vont faire intervenir des spins. La très forte interaction entre ces spins localisés et les porteurs de charges (électrons dans la bande de conduction, trous dans la bande de valence) va permettre au semi-conducteur d'avoir des propriétés magnéto-optiques exceptionnelles comme les DMS (Diluted Magnetic Semiconductor).

Ces derniers doivent leur nom au fait qu'au cours de l'élaboration un faible pourcentage d'ions magnétiques est incorporé dans un composé semi-conducteur. Les DMS sont utilisés dans ce qu'on appelle aujourd'hui « la spintronique » ou l'électronique de spin qui consiste à tirer profit à la fois des propriétés des matériaux semi-conducteurs et de celles des matériaux magnétiques [13]. 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.

Les semi-conducteurs dopés avec de faibles quantités d'impuretés magnétiques, comme le manganèse présentent un ferromagnétisme à température ambiante ; Avec les DMS, des dispositifs importants ont été réalisés comme les diodes d'émission de lumière polarisées en spin (spin-LED: Spin polarized-Light Emitting Diode) et les transistors à effet de champ polarisés en spin (Spin-FET : Spin Field-Effect Transistor) [14].

Les semi-conducteurs magnétiques dilués du type II-VI forment une classe importante de DMS dans laquelle le dopage électrique et le dopage magnétique peuvent être contrôlés indépendamment. Les composés $ZnMnA$ et $ZnCoA$ ($A=S, Se, Te$) sont des composés très étudiés depuis une vingtaine d'années. Les oxydes magnétiques dilués comme $ZnMnO$ et $ZnCoO$ par contre sont une nouvelle classe de DMS encore mal connue et la nature des interactions magnétiques reste à élucider.

Le dopage de type p des DMS de type II-VI est un challenge et le contrôle des interactions magnétiques par le dopage électrique pourrait aboutir à un DMS ferromagnétique à température ambiante. Outre les DMS classiques dopés par des ions magnétiques, les semi-conducteurs II-VI possèdent intrinsèquement des défauts magnétiques susceptibles d'induire des interactions ferromagnétiques à longue portée.

La grande partie de ces découvertes et la bonne compréhension des propriétés physiques de ce type de matériaux reviennent aux calculs ab initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (Density Fractionnel Théorie). Avec cet outil, le temps, les risques et les frais sont minimisés par rapport aux études expérimentales. Aussi, les résultats prédits dans les études menées par le calcul ab initio sont dans la majorité des cas en accord avec ceux trouvés expérimentalement. Au minimum, les calculs ab initio peuvent prédire les propriétés et par conséquent, ils peuvent orienter les travaux expérimentaux. À titre d'exemple, dans le domaine de la spintronique, la propriété la plus intéressante est la demi-métallicité, selon la littérature; cette propriété

a été découverte pour la première fois par le calcul ab initio [15] et elle a été confirmée expérimentalement [16]. Dernièrement, le calcul ab initio a connu un développement remarquable dû principalement à l'évolution spectaculaire des techniques de calcul et des ordinateurs.

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce cadre et porte sur la prédiction de nouveaux matériaux semi-conducteurs ferromagnétiques pour l'électronique de spin. Au cours de celui-ci, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques thermodynamiques et élastiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $Zn_{1-x}TM_xSe$ (TM=Mn et Co) et l'alliage demi-métallique $Zn_{1-x}Fe_xSe$. Notre manuscrit est organisé suivant trois chapitres : Dans le premier chapitre, nous présenterons un aperçu sur le rôle du spin dans l'électronique (spintronique) et quelque généralité sur les semi-conducteurs magnétiques dilués. Le second chapitre est consacré au formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les notions de base et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, dans le cadre de cette théorie sont présentées. Nous avons également présenté dans les détails la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) ainsi que le code de calcul WIEN2K. Le troisième chapitre donne l'interprétation des résultats des différentes propriétés (Structurales, Électroniques, Thermodynamique, Magnétiques et Élastiques) obtenues après le dopage de semi-conducteur hôte ZnSe et les alliages ternaires $Zn_xMn_{1-x}Se$, $Zn_{1-x}Co_xSe$ et $Zn_{1-x}Fe_xSe$ pour différentes concentrations x . Finalement, on terminera par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail que le code WIEN2K utilisé.

Bibliographie

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. 61, 2472 (1988).
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Phys. Rev. B 39, 4828 (1989).
- [3] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S.V. Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, Science 294 .1488 (2001).
- [4] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, Rev. Mod. Phys. 76 (2) 323. (2004).
- [5] M. Jaczyński, J. Kossut, and R. R. Gałazka, Physica Status Solidi (B) 88, 73 (1978).
- [6] J. A. Gaj, J. Ginter, and R. R. Gałazka, Physica Status Solidi (B) 89, 655 (1978).
- [7] A. Barthélémy, M. Bowen, and J. Cibert, Reflets de la physique 17, 6 (2009).
- [8] G. Schmidt, D. Ferrand, L.W. Molenkamp, A.T. Filip, B.J. Van Wees, Phys. Rev. B 62 .R4790. (2000)
- [9] Y. D. Park, A. T. Hanbicki, S. C. Erwin, C. S. Hellberg, J. M. Sullivan, J. E. Mattson, T. F. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos et B. T. Jonker. Science 295, 651 (2002).
- [10] Y. J. Zhao, T. Shishidou et A. J. Freeman, Phys. Rev. Lett. 90, 047204 (2003).
- [11] S. Cho, S. Choi, S. C. Hong, Y. Kim, J. B. Ketterson, B. J. Kim, Y. C. Kim et J. H. Jung, Phys. Rev. B. 66, 033303 (2002).
- [12] P. Faller, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1993).
- [13] R. Bouzerar, « Théorie pour les systèmes désordonnés de spins localisés en interaction avec des porteurs itinérants : Les semi-conducteurs magnétiques dilués », Thèse de Doctorat, Université De Picardie, (2008).
- [14] Jonker, B. T., Erwin, S. C., Petrou, A., & Petukhov, A. G.. Electrical spin injection and transport in semiconductor spintronic devices. MRS bulletin, 28(10), 740-748. (2003).
- [15] De Groot, R. A., Mueller, F. M., Van Engen, P. G., & Buschow, K. H. J.. New class of materials: half-metallic ferromagnets. Physical Review Letters, 50 (25), 2024. (1983)
- [16] Borca, C. N., Komesu, T., Jeong, H. K., Dowben, P. A., Ristoiu, D., Hordequin, C. & Idzerda, Y. U.. Evidence for temperature dependent moments ordering in ferromagnetic NiMnSb (100). Physical Review B, 64(5), 052409. (2001).

Chapitre I:
Spintronique et Semi conducteurs
magnétiques dilués (DMS)

1. Électronique de spin

1.1. Introduction

La spintronique est un domaine relativement récent qui exploite l'influence du spin sur la conduction électrique. Son origine est issue de recherches fondamentales sur les propriétés de transport des métaux ferromagnétiques. Elle s'est développée en 1988 après la découverte de la magnétorésistance Géante (GMR) et aujourd'hui elle est en pleine expansion. SPINTRONIQUE, est l'abréviation de SPIN TRansfer élecTRONIQUE.

La spintronique possède des applications importantes, les plus répandues étant la lecture des disques durs par la GMR, la magnétorésistance tunnel (TMR: Tunnel Magneto Resistance) et l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM: Magneto resistive Random Access Mémoire) dans nos ordinateurs.

L'application de la spintronique la plus utilisée industriellement est ce que l'on appelle une vanne de spin. C'est ce qui permet aux têtes de lecture des disques durs actuels (codant les 0 et les 1) de la surface d'un disque dur. Cependant, d'autres applications sont d'ores et déjà en voie d'industrialisation. La MRAM (pour Magnetic Random Access Memory) par exemple, permet de stocker de l'information de manière non volatile grâce au même type d'empilement, mais en remplaçant la couche non magnétique par une couche d'isolant. On obtient alors une jonction tunnel magnétique dont l'état permet de stocker un bit d'information.

1.2. Magnétorésistance géante (GMR)

Le principe de fonctionnement d'une GMR est basé sur un empilement de multicouches métalliques, ferromagnétiques et non magnétiques, par exemple de Fe et Cr [1,2]. Un changement de résistance important est observé lorsque sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives, basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné. Afin d'illustrer le principe de fonctionnement de l'effet GMR, on considère deux configurations caractérisées par un empilement de deux couches ferromagnétiques à magnétisation parallèle (Figure. I.1. (a)) et antiparallèle (Figure. I.1. (b)) séparées par une couche conductrice non-magnétique [3].

Les électrons qui participent à la conduction électrique peuvent avoir un spin parallèle (majoritaire \uparrow) ou opposé (minoritaire \downarrow) par rapport à l'aimantation des couches. Les trajectoires des électrons sont déterminées par leur spin car les phénomènes de diffusion sont forts dans le cas d'un spin opposé à la magnétisation et

plus faible dans le cas contraire. Dans la configuration avec des couches à magnétisation parallèle les électrons de spin majoritaire (eup) passent à travers la structure presque sans diffusion, tandis que les électrons de spin minoritaire (edown) sont plus fortement diffusés. Dans la configuration antiparallèle, les électrons sont tous diffusés et donc la résistance de la structure est plus élevée. Dans le cas d'absence de champ magnétique extérieur, les axes d'aimantation des couches ferromagnétiques successives sont opposés et la résistance est maximale alors qu'en présence d'un champ magnétique, les axes d'aimantation des couches ferromagnétiques s'alignent progressivement dans l'axe du champ magnétique appliqué et la résistance électrique de la structure diminue.

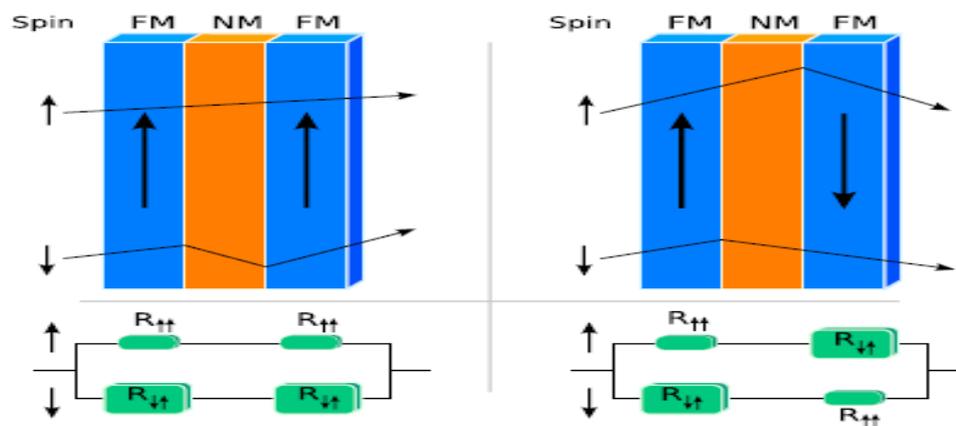


Figure (I.1): Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante.

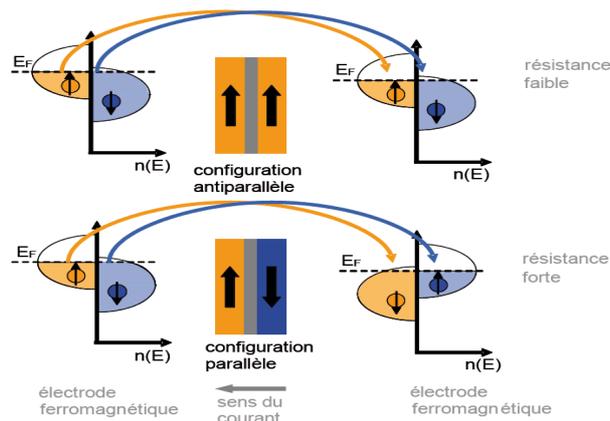
(a) Magnétisation parallèle

(b) Magnétisation antiparallèle

1.3. Magnétorésistance tunnel (TMR)

Un effet similaire à la magnétorésistance géante, appelé magnétorésistance tunnel (TMR) a été observé dans des systèmes constitués de deux électrodes ferromagnétiques (couche libre et couche piégée) séparées par une fine couche isolante (appelée barrière tunnel) dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre. La couche piégée joue le rôle de couche de référence, son aimantation étant figée soit par couplage avec une couche fortement antiferromagnétique, soit du fait de son caractère magnétique plus dur (champ coercitif plus élevé). L'autre couche ferromagnétique conserve la possibilité de changer son orientation selon celle du champ magnétique appliqué. En 1975, après les premières expériences de Tedrow et *al.* Sur le transport tunnel dépendant du spin [4], Jullière [5] observe la magnétorésistance tunnel dans une tricouche Fe/GeOx/Co (GeOx; oxyde de germanium amorphe) à basse

température. L'effet disparaît par application d'une faible tension ou par élévation de la température.



Figure(I.2): Principe de la TMR pour une jonction tunnel magnétique. Vue schématique des densités d'états électroniques en fonction de l'énergie pour chaque électrode ferromagnétique dans les configurations parallèle et antiparallèle de l'aimantation. Les paraboles symbolisent les bandes de conduction 3d.

Le principe de la TMR est illustré par la Figure (I.2). En premier lieu, il faut savoir que le processus de tunneling des électrons entre les deux électrodes à travers la barrière conserve leur état de spin. Que les électrons aient un spin up ou down, ils se retrouvent dans le même état up ou down après conduction tunnel à travers la barrière. En second lieu, la conduction dans la jonction tunnel est la somme de deux canaux de conduction en parallèle: celui des électrons de spin up et de spin down. Ainsi lorsque l'aimantation des deux électrodes est parallèle, les électrons de spin up majoritaires comme les électrons de spin down minoritaires voient des états libres à l'énergie de Fermi dans l'autre électrode et la conduction est possible. La somme des résistances en parallèle des deux canaux est donc faible. Inversement lorsque l'aimantation des deux électrodes est antiparallèle, les électrons de spin up majoritaires dans l'électrode de départ deviennent minoritaires dans l'électrode d'arrivée et vice-versa. Ainsi les électrons majoritaires voient moins d'états disponibles à l'arrivée.

La somme des résistances en parallèle des deux canaux est ainsi plus élevée. Jullière a étudié les propriétés de magnéto-transport sur une jonction composée d'électrodes ferromagnétiques de Fe et de Co séparées par une fine couche semi-conductrice d'oxyde de germanium et a observé une TMR à basse température [5]. Il en a déduit une dépendance de la TMR avec la polarisation P_i en spin des électrodes i , proportionnelle à la différence de densités d'état à l'énergie de Fermi des spins up

$n_{\uparrow}(E_F)$ et down $n_{\downarrow}(E_F)$ tel que:

$$P = \frac{n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F)}{n_{\uparrow}(E_F) + n_{\downarrow}(E_F)} \quad (I.1)$$

Cette formule que l'on nomme équation de Jullière s'écrit:

$$\text{TMR} = \frac{2P_1 P_2}{1 - P_1 P_2} \quad (I.2)$$

avec P_i la polarisation de l'électrode i .

Ce modèle a connu de nombreuses améliorations par la suite et de nombreux auteurs ont tenu compte des défauts expérimentaux et de la complexité des paramètres mis en jeu. T symbol *et al.* ont considéré le rôle de la structure atomique et électronique des interfaces dans la polarisation et le transport dépendant de spin au-delà des seules propriétés intrinsèques des matériaux de l'électrode et de la barrière [6]. Ce n'est qu'une vingtaine d'années plus tard, que Moodera *et al.* réussissent à observer une TMR à température ambiante et reproductible sur des tricouches CoFe/Al₂O₃/Co en améliorant les états d'interface [7]. Ils déterminent les facteurs limitants à l'obtention de TMR comme étant la dégradation des surfaces des électrodes ferromagnétiques, la diffusion des électrons de conduction aux interfaces, le couplage direct entre les électrodes et la présence de parois de domaine sur la surface de la jonction.

2. Les applications

Les applications utilisées jusqu'ici sont basées sur l'utilisation des métaux. L'utilisation des semi-conducteurs dans des dispositifs spintroniques est également de plus en plus étudiée [8,9]. L'ingénierie des matériaux semi-conducteurs permet un contrôle du gap entre la bande de valence et la bande de conduction et un contrôle de dopage. Ces matériaux étant à la base de toute la chaîne de technologie de l'électronique actuelle, leur utilisation dans des dispositifs spintroniques permettrait d'intégrer le contrôle du spin de manière plus générale en microélectronique. C'est ainsi que sont apparus de nouveaux composants dont le spin FET en 1990 [10] et le spin LED en 1999 [11].

Avant la découverte de la MRG et de la MRT, des matériaux magnéto-résistifs ont été utilisés dans l'industrie telle que les détecteurs du champ magnétique; ces derniers sont relativement moins sensibles au champ magnétique de faible intensité; autrement dit, ils ne détectent pas les champs magnétiques de faibles intensités et par conséquent, leurs applications sont limitées. L'utilisation préalable des matériaux magnéto-résistifs facilite l'introduction des produits basés sur la MRG et MRT. Alors

la sensibilité extrêmement forte aux champs magnétiques de faible intensité rend les produits basés sur la MRG et MRT extrêmement importants.

2.1. Le transistor de spin à l'effet de champs (SpinFET)

Les applications que nous venons de voir utilisent des métaux, tels que le fer ou le chrome. L'étape suivante est naturellement l'intégration de la spintronique à la technologie des semi-conducteurs. Il s'ouvrira alors un champ de possibilités bien plus vaste, comme par exemple la réalisation d'un transistor à spin (SPINFET, Figure I.3) comme décrit par Datta et Das [10]. Dans ce dispositif, les électrodes de source et de drain sont ferromagnétiques. Le courant est ainsi polarisé par l'électrode de source et le magnétisme de l'électrode de drain permet de mesurer la polarisation en sortie de canal. Le champ électrique créé par la grille n'a plus alors pour but de peupler ou dépléter le canal, mais de faire précesser le spin des porteurs de charge par couplage de Rashba-Bychkov [12]. On s'attend donc à observer une oscillation du courant passant en fonction de la tension de grille.

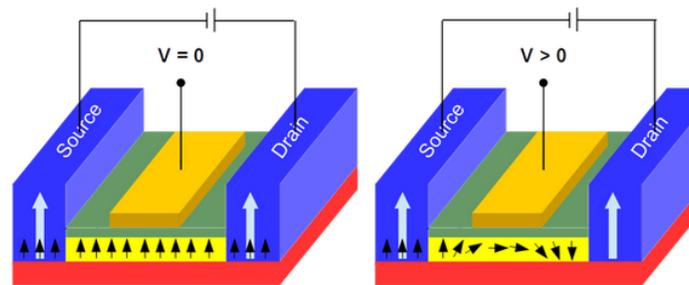


Figure (I.3): Structure SPIN-FET [13].

Il y a bien d'autres applications imaginables lorsque l'on marie la spintronique à la technologie des semi-conducteurs. Malheureusement, plusieurs problèmes de taille ont jusqu'à présent empêché cette union. La révolution technologique ainsi initiée impose donc un choix spécifique des matériaux de base pour concevoir et fabriquer de nouveaux matériaux et dispositifs.

2.2. Le transistor de Spin à base de Diode Électroluminescente (SpinLED)

La Spin-LED utilise un matériau ferromagnétique pour aligner les porteurs polarisés en spin, pour les injecter ensuite dans une hétérostructure semiconductrice (GaAs) prise en sandwich par deux barrières (AlGaAs/ GaAs/ GaAs) où ils se recombinent par irradiation avec des porteurs de types opposés nonpolarisés en spin; par cette recombinaison, une lumière polarisée circulairement est émise.

Dans la Spin-LED, où l'aligneur de spin est une couche de ZnMnSe, ou une couche BeMnZnSe, il faut noter que cette couche est paramagnétique et doit être

placée dans un champ magnétique pour aligner les spins avant l'injection. La Spin-LED avec un aligneur de spin ZnMnSe ou BeMnZnSe n'est pas pratique en raison de la nécessité d'application d'un champ externe magnétique pour aligner les spins avant l'injection [14] après la découverte du DMS $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, qui a une température de Curie un peu élevée ($T_c = 110\text{K}$), une Spin-LED à base de ce DMS a été développée; elle utilise le p- GaMnAs comme source de porteurs polarisés en spin et le InGaAs comme site de recombinaison radiative. L'utilisation d'une couche DMS a permis au dispositif de fonctionner sans l'application d'un champ magnétique externe. Dans ce dispositif, par variation de l'épaisseur séparant les deux couches de InGaAs et de GaMnAs, on peut mesurer la profondeur de l'injection de spin et son efficacité en utilisant le degré de polarisation de la lumière émise. Dans la réalité, cette Spin-LED fonctionne à des températures allant de 6 à 52 K et elle a démontré que les porteurs polarisés en spin pouvaient être transportés d'un DMS vers un semi-conducteur classique. Ce résultat est très encourageant pour le développement de tels dispositifs, et les chercheurs dans ce domaine espèrent développer une couche DMS qui peut injecter des spins à température ambiante [15]. Des Spin-LED qui émettant la lumière polarisée circulairement à température ambiante en utilisant une couche de Fe ou de MnAs comme couche d'injection ferromagnétique et une couche de GaAs comme détecteur de spin ont été produites, mais il a été remarqué que le rendement d'injection de spin de ces Spin-LED était de l'ordre de $\sim 6\%$ pour les dispositifs à base de MnAs et de $\sim 2\%$ pour les couches d'injection de Fe [16,17], ces efficacités d'injection sont beaucoup plus faibles que celles observées dans les dispositifs Spin-LED à base de Spin-LED décrites précédemment, sauf qu'elles présentent l'avantage de fonctionner à température ambiante. Une autre alternative à la couche d'injection à base de DMS consiste à utiliser soit une couche métallique ferromagnétique, soit une couche demi-métallique comme source de polarisation des porteurs.

Le spin LED (LED: Light Emitting Diode) est constitué d'un injecteur de porteurs polarisés en spin dans un semi-conducteur (Figure. I.4). Cet injecteur peut être réalisé d'un matériau ferromagnétique ou un semi-conducteur magnétique dilué. La mesure du degré de polarisation circulaire contenue dans l'électroluminescence produite par les recombinaisons radiatives entre électrons et trous permet de déduire la polarisation de spin injecté dans le semi-conducteur.

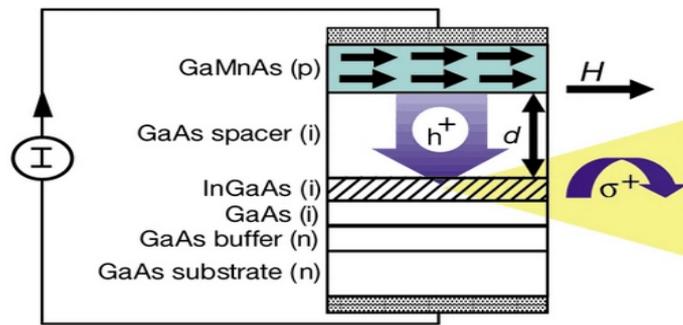


Figure (I.4): Diode électroluminescente SpinLED (Spin Light Emitting Diode).

2.3. Mémoire à accès aléatoire magnétorésistif (MRAM)

Les magnétorésistances géantes et tunnel ont rapidement trouvé des applications dans le stockage magnétique. La commercialisation des premières têtes de lecture utilisant la GMR a eu lieu en 1997, moins de dix ans après la découverte de ce phénomène. La limitation majeure reste la densité de stockage pour la GMR classique avec le courant parallèle à la couche. La génération future de dispositifs utilisera ainsi la GMR en courant perpendiculaire aux couches ou la TMR. Cette dernière est déjà utilisée dans les mémoires magnétiques de type MRAM (Magnetic Random Access Memory). L'information étant stockée sous forme d'une configuration parallèle ou antiparallèle d'une jonction tunnel magnétique, la mémoire a un caractère non volatile, qui ne nécessite pas de courant pour garder l'information. Il n'est plus nécessaire de recharger l'information au démarrage de l'ordinateur muni d'une telle mémoire et la dynamique de l'aimantation permet d'atteindre une vitesse élevée de lecture/écriture. La consommation d'énergie sera donc moindre que pour des mémoires classiques, que ce soit les DRAM (Dynamic Random Access Memory) ou les SRAM (Static Random Access Memory). La miniaturisation dans des dispositifs de taille nanométrique est également facilitée. Enfin le stockage sous forme magnétique résiste à des environnements défavorables de type rayonnement électromagnétique.

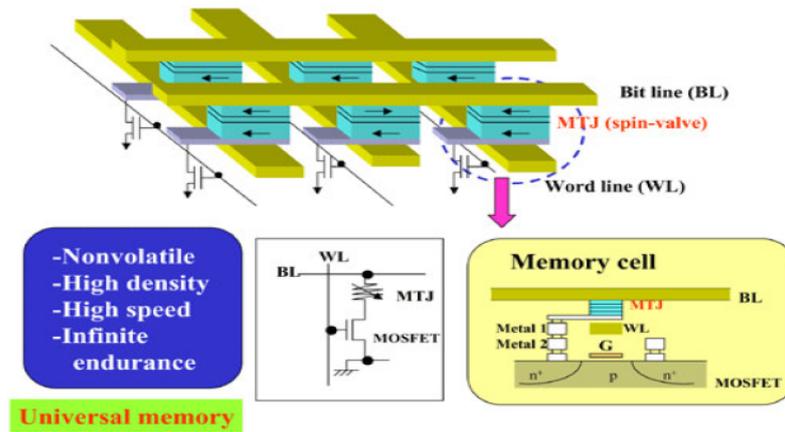


Figure (I.5): Représentation schématique des mémoires magnétiques à accès aléatoire MRAM.

En ce qui concerne le principe, les mémoires MRAM sont constituées de jonctions tunnel magnétiques reliées entre elles par des contacts métalliques formant un quadrillage (Figure I.5). Chaque jonction tunnel peut être adressée puisqu'elle représente l'intersection entre une ligne de courant verticale et une ligne de courant horizontale. L'information doit tout d'abord être stockée puis doit pouvoir être lue. L'écriture se fait en envoyant des pulses de courant synchronisés dans deux lignes perpendiculaires créant un champ magnétique atteignant une amplitude suffisamment élevée pour retourner l'aimantation de la couche libre de la jonction tunnel uniquement dans celle ainsi adressée. Pour permettre le renversement de l'aimantation de la couche douce, le champ magnétique créé à l'intersection des deux courants envoyés doit être supérieur au champ coercitif de la couche douce et un champ créé par un seul courant doit y être inférieur. Suivant le sens du courant et ainsi l'orientation du champ magnétique, les aimantations des deux couches ferromagnétiques de la jonction se retrouvent en configuration parallèle (résistance faible état « 0 ») ou antiparallèle (résistance forte état « 1 ») [1].

La Figure (I.5) représente l'architecture d'une MRAM où chaque point mémoire, constitué d'une MTJ, se trouve à l'intersection de lignes de « bit » et de lignes de « word ». L'écriture est effectuée en faisant passer un courant à travers ces lignes afin de créer deux champs magnétiques orthogonaux au niveau de la jonction qui vont changer à leurs tours l'orientation de l'aimantation.

2.4. Tête de lecture de disques

La tête de lecture de disque dur est l'une des premières applications de la MRG, et actuellement l'industrie de stockage de données est basée principalement sur la technologie MRG. La commercialisation de la technologie MRG a été mise en évidence dix ans après la découverte de la MRG d'abord, par IBM qui a mis sur le marché des disques durs avec une tête de lecture MRG. Le capteur de tête de lecture MRG, (Figure. I.6) dans un disque dur est construit par une vanne de spin dans laquelle des structures particulières de multicouches (Ferromagnétique et non magnétique) sont mises au point pour obtenir des effets MRG dans des champs très faibles. La résistance de la vanne de spin démontre un changement abrupt dans la petite plage proche de $H = 0$ (H : Champ magnétique appliqué). Lorsque les bits magnétiques du disque dur passent sous la tête de lecture, l'alignement magnétique de la couche ferromagnétique de détection dans la vanne de spin change et entraîne un changement de résistance. Alors la MRG sert uniquement à améliorer la sensibilité de la tête de lecture ce qui la rend capable de lire des inscriptions très petites; cette amélioration a permis d'augmenter la densité de stockage de l'information

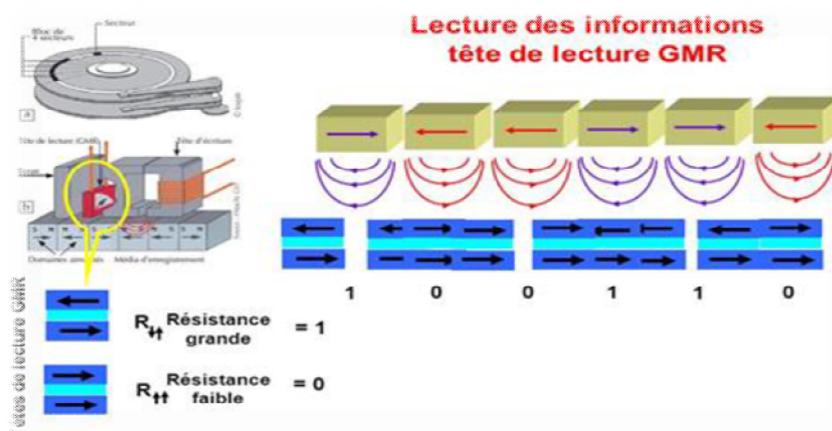


Figure (I.6): Schéma illustrant la tête de lecture MRG [18].

2.5. Scanner spintronique

Les cellules cancéreuses sont des cellules somatiques qui grandissent dans une taille anormale. Les cellules du cancer ont un échantillon électromagnétique différent par rapport aux cellules normales. Pour de nombreux types de cancer, il est plus facile de le traiter et de le guérir si on le trouve tôt. Il en existe plusieurs types, mais la plupart d'entre eux commencent avec des cellules anormales qui deviennent hors contrôle, formant une masse appelée tumeur. Elle peut continuer à se développer jusqu'à ce que le cancer commence à se propager vers d'autres parties du corps. Si la

tumeur est retrouvée quand elle est encore très petite, guérir le cancer peut être facile. Cependant, plus elle passe inaperçue, plus le risque de propagation du cancer est grand et rend le traitement plus difficile. La tumeur développée dans le corps humain, est enlevée en effectuant une chirurgie. Même si une seule cellule est présente après la chirurgie, elle se transformera à une nouvelle tumeur. Afin d'éviter cela, une approche efficace pour détecter les cellules cancéreuses est nécessaire. Plusieurs recherches sont faites pour introduire une nouvelle voie plus efficace à détecter les cellules cancéreuses après une intervention chirurgicale. Cette détection précise de l'existence de cellules cancéreuses au stade initial elle-même entretient la prévention d'un développement ultérieur de la tumeur. Une technique de balayage spintronique est une technique efficace pour détecter les cellules cancéreuses même lorsqu'elles sont moins nombreuses. Une approche innovante pour les détecter à l'aide de la Spintroniques. La configuration suivante est utilisée pour leurs détections dans un corps humain:

- a. Source d'électrons polarisée.
- b. Détecteur de Spin.
- c. Champ magnétique.

2.6 .Capteur de champs magnétique

Les capteurs magnétiques est un domaine où l'électronique de spin a permis d'apporter une nouvelle richesse, en amenant la possibilité d'une grande sensibilité sur une petite échelle spatiale basé sur le phénomène de la GMR ou TMR. Ils sont implantés dans un très grand nombre d'objets technologiques qui nous entourent: dans un réfrigérateur, une machine à laver et même certaines chaussures de sport.

Les capteurs de champ magnétique ont de nombreuses applications: lecture de disques durs, contrôle de positionnement dans l'espace, codage de position et d'angle, mesure de courant électrique sans contact, imagerie magnétique, contrôle non destructif, imagerie médicale, ils permettent en effet de détecter et mesurer un champ magnétique créé par un objet magnétique (aimant ou bobine) ou par un courant électrique (à travers son champ magnétique rayonné).

3. Problématiques liées au spin

Après cette courte introduction sur les principes fondamentaux de l'électronique de spin et leurs applications, il s'agit à présent de se rendre compte des problématiques soulevées par l'électronique de spin.

3.1. Injection de spin

Jusqu'à présent la réalisation de dispositifs de spintronique, a été limitée par la problématique de l'injection d'électrons avec une direction de spin contrôlée. Durant des décennies, les électrons polarisés en spin dans les semi-conducteurs ont été créés par irradiation du matériau par une lumière circulairement polarisée. Néanmoins une méthode purement électrique, ne nécessitant pas l'utilisation de l'optique, est indispensable pour garantir le succès de la spintronique. La première approche envisagée a été l'injection d'électrons de spin polarisés à partir d'un matériau ferromagnétique, dans lequel tous les électrons de conduction sont intrinsèquement alignés. Le problème majeur rencontré dans ce cas de figure est l'interface matériau ferromagnétique semi-conducteur, qui constitue une barrière à une injection de spin efficace. Il a notamment été montré dans le système Fe sur GaAs, qu'il se formait à l'interface une couche magnétiquement morte, où les moments magnétiques sont orientés de manière aléatoire [19]. Des calculs ont établi que l'injection de spin était limitée à 0,1% entre un métal ferromagnétique et un semi-conducteur en raison du désaccord de résistance à l'interface [20]. En effet la conductivité dans les métaux est supérieure à 3 ou 4 ordres de grandeurs à celle des semi-conducteurs. La seconde approche est d'utiliser comme « aligneurs de spin » des semi-conducteurs ferromagnétiques. Ainsi il serait possible de s'affranchir des problèmes d'interface métal-semi-conducteur dans des dispositifs tout semi-conducteur, le polariseur de spin étant dans ce cas le matériau semi-conducteur rendu ferromagnétique. Les premiers dispositifs ont prouvé l'efficacité de cette approche, la majorité des électrons injectés ayant leurs spins orientés dans la même direction [21]. Mais la limitation majeure est que ce phénomène n'est observable qu'à basse température, car comme nous le verrons ci-après, les semi-conducteurs magnétiques actuels ont une température de Curie inférieure à la température ambiante. Ainsi il est impossible d'injecter à température ambiante, lorsque le semi-conducteur a perdu ses propriétés de polariseur de spin en devenant paramagnétique. Le challenge est donc de trouver des semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante et à terme de réaliser l'injection de spin du semi-conducteur dopé magnétiquement dans tout autre semi-conducteur.

3.2. Transport de spin

Au-delà de l'injection de spin, le transport de spin à travers une barrière tunnel est également un challenge important. La limitation majeure dans ce cas est comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la qualité des interfaces et le désaccord

des structures électroniques entre électrode ferromagnétique et barrière isolante. Ceci rejoint la problématique de l'injection de spin. Ainsi si l'on considère la solution envisagée dans le paragraphe précédent, c'est-à-dire l'utilisation de semi-conducteurs ferromagnétiques, on pourrait l'élargir à une jonction tunnel magnétique tout semiconducteur. Le semi-conducteur utilisé comme isolant dans la barrière, pourrait également être utilisé en tant qu'électrode ferromagnétique dans son état magnétiquement dopé. On pourrait s'affranchir ainsi des différences de conductivité à l'interface métal/semi-conducteur et des problèmes de croissance liés aux différences de structure cristallographique des matériaux. De plus cette jonction permettrait de déterminer l'efficacité de l'injection de spin d'un semi-conducteur magnétique dilué vers un semi-conducteur en mesurant la conduction tunnel polarisée en spin à travers la barrière. D'autre part la valeur de TMR est dépendante de la polarisation de chaque électrode. Ainsi pour obtenir une jonction tunnel magnétique plus performante, il est judicieux d'avoir une polarisation en spin maximale. Ceci revient donc à choisir un matériau polarisé en spin à 100%. Or la polarisation des métaux de transition comme le Fe, le Ni ou le Co et de leurs alliages atteint seulement 40 à 50%. Dans les semi-conducteurs ferromagnétiques, où théoriquement tous les moments magnétiques sont alignés dans la même direction, le courant de conduction est théoriquement fortement polarisé en spin. Les semi-conducteurs magnétiques dilués apportent donc une double compétence, à la fois une polarisation maximale et une solution pour l'injection de spin en permettant l'utilisation exclusive de semi-conducteurs comme électrodes et barrière [22].

4. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

4.1. Introduction

Les termes de semi-conducteur magnétique dilué (*DMS pour Diluted Magnetic Semiconductor*) ou de semi-conducteur semi magnétique ont été employés à partir des années soixante lorsque ces semi-conducteurs présentaient une phase magnétique (appelée verre de spin). Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont des matériaux alliant à la fois les propriétés magnétiques et semi-conductrices. L'idée de ces matériaux vient de la volonté de maîtriser les propriétés magnétiques du matériau, et donc les propriétés liées aux spins, au travers des propriétés semi-conductrices. La dénomination « dilué » provient du fait que les composants de la partie magnétique du matériau sont dilués dans la partie semi-conductrice [23]. Les DMS ont commencé à voir le jour dans les 70 avec l'introduction d'impuretés magnétiques (Mn, Fe et Co)

dans une matrice de semiconducteur à base de II-VI. Non dopés, ces DMS sont paramagnétiques à faible concentration en impuretés magnétiques, et présentent des phases verre de spin ou antiferromagnétiques à forte concentration en raison des interactions de super échange entre les états $d-d$. Ce n'est qu'en 1997 que par modulation de dopage de type p de puits quantiques CdMnTe, que le ferromagnétisme induit par les porteurs a pu être obtenu. Entre temps le premier DMS à base de semi-conducteur III-V a pu être fabriqué en incorporant du Manganèse (Mn) dans une matrice InAs [24]. L'InMnAs a montré des propriétés ferromagnétiques car le Mn est un accepteur dans un semiconducteur II-V ce qui induit le ferromagnétisme à travers les trous. L'archétype de ces DMS est le GaMnAs qui a certainement été le plus étudié et qui détient le record de la plus grande température de Curie avec $T_C = 173$ K [25]

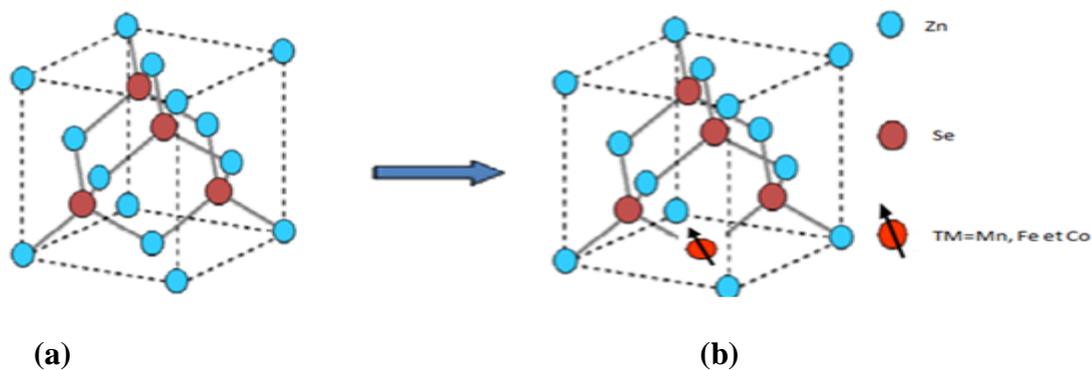


Figure (I.7) : (a) Semi-conducteur hot ZnSe, (b) Semiconducteur magnétique dilué $Zn_{1-x}TM_xSe$ (TM= Mn, Fe et Co).

Un semi-conducteur magnétique dilué est un semiconducteur dans lequel une certaine quantité d'atomes du semi-conducteur hôte est substitué par des atomes portant un moment magnétique. La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semiconducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques. C'est une des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin.

4.2. Familles de semi-conducteurs magnétiques

Les semi-conducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux familles distinctes: les semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique et les semiconducteurs magnétiques dilués dans lesquels les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.

4.2.1. Semi-conducteurs avec éléments magnétiques formant un réseau périodique

Cette classe est constituée de matériaux semiconducteurs dans lesquels une grande quantité d'éléments magnétiques (métaux de transitions ou terres rares) est introduite de sorte que les atomes magnétiques s'ordonnent sur un réseau périodique formant avec les atomes de la matrice un réseau cristallin défini (Figure.I.8. (a)) et donc une phase parfaitement définie. Ces matériaux sont parfois appelés CMSs (Concentrated Magnetic Semiconductors). Les principaux représentants de cette famille sont des chalcogénures (CdCr_2Se_4 [26,27], FeCr_2S_4 [28], EuO [29]) et certains manganites.

Cependant, la structure cristalline de ces matériaux est très différente des semiconducteurs conventionnels, ce qui rend leur intérêt d'intégration dans les filières existantes de la microélectronique (Si, GaAs) limité [30].

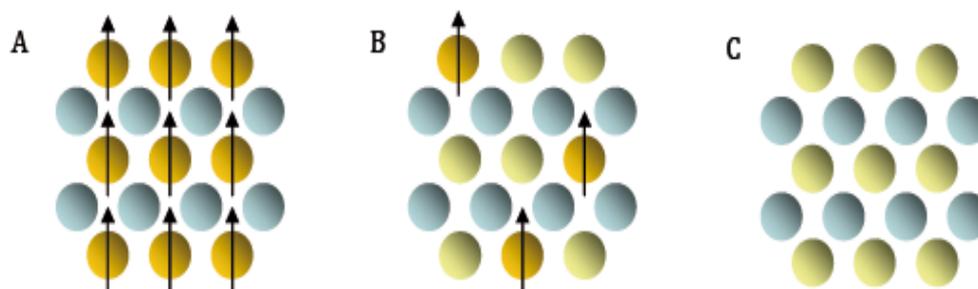


Figure (I.8): Représentation schématique (a) d'un Semiconducteurs dans lequel un élément magnétique est présent de manière périodique dans le réseau cristallin, (b) Semiconducteurs magnétiques dilués, sont répartis d'une manière aléatoire (c) Semiconducteurs non magnétique ne contenant pas d'élément magnétique [31].

4.2.2. Semi-conducteurs avec éléments magnétiques substituant aléatoirement les cations (DMS)

En fonction de la matrice semi-conductrice hôte nous distinguerons plusieurs types de DMSs (Figure.I.8. (b)) :

- Le type III-V où l'on trouve entre autres le GaMnAs et l'InMnAs.
- Le type IV à base de Si ou de Ge dopés au Cr, Mn, Ni ou Fe.
- Le type IV-VI comme le $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$.
- Le type II-VI comme le ZnTMO et le CdTMTe (TM = ion de la série des métaux de transition).
- Les oxydes semiconducteurs tels que le TiO_2 , SnO_2 et HfO_2 .

Les DMSs II-VI, essentiellement tellurure et sélénure dopés au manganèse ($A_{1-x}^{II} Mn_x B^{VI}$ où $A^{II} = Zn, Cd, Hg$ et $B^{VI} = Se, Te$), ont été intensivement étudiés au cours des années 70 et 80 [28]. Les propriétés magnétiques de ces matériaux sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Les progrès des techniques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semi-conducteurs ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants [32,33]. Actuellement les études se concentrent prioritairement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétérostructures (par exemple puits quantiques diodes) et sur les semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante ($Zn_{1-x}Co_xO$, $Zn_{1-x}Cr_xTe$) [34,35]. Dans les DMS II-VI ($CdTe$, $ZnSe$, ...), les ions magnétiques sont isoélectriques.

Tableau (I.1): Représentation de différents DMS: DMS à base de semi-conducteurs IV-IV, III-V et II-VI.

I	II	Valence mixte I, II, III...										III	IV	V	VI	VII	VIII
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
3d K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

IV-IV III-V II-VI

4. 3. Avantages des DMSs à base de semi-conducteurs III-V et II-VI

Nous regroupons quelques avantages majeurs des DMS III-V et II-VI. Cela permet de comprendre pourquoi ces matériaux sont très présents dans les recherches sur l'électronique de spin.

- Tout d'abord, certains sont compatibles cristallographiquement avec des dispositifs existants: par exemple, on peut intégrer une couche d'aligneur de spin à base de sélénures sur un dispositif préexistant en GaAs.
- Ensuite ils disposent de quelques avantages intrinsèques: grands temps de vie (jusqu'à 100ns) des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs

centaines de nanomètres ; forte efficacité dans la polarisation et l'injection de spins ; localisation des porteurs au sein d'hétérostructures dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques.

- Ajoutons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux: ajustement de gap, du paramètre de maille, des contraintes, en fonction des besoins.
- Ces matériaux ont également quelques propriétés magnétiques intéressantes ; bien évidemment, l'existence d'une phase ferromagnétique au-delà de la température ambiante est importante. Citons également le fait que l'importance de leur facteur de Lande, qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, assure un splitting Zeeman conséquent. Les propriétés dépendantes du spin, telle que la rotation de Faraday géante est ainsi amplifiée, et un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi.

4. 4. Les demi-métaux dans les DMS

La première apparition du terme « demi-métal » date du début des années 1980 (de Groot et al. [36]). Dans un demi-métal, d'après de Groot, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » ou « down ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisqu'ils ne contribuent à la conduction que par des électrons de spin « up » ou par des électrons de spin « down ». D'une manière plus éclairante, ils décrivent aussi un demi-métal comme un matériau magnétique « 2 en 1 » ; métallique pour une direction des spins et semi-conducteur (magnétique) pour les autres directions des spins Figure (I.9).

Ils ont découvert cette propriété en faisant des calculs de bande sur les composés de la famille demi-Heusler et notamment sur NiMnSb, faisant de ce composé le premier demi-métal prédit par calcul de structure de bande.

L'année suivante, les mêmes auteurs effectuent des mesures *in situ* d'ellipsométrie sur les échantillons polycristallins PtMnSb et NiMnSb [37] ; ils ont mis en évidence un gap de conductivité optique pour les spins minoritaires, compatible avec la prédiction des calculs de structure de bande obtenue précédemment. Il faut noter que ces mesures ne sont pas d'une interprétation aussi directe que des mesures de photoémission résolue en spin.

Il résulte de cette découverte, une activité de recherche correspondant à la

recherche de nouveaux matériaux demi-métalliques par calcul de bande: (CrO₂: [38], Fe₃O₄: [39], La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃: [40], Fe_xCo_{1-x}S₂: [41], Co₂MnX(X=Si,Ge) [46] , CuV₂S₄ et CuTi₂S₄: [43], LaAVRuO₆ (A=Ca, Sr, and Ba) [44], CrAs: [45]). Plusieurs familles cristallographiques sont représentées: demi-Heusler, manganites pérovskite à valence mixte, double pérovskite, composés de structure blende de zinc... [46].

La demi-métalllicité ferromagnétique à été aussi trouvée dans des matériaux semiconducteurs dopés par des impuretés magnétiques. Exemple: GaN dopé par Mn [47], AlN dopé par Cr et par Mn [48] et GeTe dopé par V et le Cr [49].

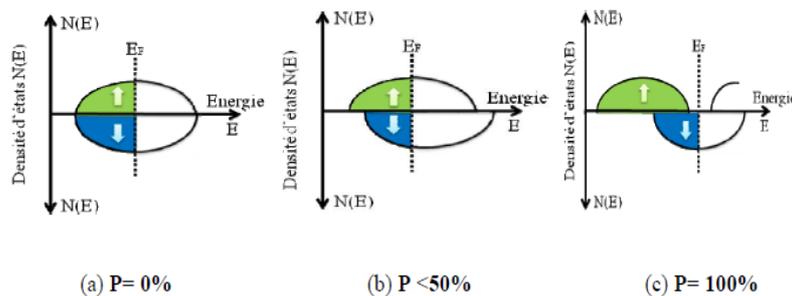


Figure (I.9) : Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C). On observe que pour un matériau demi- métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et passe par une bande d'énergie pour l'autre direction.

La polarisation en spin d'un système est définie par l'équation (I-1):

$$P = \frac{n^{\uparrow}(E_F) - n^{\downarrow}(E_F)}{n^{\uparrow}(E_F) + n^{\downarrow}(E_F)} \times 100 \quad (\text{I-1})$$

Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les ferromagnétiques forts comme le Co ou le Ni. En effet, les bandes 3d du Co ou Ni sont bien polarisées en spin à 100% mais les bandes 4s, qui se trouvent au niveau de Fermi, ne sont pas polarisées. Des électrons « up » ou « down » sont donc présents au niveau de Fermi. Pour obtenir un demi-métal, il faut alors une hybridation des bandes 3d et 4s pour que le niveau de Fermi ne se trouve plus dans la bande 4s. C'est pour cela qu'aucun matériau constitué d'un seul atome n'est demi-métallique. Les demi-métaux ne doivent pas non plus être confondus avec les semi- métaux, comme le bismuth, qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction. Si les recherches sur les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont de plus en plus nombreuses depuis une quinzaine d'années, l'origine du ferromagnétisme dans ces composés n'est pas

complètement comprise. Elle est bien établie pour plusieurs semi-conducteurs ($\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ pour les III-V, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ pour les II-VI) ; cependant, elle est encore soumise à débat pour d'autres ($\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$). La compréhension des prédictions et des modèles théoriques, qui régissent et prévoient le ferromagnétisme intrinsèque dans les DMS nécessite de cerner la nature des échanges magnétiques dans ces systèmes désordonnés. Il y a deux types d'interaction entre les électrons de type d des ions de transition et les électrons du semiconducteur hôte: les interactions magnétiques entre les porteurs délocalisés et les électrons des impuretés magnétiques et les interactions entre les électrons des ions magnétiques. Pour l'étude de l'interaction sp-d, il est pratique de considérer le semi-conducteur magnétique dilué constitué de deux sous-systèmes électroniques en interaction mutuelle: le premier sous-système correspond aux électrons sp des bandes de valence et de conduction du semiconducteur et le second système correspond aux électrons 3d provenant des moments localisés provenant des ions de l'élément de transition. Ces deux sous-systèmes sont couplés par l'interaction d'échange sp-d, qui modifie ainsi leurs propriétés physiques intrinsèques. Les porteurs délocalisés sont soit dans la bande conduction Γ_6 , principalement composée des orbitales s des cations, soit dans la bande de valence Γ_7 et Γ_8 (au voisinage du centre de la zone de Brillouin), composée essentiellement des orbitales p des anions. Les porteurs localisés sont des électrons d dans le cas des métaux de transition. Les interactions d'échange sp-d entre les deux types de porteurs constituent la caractéristique essentielle de ces semi-conducteurs ferromagnétiques).

- Métaux de transition

Les métaux de transition sont les éléments chimiques couvrant les groupes allant des colonnes III_b à II_b (ou colonnes 3 à 12) dans la classification périodique du tableau de Mendeleïev. Tous ces éléments ont des configurations d'orbitales électroniques similaires et donc des propriétés chimiques voisines. La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter une couche d'orbitale d incomplète. Les 5 orbitales d se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon une des règles de Hund. En général, les éléments de transition ont des densités et des températures de fusion élevées. En outre, ils présentent des propriétés magnétiques et peuvent former des liaisons ioniques et covalentes avec les anions. Ces matériaux présentent aussi des températures de Curie élevées (>1000K) et une polarisation de spin relativement importante à la température ambiante ($\approx 40\%$).

- Electron 3d

Les éléments de transitions présentent une couche 3d incomplète qui a pour conséquence l'existence de moments magnétiques localisés.

Les électrons 3d des ions magnétiques ne forment pas de bande séparée à cause de leur manque de recouvrement. Par contre, ils peuvent modifier les propriétés électroniques des bandes du fait de leur hybridation avec les états p de la bande de valence. La couche 3d se sépare en niveau $3d\uparrow$ entièrement occupé et un niveau $3d\downarrow$ vide ou partiellement rempli, selon le type de l'ion de transition (Mn, Fe, Co...). Le champ cristallin scinde chacun des deux niveaux en un doublet e_g et un triplet t_{2g} . Il y a alors hybridation entre les états t_{2g} de l'ion magnétique et les états p de la bande de valence. Par contre, cette hybridation n'influence que très faiblement les niveaux e_g . La différence entre les métaux de transition apparaît dans la variation des énergies des états e_g et t_{2g} , cette variation résulte d'une occupation différente des niveaux 3d (Figure I.10). Donc, les semi-conducteurs magnétiques dilués sont des matériaux semiconducteurs dopés par des ions magnétiques tels que Co, Fe ou Mn et ils font l'objet d'un intérêt grandissant ces dernières années en raison de leurs applications potentielles dans le domaine de la spintronique. L'objectif visé est de synthétiser un semiconducteur avec des porteurs de charge polarisés par des spins.

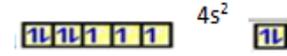
21 scandiums, Se	[Ar] $3d^1 4s^2$	[Ar] $3d^1$  $4s^2$
25 Manganèse, Mn	[Ar] $3d^5 4s^2$	[Ar] $3d^5$  $4s^2$
26 Fer, Fe	[Ar] $3d^6 4s^2$	[Ar] $3d^6$  $4s^2$
27 Cobalt, Co	[Ar] $3d^7 4s^2$	[Ar] $3d^7$  $4s^2$
30 Zinc, Zn	[Ar] $3d^{10} 4s^2$	[Ar] $3d^{10}$  $4s^2$

Figure (I.10) : Configuration électronique des états 3d et 4s des métaux de transition

5. Origine du ferromagnétisme

Si les recherches sur les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont de plus en plus nombreuses depuis une quinzaine d'années, l'origine du ferromagnétisme dans ces composés n'est pas complètement comprise. Elle est bien établie pour plusieurs semi-conducteurs ($Ga_{1-x}Mn_xAs$, $In_{1-x}Mn_xAs$ pour les III-V, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ pour les II-VI) ; cependant, elle est encore soumise à débat pour d'autres ($Ga_{1-x}Mn_xN$, $Zn_{1-x}Co_xO$). La compréhension des prédictions et des modèles théoriques, qui régissent et prévoient le ferromagnétisme intrinsèque dans les DMS

nécessite de cerner la nature des échanges magnétiques dans ces systèmes désordonnés. On peut considérer les semiconducteurs semi magnétiques comme étant un ensemble de deux systèmes l'un comportant des électrons délocalisés (la bande de valence ou bande de conduction) et l'autre contenant les électrons localisés (impuretés magnétiques). Ce qui nous permet de distinguer deux types d'interactions (Figure .I.11)

- Les interactions d'échange entre électrons délocalisés et ions magnétiques (Interactions sp-d) qui sont responsables, en particulier d'un effet Zeeman géant des états électroniques de valence et de conduction en présence d'un champ magnétique.
- Les interactions d'échanges entre les ions magnétiques (interaction d-d), qui couplent les moments localisés sur des sites différents et sont responsables des propriétés magnétiques des DMS.

5.1. Interactions magnétiques

5.1.1. Interactions entre porteurs localisés et délocalisés dans les DMS

Pour déterminer l'origine du ferromagnétisme dans les semi-conducteurs magnétiques dilués, la compréhension des interactions magnétiques est bien évidemment nécessaire, donc ces interactions sont principalement dues à la coexistence de deux aspects électroniques: une contenant des électrons présents dans la bande de valence ou dans la bande de conduction, et des électrons d'impuretés magnétiques portant un moment magnétique. Parmi les interactions qui dominent les propriétés magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués, nous notons: les interactions entre les électrons de type (d) des ions magnétique et les porteurs délocalisés.

Les interactions s-d et p-d viennent de la présence de deux systèmes électroniques, un système de spin lié aux électrons s-p des bandes de valence et de conduction du semi-conducteur, l'autre système lié aux électrons 3d des ions magnétiques de l'élément de transition et l'Hamiltonien de Heisenberg décrit l'échange sp-d comme suit [50] :

$$H_{sp-d} = \sum_i J_{sp-d} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) S_i \sigma \quad (I.3)$$

S_i : est le spin des ions magnétiques (en position R_i).

σ : est le spin des porteurs délocalisés (en position r).

J_{sp-d} : l'interaction d'échange entre les porteurs délocalisés et les électrons des ions magnétiques.

Dans l'hypothèse où les ions magnétiques sont répartis aléatoirement dans la matrice semi-conductrice, nous pouvons remplacer le spin S_i par sa moyenne $\langle S \rangle$, c'est l'approximation du champ moyen.

Donc l'Hamiltonien d'échange entre les ions magnétiques et les porteurs délocalisés dans la bande de conduction et dans la bande de valence peut s'écrire comme suit :

$$H_{sd} = -x N_0 \alpha \langle S \rangle \sigma \quad (\text{I-4})$$

$$H_{pd} = -x N_0 \alpha \langle S \rangle \sigma \quad (\text{I-5})$$

Où :

N_0 : est la concentration volumique des sites cationiques.

α : l'intégrale de recouvrement entre les orbitales s et d.

β : l'intégrale de recouvrement des orbitales p et d.

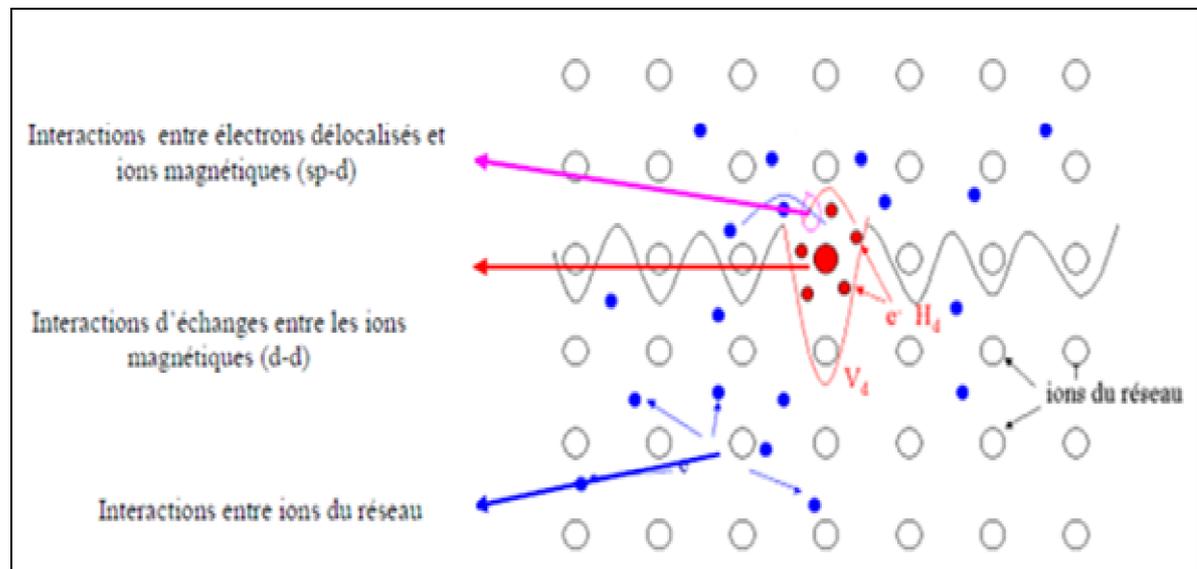


Figure (I.11): Les différentes interactions d'échanges entre porteurs de charge.

5.1.2. Interactions entre atomes magnétiques

Les mécanismes les plus utilisés pour décrire les interactions magnétiques sont au nombre de quatre : l'échange direct, le superéchange, le double échange et l'interaction de type Ruderman-Kittel-Yoshida (RKKY). Les trois dernières interactions d'échange ont un caractère indirect, ou l'échange pouvant mener à un ordre ferromagnétique se fait en l'absence d'un recouvrement direct des orbitales des plus proches voisins. Cette liste n'est pas exhaustive, mais va nous permettre de comprendre les interactions de base sur lesquelles s'appuient les modèles décrivant le ferromagnétisme intrinsèque dans les DMS.

6. Semi-conducteurs magnétiques dilués II-VI

Les semi-conducteurs sont définis comme étant des matériaux qui possèdent une résistivité électrique qui s'étale de 10^{-3} à $10^9 \Omega\text{cm}$. Autrement dit, ils représentent des matériaux qui ont une énergie de gap comprise entre 0 et ~ 3 eV. Les matériaux qui ont une énergie de gap nulle sont appelés les métaux ou les semi-métaux, tandis que ceux qui ont une énergie de gap supérieure à 3 eV sont souvent appelés des isolants. Il y a des exceptions à ces définitions. Par exemple, le diamant semiconducteur (dont l'énergie de gap est de l'ordre de 6 eV) et le semi-isolant GaAs (avec une énergie de gap égale à 1.5 eV) sont fréquemment utilisés. Le GaN, qui reçoit beaucoup d'attention comme matériau optoélectronique dans la région bleue, possède une énergie de gap de 3.5 eV. Les semi-conducteurs se présentent sous plusieurs compositions chimiques avec une grande variété de structures cristallines. On peut avoir les semi-conducteurs élémentaires tels que le Si, le Ge ou des composés binaires tels que le GaAs. Plusieurs composés organiques comme le polyacétyle ($(\text{CH})_n$) sont des semiconducteurs. Quelques semi-conducteurs présentent un comportement magnétique ($\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$) ou ferroélectrique (SbSI), d'autres deviennent supraconducteurs.

7. Pour quoi le ZnSe ?

ZnSe est un semi-conducteur à gap direct de 2.67 eV à température ambiante. Le ZnSe intervient dans de nombreux dispositifs tels que les cellules solaires en film mince (pour remplacer le CdSe trop toxique) et les photo-détecteurs bleu-UV. Il est aussi utilisé directement en tant que lentille (pour les lasers IR), miroir diélectrique ou encore comme absorbant saturable pour les lasers impulsions, grâce à une valeur de photorésistivité importante [51,52], [53]. Durant les vingt dernières années, des efforts importants ont été déployés pour le développement de jonctions p-n de ZnSe émettrices de lumière et récemment une diode laser à base de ZnSe émettant dans le bleu a été réalisée [54]. Du ZnSe fortement dopé n, donc conducteur, a été obtenu avec différentes concentrations de dopants [55]. Cependant, le ZnSe dopé p avec une faible résistivité est plus complexe à synthétiser puisque avec les ions Li ou N, il est difficile d'obtenir des concentrations élevées de porteurs à cause de l'auto-compensation de ces derniers [56]. Un autre problème, qui réduit les performances de ces jonctions p-n, est la présence de niveaux d'énergie de centres profonds à l'intérieur de la bande interdite. Ces centres profonds fournissent une possibilité supplémentaire aux porteurs de se recombiner, provoquant l'émission d'un

rayonnement de grande longueur d'onde (dans le domaine 2-3 μm pour le $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$), ce qui diminue l'efficacité de l'émission dans le bleu [57]. Cependant, avec des concentrations élevées de centres profonds (10^{19} at.cm^{-3} pour le Cr dans notre cas), il est possible d'obtenir une émission cohérente de grande longueur d'onde au dépend de l'émission dans le domaine visible. Dans le cas de dopages très élevés (quelques 10^{20} at.cm^{-3}), ZnSe et les semi-conducteurs II-VI en général, peuvent être utilisés pour la réalisation de semi-conducteurs dilués magnétiques qui présentent des propriétés ferromagnétiques, ou anti-ferromagnétiques suivant la nature du dopant [58,59], pour des applications dans le domaine de la spintronique.

En général, le matériau ZnSe cristallise dans le système cubique avec la structure « Zinc blende » (groupe d'espace $F\bar{4}3m$). Ou la forme wurzite (hexagonale, groupe d'espace P63mc).

8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté, l'histoire du spintronique et notamment la découverte de la magnétorésistance géante et de la magnétorésistance tunnel, ainsi que les domaines d'applications de l'électronique de spin. Nous donnerons ensuite un aperçu sur les nombreuses directions de la spintronique et sur la nouvelle classe de matériaux qu'elle regroupe à l'image des semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) Nous présenterons aussi les interactions magnétiques observées dans les DMS ainsi que l'origine du ferromagnétisme dans ce type de matériaux.

Bibliographiques

- [1] M.N. Baibich, J. M. Broto , A. Fert , F. N.Van dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. 61(21), 2472. (1988).
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Phys. Rev. B 39(7), 4828. (1989)
- [3] Maria marins de castro suza, “Commutation précessionnelle de mémoire magnétique avec polariseur à anisotropie perpendiculaire”, Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2011).
- [4] P.M. Tedrow, R. Meservey, “Spin-dependent tunnelling into ferromagnetic nickel”, Phys. Rev. Lett. 26, 192-195. (1971).
- [5] M .Julliere., Physics Letters A, 54 (3) p. 225, (1975).
- [6] E.Y.Tsymbal., Belashchenko K.D., Velev J.P., Jaswal S.S., van Schilfgaarde M., Oleynik I.I. et Stewart D.A., Progress in Materials Science, 52(2-3) p. 401, (2007).
- [7] J.S .Moodera., Kinder L.R., Wong T.M. et Meservey R., Physical Review Letters, 74 (16) p. 3273, (1995).
- [8] R. Jansen, Nature Materials 11 ,400. (2012).
- [9] T. Taniyama, E. Wada, M. Itoh, M. Yamaguchi, NPG Asia Materials 3,65, (2011)
- [10] S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. 56, 665, (1990).
- [11] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, L.W. Molenkamp, Nature 402, 787. (1999).
- [12] E. I. Rashba, Phys. Rev. B, 62 ,R162. (2000).
- [13] <https://techomat.com/2015/10/11/spin-transistor/>.
- [14] M. Berciu and R. Bhatt, <http://arXiv.org/pdf/cond-mat/011045>, arxiv.org, 2002, Gainesville, FL, June 2004.
- [15] L.Kronik, Jain, M., & Chelikowsky, Physical Review B, 66(4), 041203. (2002)
- [16] Ramsteiner, M., Hao, H. Y., Kawaharazuka, A., Zhu, H. J., Kästner, M., Hey, R., & Ploog, K. H. Physical Review B, 66(8), 081304. (2002)
- [17] Zhu, H. J., Ramsteiner, M., Kostial, H., Wassermeier, M., Schönherr, H. P., & Ploog, K. H. Physical Review Letters, 87(1), 016601. (2001).
- [18] J. Claude Soret. La spintronique: quand les électrons se mettent au breakdance. (Présentation Power Point) (2014).
- [19] Xu.Y.B., Kernohan E.T.M., Freeland D.J., Ercole A., Tselepi M. et Bland J.A.C., Physical Review B, 58 (2) p. 890. 1998.
- [20] Schmidt G, Ferrand D., Molenkamp L.W., Filip A.T. et van Wees B.J., Physical Review B, 62 (8) p. R4790. 2000.

- [21] Y. Ohno, Young D.K., Beschoten B., Matsukura F., Ohno H. et Awschalom D.D., *Nature*, 402 (6763) p. 790 p. 790. 1999.
- [22] J. Cibert, Bobo J.F. et Luders U, *Comptes Rendus physique*, 2005, 6 (9) p. 977
these doctorat, BIEBER_Herrade_2009.
- [23] Fran. Dagognet, *Tableaux et langages de la chimie: Essai sur la représentation*, Champ Vallon, 210 p. 2002.
- [24] François Cardarelli, *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*, Springer Verlag, 2e éd., 1340 p. 2008
- [25] P. Cayez, « Négociier et survivre: La stratégie de Rhône-Poulenc pendant la Seconde Guerre mondiale » [archive], dans *Histoire, économie et société*, vol. 11, no 11-13, pp. 479-491.
- [26] Y.D. Park, A.T. Hanbicki, J.E. Mattson, B.T. Jonker, *Appl. Phys. Lett.* 81, 1471. (2002).
- [27] R. Goswami, G. Kioseoglou, A.T. Hanbicki, B.T. Jonker, G. Spanos, *Acta Materialia* 55, 4625. (2007).
- [28] V. Zestrea, V.Y. Kodash, V. Felea, P. Petrenco, D.V. Quach, Joanna R. Groza, Vladimir Tsurkan, *J Mater Sci* 43, 660. (2008).
- [29] P.G. Steeneken, L.H. Tjeng, I. Elfimov, G.A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, N.B. Brookes, D.J. Huang, *Phys. Rev. Lett.* 88, 047201. (2002).
- [30] S. LARDJANE, « Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué: ZnO dopé au cobalt », Thèse de DOCTORAT, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen (2014).
- [31] Ohno H. *Science*, 281 (5379) p.951. (1998).
- [32] J. Kossut, W. Dobrowolski, *Handbook of Magnetic Materials*, 7, 231-305. (1993)
- [33] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y.M. D'aubigne, S. Tatarenko, *Phys. Rev. Lett.* 79, 511-514. (1997)
- [34] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgoignon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, T. Dietl, B. Barbara, D. Dufeu, "Carrier-induced ferromagnetism in p- $Zn_{1-x}Mn_xTe$ ", *Phys. Rev. B* 63, 085201-085213. (2001)
- [35] D. Soundararajan, D. Mangalaraj, D. Nataraj, L. Dorosinskii, J. Santoyo-Salazar, M.J. Riley, *J. Magn. Mater.* 321, 4108-4114. (2009).
- [36] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024. (1983)
- [37] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen and K.H.J. Buschow. *J. Appl. Phys.* 55, 2151. (1984)

- [38] K. Schwarz, R. A. De Groot, K. H. J. Buschow, *J. phys. F. metal. phys*, 16 (9), L211. (1986)
- [39] K. A. Shaw, E. Lochner, D. M. Lind, R. C. DiBari, P. Stoyanov, B. Singer, *J. Appl. Phys*, 79 (8) 5841. (1996)
- [40] W. E. Pickett, D. J. Singh, *Phys. Rev. B*, 53 (3) 1146. (1996)
- [41] I. Mazin, *Appl. Phys. Lett*, 77 (19) 3000. (2000)
- [42] S. F. Cheng, B. Nadgomy, K. Bussmann, E. E. Carpenter, B. N. Das, G. Trotter, M.P. Raphael, V.G. Harris, *Ieee transactions*, 37 (4) 2176. (2001)
- [43] J. H. Park, S. K. Kwon, B. I. Min, *Phys. Rev. B*, 64 (2001).
- [44] J. H. Park, S. K. Kwon, B. I. Min. *Phys. Rev. B*, 65 (17) 174401. (2002)
- [45] I. Galanakis, *Phys. Rev. B*, 67 ,104417. (2003)
- [46] M.I. Katsnelson, V.Yu. Irkhin, L. Chioncel, A.I. Lichtenstein, R.A. de Groot, *Rev. Mod. Phys*, 80 , 315. (2008)
- [47] M. B. Kanoun, S. Goumri, A. E. Merad, J. Cibert, *J. Phys. D: Appl. Phys*, 38 1853. (2005)
- [48] L. J. Shi, B.-G. Liu, *Phys. Rev. B*, 76 ,115201. (2007)
- [49] Y.-H. Zhao, W.-H. Xie, L.-F. Zhu, B.-G. Liu, *J. Phys. Cond. Matt*, 18 ,10259. (2006)
- [50] S. Sanvito, P. Ordejón, and N. A. Hill, *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics* 63, 1 (2001).
- [51] S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass, K. Kim, J. Yi, *Physica B* 358, 27 (2005).
- [52] B. Xiang, H.Z. Zhang, G.H. Li, F.H. Yang, F.H. Su, R.M. Wang, J. Xu, G.W. Lu, X.C. Sun, Q. Zhao, D.P. Yu, *Appl. Phys. Lett.* 82 (19), 3330 (2003).
- [53] A. Kathalingam, T. Mahalingam, C. Sanjeeviraja, *Mater. Chemistry and Physics* 106, 215 (2007).
- [54] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt, H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* 59, 1272(1991).
- [55] Z. Zhu, H. Mori, and T. Yao, *Appl. Phys. Lett.* 61, 2811 (1992).
- [56] T. Yao, K. Okada, *Jpn. Appl. Phys. Part 1* 25, 821 (1986).
- [57] B. Clerjaud, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 18, 3615 (1985).
- [58] M. Jouanne, J.F. Morhange, E. Dynowska, E. Lusakowska, W. Szuszkiewicz, L.W. Molenkamp, G. Karczewski, *J. of Alloys and Compounds* 382, 92 (2004).

- [59] W. Mac, A. Twardowski, P.J.T. Eggenkamp, H.J.M. Swagten, Y. Shapira, M. Demianiuk, Phys. Rev. B 50, 14144 (199).

Chapitre II:
Les méthodes de calcul

1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

1.1. Introduction

La compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ses 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. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été faites pour pallier à cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1]. La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides, nous l'utiliserons par conséquent dans cette étude. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes quantiques à plusieurs corps, du types de ceux rencontrés dans les études des systèmes poly électronique corrélés en général et des solides cristallins en particulier. Le formalisme de la DFT est une théorie développée sur la base des deux théorèmes de Hohenberg-Kohn et allant au-delà de la HFA (approximation de Hartree Fock), à travers une prise en compte des effets de corrélation dans ses études des propriétés physique de l'état fondamental des systèmes poly électroniques corrélés. Les corrections ainsi introduites en termes de contributions d'échange-corrélation (XC) ont révélé une meilleure précision de calculs des énergies des systèmes poly électronique.

Au cours de ce chapitre, nous exposerons les bases sur lesquels repose la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) qui constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées pour déterminer les propriétés d'un système discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces approximations communes aux deux méthodes HF et DFT sont les suivantes. L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste à la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation de Hartree-Fock qui se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin orbitales mono électroniques, alors qu'en DFT c'est la densité électronique du système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule. Ensuite nous allons expliquer la méthode des ondes planes augmentées linearisées.

1.2. L'équation de Schrödinger.

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation établie par Erwin Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger suivante [1] :

$$H_T \psi = E\psi \quad (\text{II-1})$$

Où H_T est l'opérateur hamiltonien du cristal, Ψ sa fonction propre et E représente l'énergie propre du système.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction qui sont la répulsion ou l'attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) [2]. Pour un système chimique donné, l'hamiltonien total du système est un opérateur qui peut s'écrire comme suit [3]:

$$H_T = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{n-e} \quad (\text{II-2})$$

Dans laquelle les termes $T_e, T_n, V_{e-e}, V_{n-n}, V_{n-e}$ correspondent respectivement aux termes suivants :

L'énergie cinétique des électrons de mass m_e :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad (\text{II-3})$$

L'énergie cinétique des noyaux de mass M_n :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} \quad (\text{II-4})$$

Interaction coulombienne répulsive électron-électron :

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-5})$$

Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau :

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II-6})$$

Interaction coulombienne attractive noyau-électron:

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-7})$$

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi = E\psi \quad (\text{II-8})$$

L'équation (II.1), équation d'Erwin Schrödinger (1926) avec \mathbf{H} s'est révélée être extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Effectivement lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés du calcul augmentent de façon exponentielle. Ainsi, lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons N , leurs fonctions d'ondes dépendent de leurs N coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale dépend de $3N$ variables. Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations réparties sur trois niveaux :

1. L'approximation de Born-Oppenheimer. (Approximation des noyaux gelés)
2. L'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la fonctionnelle de la Densité (DFT) (Approximation des électrons indépendants)

1.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation faite pour résoudre l'équation (II-1) est l'approximation adiabatique faite en 1926 par Born et Oppenheimer [4]. Les molécules, agrégats, solides sont composées de plusieurs atomes et il n'est donc plus possible de s'affranchir du mouvement des noyaux en se plaçant dans le référentiel lié à l'un d'entre eux. Par contre la masse des électrons est environ 2000 fois inférieure à celle des neutrons et des protons composant les noyaux atomiques :

- Masse de l'électron $m_e = 9,109\,53 \times 10^{-31}$ kg
- Masse du proton $m_p = 1,672\,65 \times 10^{-27}$ kg
- Masse du neutron $m_n = 1,674\,95 \times 10^{-27}$ kg

Par conséquent les électrons sont beaucoup plus mobiles que les noyaux. Il est donc possible de considérer les noyaux comme fixes et ainsi de découpler le mouvement des particules légères (électrons) de celui des particules lourdes (noyaux). C'est ce que fait l'approximation de Born-Oppenheimer.

L'approximation de Born-Oppenheimer peut ainsi être formulée de la manière suivante :

- Les noyaux sont considérés comme fixes.
- Les positions des noyaux sont des paramètres d'un hamiltonien purement électronique,
- Les mouvements des noyaux (vibrations et rotations) peuvent être étudiés dans un deuxième temps et l'énergie de l'état propre électronique joue le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement nucléaire. Donc en considérant les noyaux comme immobiles ($T_n = 0$ et $V_{n-n} = \text{constante}$), et l'équation de Schrödinger relative aux électrons s'écrit sous la forme :

$$H_e \psi = E_e \psi \quad (\text{II-9})$$

Où \hat{H}_e est l'hamiltonien électronique donné par :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \quad (\text{II-10})$$

Toutes les méthodes *ab initio* se basent sur ces deux dernières équations pour le calcul de la structure électronique.

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'*adiabatique*, car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II-9), dont les premières sont celles de Hartree [5] et Hartree-Fock [5, 6] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont les plus utilisées en chimie quantique pour l'étude des atomes et des molécules, et elles peuvent donner des très bons résultats, comparativement aux ceux-ci de l'expérience; mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

A cause des interaction électrons-électrons la résolution de l'équation de Schrödinger reste encore très complexe à plusieurs corps, donc on recourt à d'autres approximations supplémentaires.

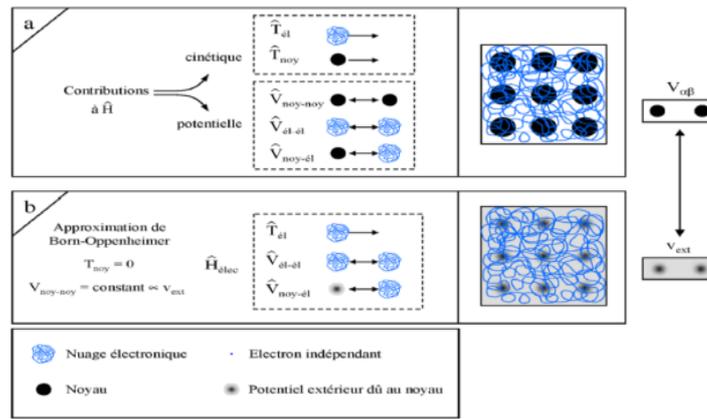


Figure (II.1) : Passage d'un problème (N noyaux + M électrons) à un problème à N électrons [7].

1.4. L'approximation de Hartree

En 1928, Hartree [5]. Propose une approximation est basée sur la notion des électrons indépendants. En tenant compte de cette approximation, le système à N électrons en interaction devient un ensemble d'électrons indépendants, sans corrélation et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyenne créée par les noyaux et les autres électrons du système.

Cette approximation permettant, la fonction d'onde à N électrons est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à un électron :

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-11})$$

L'équation de Schrödinger à N électrons se ramène à N équations de Schrödinger à un électron :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-12})$$

Avec :

$V_{\text{ext}}(\vec{r})$: L'interaction attractive entre l'électron et les noyaux.

$V_H(\vec{r})$: Le potentiel d'Hartree.

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{\text{ext}}(\vec{r}) \quad (\text{II-13})$$

1.5. L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock [5,6] remplace le système à N électrons par N système à un seul électron qui se déplace dans un potentiel créée par les noyaux

(supposées fixes) et les autres électrons. Elle est basé sur l'approximation orbitalaire qui consiste à écrire la fonction d'onde Ψ à N électrons comme un produit de N fonctions d'onde ψ_i dépendantes chacune des coordonnées d'un seul électron. Le spin électronique peut être pris en compte en introduisant une fonction de spin qui peut être développée sur la base de deux fonctions caractérisées par le nombre quantique m_s valant $\pm 1/2$. Le produit d'une orbital et d'une fonction de spin constitue une spinorbitale. Cependant la fonction d'onde à N électrons décrite de cette manière ne satisfait pas le principe de Pauli qui stipule que la fonction d'onde d'un système poly électronique doit être antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons. Le produit de N fonctions mono électronique est symétrique par rapport à une seule permutation. Cette contrainte est levée par la description de la fonction d'onde par un déterminant de Slater construit à partir de N spin orbitales ψ_i .

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{N_e}) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1) & \psi_{N_e}(\vec{r}_2) & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II-14})$$

14)

$\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$: facteur de normalisation.

Le principe variationnel permet alors de calculer cette fonction en minimisant L'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes monoélectroniques ψ_i . On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-15})$$

Où $V_H(\vec{r})$ est le potentiel d'Hartree et $V_X(\vec{r})$ est le terme d'échange défini par:

$$V_X \psi_i(r) = - \sum_{i \neq j} \int dr' \frac{\psi_j^*(r') \psi_i^*(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(r) \quad (\text{II-16})$$

Cette approximation de Hartree-Fock conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Dans le cas d'un métal, cette méthode conduit à des résultats en contradiction avec l'expérience [8]. On trouve que la densité d'états d'un métal est nulle à la surface de Fermi, ce qui est en totale contradiction avec l'expérience. Ce constat met en évidence un phénomène physique important négligé dans la théorie de Hartree-Fock: c'est les corrélations électroniques.

1.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique.

Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [9] et Fermi [10] en 1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [1] qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

1.6.1. L'approche de Thomas-Fermi

Historiquement, la théorie de la fonctionnelle de densité date conceptuellement du modèle de Thomas-Fermi. L'énergie totale du système se constitue de:

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

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne, et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme. En 1927, Thomas et Fermi [9,10] ont montré que pour des électrons en interactions qui se déplacent dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$, la relation entre ce potentiel et la distribution de densité $\rho(r)$ peut être écrite sous la forme

$$\rho(r) = \alpha [\mu - v_{\text{e}}(r)]^{3/2} \quad (\text{II-17})$$

Où $\alpha = \left(\frac{1}{3\pi^2}\right) \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}$, μ est le potentiel chimique indépendant de la position « r » et le second terme dans l'équation (II-17) est le potentiel électrostatique classique généré par la densité électronique $\rho(r)$.

$$v_{\text{e}}(r) = v_{\text{e}}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d' \quad (\text{II-18})$$

L'équation (II-17) fonctionne bien pour les systèmes qui ont une densité variant lentement. Bien que fût une première étape importante, la précision de l'équation de Thomas-Fermi est limitée car elle néglige les effets d'échange et de corrélation.

Hohenberg et Kohn sont partis de la théorie de Thomas-Fermi et ont établi la relation entre la densité électronique $\rho(r)$ et l'équation de Schrödinger à électrons

multiples. Ainsi, le travail de Hohenberg et Kohn est considéré comme étant au coeur de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

1.6.2. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

C'est en 1964 que Hohenberg et Kohn [1] établissent deux théorèmes qui constituent les bases de la DFT qui s'applique à tout système de N électrons en interaction dans un potentiel externe V_{ext} . Ces deux théorèmes s'énoncent comme suit:

1.6.2. a. Première théorème

Tout propriété physique d'un système à N électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur V_{ext} statique peut s'écrire, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle 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 :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-19})$$

1.6.2. b. Deuxième théorème

Il existe une fonctionnelle universelle $E(\bar{\rho})$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, valide pour tout potentiel externe V_{ext} . Pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N données, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, et la densité $\rho(\vec{r})$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(\vec{r})$ de l'état fondamental.

$$\left. \frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \right|_{\rho=\rho_0} = 0 \Rightarrow E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II-20})$$

ρ_0 : La densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II-21})$$

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$: Le fonctionnelle universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons.

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-22})$$

$T_e[\rho(\vec{r})]$ Et $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$ sont respectivement les fonctionnelles de la densité relative à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

Le théorème de Hohenberg et Kohn présente un grand inconvénient pour son application directe en pratique car la forme de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est inconnue.

Donc il est relativement difficile de déterminer l'énergie de l'état fondamentale dans un potentiel externe donné. Ce problème peut être contourné par l'approximation de Kohn et Sham [11].

1.6.3. Les équations de Kohn-Sham

Dans le formalisme de Kohn-Sham, l'équation fondamentale de la DFT (II-22) s'exprime, en appliquant le principe variationnel de Hohenberg et Kohn [1], selon l'équation suivante :

$$\mu = \frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = \frac{\partial F_{HK}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} + V_{\text{ext}}(\vec{r}) \quad (\text{Équation de type Euler-Lagrange})$$

D'où : $E(\rho(\vec{r})) = \partial F_{HK}(\rho(\vec{r})) + \int V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} / F_{HK} = T_s + E_{XC} + E_H$

μ : le potentiel chimique électronique du système.

$$\mu = \frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{\partial T_s}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_H}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-23})$$

$$\mu = V_{\text{eff}}(\vec{r}) + \frac{\partial T_s}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-24})$$

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{eff}}(\rho(\vec{r})) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{\partial E_H}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-25})$$

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{eff}}(\rho(\vec{r})) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II-26})$$

Où $V_{xc}(\vec{r})$ est le potentiel d'échange-corrélation, dérivé fonctionnel de E_{XC} par

rapport à $\rho(\vec{r})$: $V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(\vec{r})}$

Et ou
$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^M |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-27})$$

Au sein du modèle de particules de type fermions non interactives, la densité électronique peut être décrite comme une somme de densités mono-particule.

L'approche de Kohn-Sham réduit ainsi le problème « à plusieurs électrons » en des équations mono-électroniques.

L'équation (II-24) est identique à celle issue des théorèmes de Hohenberg et Kohn (II-22) à la différence presque du système considéré dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham qui est un système de fermions non-interactifs se déplaçant dans un potentiel effectif V_{eff} .

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de cette approche de Kohn-Sham est ainsi de la forme : $H_{KS}\phi_i(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}}^2}{2m_e} + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-28})$

Les équations ((II-26)-(II-28)) correspondent aux équations de Kohn-Sham. Elles doivent être résolues de façon auto-cohérente, *i.e.* en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel V_{eff} est obtenu pour lequel l'équation (II-28) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif « amélioré » peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, *i.e.* jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (*i.e.* correspondant au critère de convergence fixé).

1.6.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Kohn-Sham est ramenée à la résolution d'équation de la forme suivante :

$$H_{KS} \phi_m(\vec{r}) = \left(\frac{\partial^2 T_S}{\partial \rho(\vec{r})^2} + V_{ext} + V_H + V_{XC} \right) \phi_m(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_m(\vec{r}) \quad (II-29)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2 m_E} + V_{ext} + \frac{1}{4\pi \varepsilon_0} \int \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}|} \rho(\vec{r}_1) d^3 \vec{r}_1 + V_{xc} \right) \phi_m(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_m(\vec{r}) \quad (II-30)$$

L'idée commune à l'ensemble des techniques de chimie quantique employées à l'heure actuelle, à la fois celles de type Hartree-Fock et celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, est de ne pas résoudre de façon directe cette équation mais d'écrire préalablement les $m \phi(\vec{r})$ dans une base finie de fonctions $\varphi_m(\vec{r})$

$\varphi_p^b(\vec{r})$ selon

$$\varphi_m(\vec{r}) = \sum_{p=1}^P C_p^m \varphi_p^b(\vec{r}) \quad (II-31)$$

Où $m=n, K$

k : vecteur d'onde appartenant à la première zone de Brillouin dans le cas d'un réseau cristallin. La résolution de l'équation de Schrödinger consiste alors à déterminer les coefficients C_p^m nécessaires pour exprimer $\varphi_m(\vec{r})$ dans une base donnée $\varphi_p^b(\vec{r})$. Cette procédure constitue le troisième niveau d'approximation utilisée pour obtenir un traitement exploitable d'un point de vue pratique des fondements de ces théories. En effet, les fonctions d'ondes appartiennent à l'espace des fonctions qui possèdent une dimension P infinie. Par conséquent, P dans l'équation (II-31) est en toute rigueur infinie. De ce fait, une base finie ne pourra jamais décrire de façon

exacte $\varphi_m(\vec{r})$. En revanche, l'optimisation d'un calcul de chimie quantique consiste à rechercher la base permettant de se rapprocher le plus possible de $\varphi_m(\vec{r})$.

Ayant choisi une base et, de ce fait, une valeur finie de P , l'équation de Schrödinger (II-28 7) peut être transformée sous la forme séculaire :

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots \langle \varphi_i^b | H | \varphi_i^b \rangle - \varepsilon_m \langle \varphi_i^b | \varphi_i^b \rangle \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^m \\ \vdots \\ C_P^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II-32})$$

Dans laquelle on peut identifier les éléments de matrice de l'hamiltonien mono-particule et les éléments de la matrice de recouvrement:

$$(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_P^m = 0 \quad (\text{II-33})$$

Où $H_{ij} = \langle \varphi_i^b | H | \varphi_j^b \rangle$ et $S_{ij} = \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle$ représentent respectivement les matrices hamiltoniennes et de recouvrement.

Pour un solide, ces équations doivent être résolues pour chaque point k dans la zone de Brillouin irréductible. Ce système d'équations séculaires est linéaire vis-à-vis de l'énergie. Il constitue un problème de détermination des valeurs propres ε_m et des fonctions propres que l'on connaît bien dans le cadre de la théorie Hartree-Fock, et est couramment résolu à partir de méthodes numériques standard.

La diagonalisation de la matrice hamiltonienne fournit P valeurs propres et P jeux de coefficients qui expriment chacune des P fonctions propres dans une base donnée. La fonction propre est approchée de façon d'autant plus précise que la valeur de P est importante mais le temps de diagonalisation de la matrice est également d'autant plus élevé.

1.7. Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} ont été développées, parmi lesquelles on cite les suivantes :

1.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} est celle de la densité locale (LDA). L'idée de LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En d'autres termes, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non-homogène à une densité similaire à une distribution de charges d'un gaz homogène.

Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à supposer que le potentiel d'échange-corrélation est une fonctionnelle de la

densité électronique locale [11] et à considérer que la contribution de $E_{XC} LDA(\rho)$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme

L'énergie d'échange-corrélation s'écrit:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\mathbf{v}. \quad (\text{II-34})$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$: représente l'énergie d'échange corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme ρ .

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en deux termes :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c^{LDA}(\rho(\vec{r})). \quad (\text{II-35})$$

Le terme $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ peut-être approximé par une somme de deux contributions, l'une correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation

Avec :

$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: fonctionnelle d'échange.

D'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [28] :

Où le terme d' échange, terme dit « d' échange de Dirac » est donné par:

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-36})$$

La partie corrélation, quant à elle, ne peut pas être exprimée de manière exacte. Pour cela, des paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Wigner [12], Vosko-Wilk-Nussair[13], Perdew-Zunger [14] à l'aide de calculs Montécarlo quantiques variationnels (Variational Quantum Monté-Carlo VQMC) effectué par Ceperley et Alder [15].

1.7.1.1. La méthode X_α

Cette approximation dite la méthode X_α a été formulé par Slater [16] en 1951.

Dans cette méthode l'énergie d'échange est donnée par:

$$E_{xc\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4} \alpha \left(\frac{3}{4\pi} \right) \int \rho^{\frac{5}{4}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II-37})$$

L'énergie d'échange $E_{xc\alpha}[\rho]$ est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ et contient un paramètre ajustable. Ce paramètre α a été optimisé empiriquement pour chaque atome et sa valeur est entre 0.7 et 0.8 pour la plus part des atomes. Pour un gaz homogène, sa valeur est exactement 3/2 [17].

Avec la méthode X_α , Slater a pu exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance 1/3 de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Le potentiel (dit de Kohn-Sham-Gaspàr [18]), est donnée par:

$$V_x(\vec{r}) = -\frac{3}{4} 6\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-38})$$

1.7.1.2. L'approximation de Ceperley et Alder

Dans cette approximation l'énergie $\varepsilon_{xc}(\vec{r})$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac:

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -C_x \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-39})$$

Avec:

$$C_x = \frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-40})$$

Ce qui donne [19] :

$$V_x = -\frac{C_x}{3} \rho^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-41})$$

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c(\vec{r})$ est paramétrisée par Perdew et Zunger [14] par un calcul de Monté Carlo. Ainsi en posant:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-42})$$

r_s : Le paramètre de séparation inter électronique.

Pour $r_s < 1$:

$$V_c = (0.03) \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0012 r_s \ln(r_s) - 0.084 r_s \quad (\text{II-43})$$

Et pour $r_s \geq 1$:

$$V_c = -0.1423 \frac{1+1.2284\sqrt{r_s}+0.4445r_s}{(1+1.0529\sqrt{r_s}+0.3334)^2} \quad (\text{II-44})$$

1.7.1.3. L'approximation de Hedin et Lunqvist

L'approximation de Hedin et Lunqvist [20] est la plus utilisée, pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation. Le terme d'échange est donné par:

$$\varepsilon_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}} = -\frac{3e^2}{4\pi a r_s} \quad (\text{II-45})$$

Où r_s : est le paramètre d'un gaz d'électrons vérifiant la condition.

$$\frac{3\pi}{3} (r_s a_B)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II-46})$$

Le terme du potentiel d'échange prend la forme suivante:

$$V_x(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \cdot \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr} = \frac{3}{4} \varepsilon_x(r_s) \quad (\text{II-47})$$

47)

L'énergie de corrélation de Hedin-Lunqvist est exprimée comme suit:

$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{ce^2}{2} \left[\left(1 + x^2\right) \log \left(1 + \frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{II-48})$$

$$c = 0.45 \quad \text{et} \quad x = \frac{r_s}{A}, \quad A=21$$

Le potentiel de corrélation est donné par:

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \cdot \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} = \frac{ce^2}{2} \log \left(1 + \frac{1}{x}\right) \quad (\text{II-49})$$

49)

1.7.2. L'approximation de la densité locale (LSDA)

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin: ρ^\uparrow est différente de ρ^\downarrow qui représentent respectivement les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire. L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II-50})$$

Où $\varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin: ρ^\uparrow est différente de ρ^\downarrow qui représente respectivement les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire. L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non

1.7.3. L'approximation du gradient généralisée (GGA)

L'approximation du gradient généralisée (GGA Generalized Gradient Approximation) est une amélioration possible du l'approximation LDA, consiste à rendre la fonctionnelle E_{xc} dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient. [21] Grâce à cette modification, la fonctionnelle E_{xc} rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Alors nous pouvons écrire l'énergie d'échange corrélation sous la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II-51})$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$: représente l'énergie d'échange corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

1.7.4. L'approximation EV-GGA (Engel-Vosko)

Il est bien connu que la *LDA* et la *GGA* sous-estiment les gaps d'énergie. Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation. Engel et Vosko, en considérant ce déficit ont construit une nouvelle forme de la fonctionnelle de la *GGA* qui a été désignée pour donner un meilleur potentiel d'échange et de corrélation. Cette approche, qui s'appelle *EV-GGA* [22], fournit un meilleur gap et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Par contre, dans cette méthode, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange E_x telle que le volume d'équilibre et le module de compressibilité (*Bulk modulus*) sont en désaccord avec l'expérience.

1.7.5. L'approximation mBJ (Potentiel modifié de Becke-Johnson)

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [23], a été récemment publiée par Tran et Blaha [24]. Il s'agit du potentiel mBJ « Modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB: Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code *ab initio* Wien2k. Tran et Blaha ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [23] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO) « the optimized effective potential (OEP) ». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la *LDA* donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [24] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides [25,26] et la méthode GW [27,28]. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [25] a la forme suivante:

Ou:

$$U_{xc}^{mBJ}(\mathbf{r}) = cU_{xc}^{BJ}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_G(\mathbf{r})}{\rho_G(\mathbf{r})}} \quad (\text{II-52})$$

Est la densité de l'énergie cinétique et

$$U_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left[1 - e^{x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right] \quad (II-53)$$

Est $U_{x,\sigma}^{BR}(r)$ le potentiel de Becke-Roussel (BR) [29] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. L'indice σ est la notation de spin.

Le terme x_σ dans l'équation (II-53) a été déterminé à partir de $\rho_\sigma(r)$, $\nabla\rho_\sigma(r)$, $\nabla^2\rho_\sigma(r)$ et $t_\sigma(r)$; tandis que le terme b_σ a été calculé en utilisant la relation suivante.

$$b_\sigma = \left[\frac{x_\sigma^3 e^{-x_\sigma}}{(8\pi\rho_\sigma)} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (II-54)$$

Dans l'équation (II.52), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$ [29]:

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{n_\sigma} |\Psi_{i,\sigma}|^2 \text{ est la densité des électrons. } t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_\sigma} |\Psi_{i,\sigma} \nabla \Psi_{i,\sigma}|^2 \quad (II-55)$$

$$c = \alpha + \beta \left(\left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (II-56)$$

α et β sont des paramètres libres ($\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023$ Bohr/2) et est le volume de la maille élémentaire.

L'équation (II-52) a été choisie de manière à rétablir le potentiel d'échange de la LDA.

$$U_x^{LDA}[\rho(r)] = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (2\rho_\sigma(r))^{\frac{1}{3}}. \quad (II-57)$$

(Quelque soit la valeur de c) pour une densité d'électrons constante. En plus, le potentiel BR $U_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est pris égal au potentiel de Slater $U_{x,\sigma}^{\text{slater}}(r)$ Qui représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock [16] ($U_{x,\sigma}^{BR}(r) \approx U_{x,\sigma}^{\text{slater}}(r)$)

Il en résulte que le potentiel BR se réduit à 3/2 du potentiel U_x^{LDA} et le second terme de l'équation (II-54) (sans (3c-2)) se réduit en $\frac{1}{2} U_x^{LDA}$ puisque

$$t_\sigma \left(\frac{3}{20} \right) (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \times (2\rho_\sigma(r))^{\frac{5}{3}} \quad \text{Pour une densité constante.}$$

Pour $c=1$, le potentiel BJ original est reproduit. En variant c pour un matériau donné, il a été constaté [24] que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à c . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps, C_{opt} (la valeur de c qui mène à un accord parfait par rapport à

l'expérience) s'étend de 1.1 à 1.3 alors que pour les solides ayant un gap plus large, C_{opt} est plus grand (sa valeur varie de 1.4 à 1.7).

En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional, HSE) [30] Tran et Blaha [24] ont utilisé l'équation (II-52) pour ajuster la valeur de c par rapport à la valeur de C_{opt} . Donc, l'équation (II-52) est considérée comme étant une sorte de potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange «exacte» est donnée par c . [24] Cependant, à la différence des deux méthodes précédentes, l'approche mBJ propose une correction sur le potentiel-XC, et non sur la fonctionnelle d'énergie XC.

L'enjeu maintenant est de déterminer à partir de ces équations les fonctions d'ondes qui à leur tour vont déterminer la densité électronique sachant que le potentiel effectif dépend de cette densité. Il s'agit d'un processus auto-cohérent où self consistent. A partir d'une densité initiale, le potentiel est alors calculé et les équations de (K-S) sont résolues pour les orbitales i . À partir de ces orbitales, une nouvelle densité est calculée et la procédure est répétée à nouveau jusqu'à la convergence.

1.7.6. L'approximation WC-GGA

Z. Wu et R.E. Cohen (WC) [22] ont proposé une nouvelle approximation GGA de la fonctionnelle d'échange-corrélation, utilisée en combinaison avec l'approximation PBE de la fonctionnelle d'énergie-corrélation [31]. Elle a apporté une amélioration significative par rapport à la LDA et la PBE-GGA pour les paramètres du réseau et le module de compressibilité des solides. La WC-GGA est facile à mettre en œuvre, son calcul est efficace et ne contient pas de paramètres ajustables.

1.8. L'auto-cohérence dans les calculs

Pour simplifier les calculs, en résolvant les équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (II.2). On commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de Kohn-Sham, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II-58})$$

i : représente le nombre de l'itération.

α : Un paramètre de mélange (mixage).

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à la convergence soit réalisée.

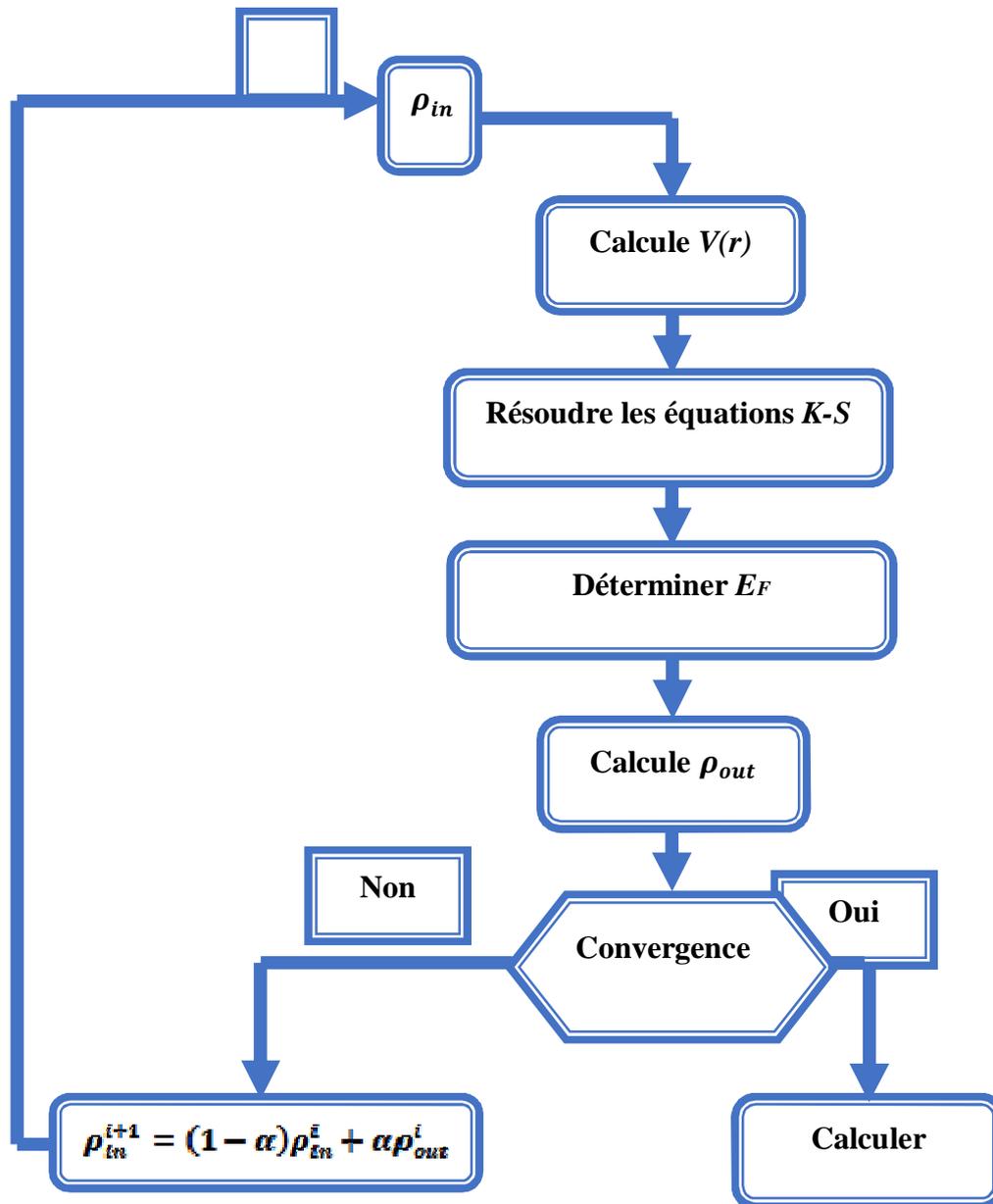


Figure (II.2) : Diagramme d'itération dans la procédure auto-cohérente pour résoudre les équations de Kohn-Sham dans la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

2. La méthode des ondes planes augmentées linearisées

2.1. Introduction

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 linearisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: linearized augmented plane wave), développée par Andersen [32], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

2.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater [16] a développé la méthode APW (Augmented Plane Wave). Dans laquelle il a introduit l'approximation muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation suppose que l'espace cristallin est divisé en deux régions, illustré sur la (Figure II.3).

- **La région I:** Correspond à des sphères atomiques de rayon R_α centrées sur chaque atome, dites les sphères MT (*Muffin-Tin*),
- **La région II:** Correspond à l'espace entre ces sphères dit l'espace interstitiel

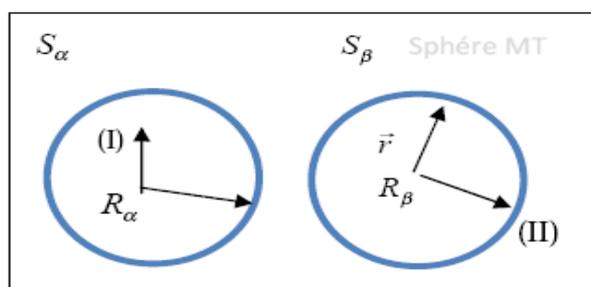


Figure (II.3): Schéma de la partition de la maille unitaire en des sphères atomiques (région (I)) et une région interstitielle (région (II)).

- La première est la région près des noyaux atomiques, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est-à-dire qu'ils

varient fortement, selon une symétrie sphérique alors dans cette région qui a définie par des sphères Muffin-Tin (MT) de rayon R_{MT} .

- La deuxième est la région entre les atomes, ou le potentiel est considéré presque constant.

Les fonctions d'onde du cristal sont alors développées dans des bases différentes suivant la région considérée :

- A l'intérieure de la sphère de rayon, on a une base constituée par une combinaison linéaire des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques.
- Des ondes planes dans la région interstitielle.

La fonction d'onde $\varphi(r)$ est Alors de la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-59})$$

Avec :

Ω : le volume de la cellule unitaire.

Y_{lm} : sont les harmoniques sphériques.

R_{MT} : le rayon de la sphère.

C_G, A_{lm} : les coefficients de développement.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-60})$$

Avec :

$v(r)$: La composante sphérique du potentiel à l'intérieure de la sphère.

E_l : est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par l'équation sont automatiquement orthogonales à chaque état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [1]. Comme on peut remarquer à partir de l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II-61})$$

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

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que :

- Les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales.
- Elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsqu'est une valeur propre.

L'approximation muffin-tin donne de très bons résultats pour les matériaux compacts à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins bonne lorsque la symétrie du matériau diminue [16].

Il est toujours nécessaire que la fonction φ soit continue sur les limites des sphères MT pour assurer cette condition, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs [33]:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_{MT})} \sum_G C_G j_l(|k+g|R_{MT}) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II-62})$$

Où j_l sont les fonctions sphériques de Bessel, 4π provient de la surface des sphères MT.

Les coefficients A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G, se composant d'ondes planes dans la région interstitielle deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées APW.

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G. Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La méthode APW ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_{MT})$ qui apparaît au dénominateur de l'équation. En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur

de $U_l(R_{MT})$ 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 [34] et par Andersen [32].

2.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

2.3.1. Les bases de la méthode FP-LAPW

La méthode LAPW fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette méthode est une amélioration de la méthode APW développée par Andersen, Koelling et Arbman [34].

Dans la méthode LAPW les fonctions de base à l'intérieure de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales $U_l Y_{lm}$ et leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies exactement comme dans la méthode APW avec E_l fixe. la dérivée de U_l par rapport à l'énergie satisfait à l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-63})$$

Les fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent la continuité avec les ondes planes à la surface de la sphère MT. Les fonctions d'ondes ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW [36], ainsi nous avons:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G G_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + \beta_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-64})$$

Où β_{lm} sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie, tel que la A_{lm} pour les fonctions U_l . Comme dans la méthode APW, les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans la zone interstitielle. Comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit [37]:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(r) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{II-65})$$

Où $O(E - E_l)^2$ est l'erreur quadratique en énergie.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais avec une erreur de l'ordre de $(E - E_l)^2$ sur les fonctions d'ondes et de l'ordre de $(E - E_l)^4$ sur les énergies de bandes. Malgré ces inconvénients, les fonctions LAPW forment une bonne base permettant, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans un intervalle d'énergie assez large.

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.

2.4. Quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW

- Les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation dans la méthode LAPW. Alors que dans la méthode APW il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Dans la méthode LAPW le problème d'asymptote ne se pose pas, suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie qui garantit le non découplages des ondes planes avec les fonctions radiales.
- Les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle que celle de la méthode APW.

2.5. Les rôles des énergies de linéarisation E_l

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , par conséquent, on prend le risque de confondre les états semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

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_l 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_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

2.6. Constructions des fonctions radiales

Dans la méthode (FP-LAPW) Les fonctions de bases sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions radiales U_l et leurs

dérivées \dot{U}_l sont continuées à la limite de la sphère et dans la région interstitielle sont des ondes planes. Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer:

1. Les fonctions radiales U_l et leurs dérivées \dot{U}_l .
2. Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisferont aux conditions aux limites.

La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure l_{max} de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes G_{max} .

Ceci peut être réalisé en notant que l_{max} permet une représentation des fonctions avec un noeud maximum de $2l_{max}$ le long du grand cercle autour de la sphère, c'est à dire la distance de $2\pi R_\alpha$ ou $l_{max}/\pi R_\alpha \cdot \text{noeud}/a_0$ en unités atomique. D'un autre côté, G_{max} correspond à une onde plane avec $(G_{max}/\pi \text{ noeud}) a_0$. En réalisant ceci, on suggère un critère $R_\alpha G_{max} = l_{max}$ qui est très bien suivi en pratique. Puisque les calculs de FP-LAPW sont généralement très convergentes pour $R_\alpha G_{max}$. Dans la rangée 7.5-9, ceci est un résultat de la valeur de $l_{max} = 8$.

2.6.1. Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales U_l sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe E_l .

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-66})$$

Où $V(r)$: est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT. La dérivée par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$ d'après est :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-67})$$

L'orthogonalisation de $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ d'après est donné :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2 dr = 1 \quad (\text{II-68})$$

Avec le choix de la norme $\| \dot{U}_l \|$ permet l'indication de rang pour lequel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson.

$$\| \dot{U}_l \| \cdot |E_l - E| \leq 1. \quad (\text{II-69})$$

Où est le paramètre d'énergie et l'énergie des bandes. Si un tel choix n'est pas Possible, plusieurs options sont disponibles :

1. On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.

2. On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).

3. On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

Dans ce qui suit, on va exposer les deux premières méthodes mais la troisième option a été appliquée par Goedecker [37].

2.6.2. Les fonctions radiales relativistes

Dans le cas des éléments lourds qui ont un nombre atomique élevé, on tient compte de l'effet relativiste.

Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères (MT). Pour introduire cet effet, il faut remplacer les équations (II-66) et (II-67) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, Koelling et Harman [38] trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbit (Roskey [19], Wood et Boring [39] Tekeda [40], Macdonald et Al [41]). Les solutions de l'équation de Dirac sont:

$$\Psi_{k\nu} = \begin{bmatrix} g_k x_{k\nu} \\ -if_k \sigma_r x_{k\nu} \end{bmatrix} \quad (\text{II-70})$$

k : le nombre quantique relativiste.

$x_{k\nu}$: est le spin-orbit à deux composants et les coordonnées radiales ont supprimé.

Koelling et Harmon [11] utilisent une nouvelle fonction

$$\phi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (\text{II-71})$$

Avec :

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (\text{II-72})$$

g'_k : est la dérivée radiale de g_k m : est la masse.

C : est la vitesse de la lumière dans le vide.

La solution en fonction des nombres quantiques habituelle lm s'écrit comme suit:

$$\phi_{lms} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} x_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \right) Y_{lm} x_s \end{bmatrix} \quad (\text{II-73})$$

Où x_s : est le spin non relativiste.

Définissant $P_l = r g_l$ et $Q_l = r C \phi_l$, l'équation séculaire relativiste devient:

$$P'_l = 2MQ + \frac{1}{2} P_l \quad (\text{II-74})$$

$$Q_l' = -\frac{1}{2}Q + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{II-75})$$

Cette dernière équation peut être résolue numériquement comme dans le cas de l'équation de Schrödinger non relativiste en utilisant la méthode prédicteur-correcteur par exemple, en donnant les conditions aux limites.

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = C \frac{1}{(2Z/C)} \left(\left[l(l+1) + 1 - (2Z/C)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \right) \quad (\text{II-76})$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en additionnant le terme $-\left(\frac{V_l}{(4M^2/c^2)}(K+1)P\right)$ (au membre droit de l'équation (II-72)). La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste [42].

$$\dot{P}_l' = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r}\dot{P}_l \quad (\text{II-77})$$

Et les composantes g_l et f_l peuvent être déterminées en utilisant les définitions de P_l, Q_l et ϕ_l .

$$Q_l = -\frac{1}{r}\dot{Q}_l \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{II-78})$$

Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge où l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de l'Hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité est U_l^2 remplacée dans l'équation (II.68) de normalisation par le terme $g^2 + f^2$ [42]

2.7. Détermination des potentiels

2.7.1. Résolution de l'équation de Poisson

Dans l'équation de *Kohn* et *Sham* le potentiel utilisé contient le potentiel d'échange-corrélation et le potentiel de Coulomb (une somme du potentiel de *Hartree* et le potentiel nucléaire).

À l'aide de l'équation de Poisson. On peut déterminer le potentiel coulombien
On a:

$$\nabla^2(V_C(\vec{r})) = 4\pi \rho(\vec{r}) \quad (\text{II-79})$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Pour faire cela *Hamann* [46] et *Weinert* [47] ont proposé une méthode de résolution dite " pseudo-charge", elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes :

1. La densité de charge est continuée et variée lentement dans les régions interstitielles, par contre, elle varie rapidement dans la région de coeur.

2. Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région de coeur.

La densité de charge est décrite par une série de Fourier dans la région interstitielle comme suit:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{II-80})$$

Le développement de la fonction de *Bessel* J_l permet de calculer les ondes planes:

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{J_l(\vec{G}\vec{r})}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II-81})$$

Alors :

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{G}\vec{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|\vec{G}| |\vec{r} - \vec{r}_\alpha| Y_{lm}^*(\vec{G}) Y_{lm}(r - \vec{r}_\alpha)) \quad (\text{II-82})$$

Où r : est la coordonnée radiale.

\vec{r}_α : est la position de la sphère α .

Le potentiel coulombien devient:

$$V_c(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (\text{II-83})$$

En intégrant l'équation (II.83), on trouve:

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad (\text{II-84})$$

Où V_{PW} : Le potentiel interstitiel.

$$K_v(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r). \quad (\text{II-85})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère (MT) par l'utilisation de la fonction de *Green*.

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right] + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') \\ & - \frac{r^l}{r^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-86})$$

Où $\rho_v(r')$ sont les parties radiales de la densité de charge.

2.7.2. Potentiel d'échange et de corrélation

Dans l'approximation de la densité locale (*LDA*), et l'approximation du gradient généralisé (*GGA*), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [45,46]. Dans le cas

des matériaux magnétiques, on généralise la procédure précédente avec l'introduction de spins polarisés. Cette dernière consiste à transformer les deux densités de spin haut (up ↑) et de spin bas (down ↓) à l'espace réel, en calculant les deux composantes de V_{xc} , et en les transformant par la suite à la représentation LAPW.

La transformée de Fourier rapide FFT permet d'obtenir la représentation de l'espace réel de la charge interstitielle par laquelle on construit les coefficients des ondes planes définies par cette équation Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé à chaque point de la maille. La transformée de Fourier rapide est utilisée par la suite pour transformer V_{xc} de l'espace réel à la représentation d'onde plane, à partir de laquelle les coefficients des étoiles sont obtenus. Mattheiss [47] a utilisé la formule de Wigner [48] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$D(\mathbf{r}) = (-1)^{l\pi} D(\alpha, \beta, \gamma)..$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de ρ et un potentiel à symétrie sphérique.

$$V_{xc} = (-\rho)^{\frac{1}{2}} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963 \rho^{\frac{1}{2}}}{(1 + 12.57 \rho^{\frac{1}{2}})^2} \right] \quad (II-87)$$

2.8. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)

La méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie: Par exemple, les matériaux avec des orbitales d f [50,49] et les éléments des métaux de transition [50,51]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'un des deux moyens:

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

2.8.1. Les fenêtres d'énergies multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème de l'état semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [18]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la (figureII-4).

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_i est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions U_i et \dot{U}_i sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère.

Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

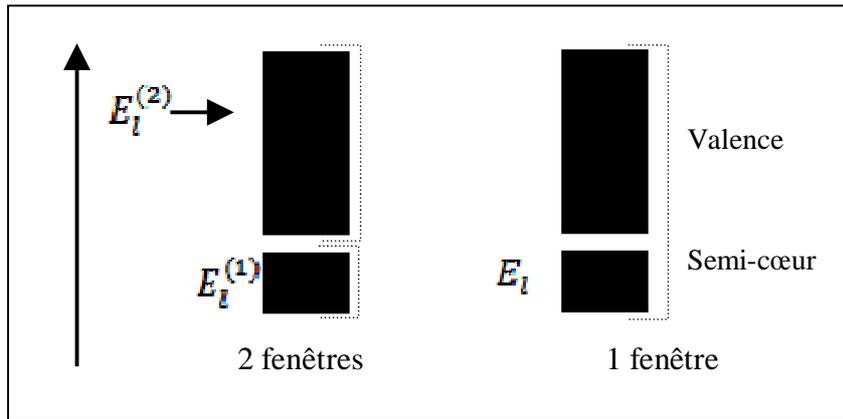


Figure (II.4): Les fenêtres d'énergie multiple

2.8.2. Développement en orbital local

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [40], Perta [52], smrka [53], Shaughnessy [54] et Singh [50] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre à la forme suivante:

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + \dot{U}_l B_{lm}(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (II-88)$$

Où C_{lm} : sont les coefficients possédant la même nature que coefficients A_{lm} et B_{lm}

2.9. Traitement des effets de spin-orbite

Dans l'étude non relativiste, le terme spin-orbite est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou des substances magnétiques.

On peut calculer les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère, comme suit [55]:

$$\langle \varphi_G^{\sigma} | H^{so} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \rangle = \sum_{lm} [A_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G')] \langle U_{lm}^{\sigma} | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle +$$

$$\begin{aligned}
& B_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') (\dot{U}_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'}) + \\
& A_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') (U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'}) + \\
& B_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') (\dot{U}_{lm}^\sigma | H^{so} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'})
\end{aligned} \quad (\text{II-89})$$

Avec:

$$(U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'}) = 4\pi \sigma_{ll'} (X_\sigma^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot LY_{l'm'} X_{\sigma'}) \int dr p_l p_{l'} \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dv}{dr} \quad (\text{II-90})$$

Où P_l est la partie la plus importante de la fonction radiale U_l et V la partie sphérique du potentiel.

2.10. Wien2k

Le Wien2k [56] est un logiciel qui permet la résolution des équations de Kohn et Sham dans un cristal périodique. Il a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz de l'institut de Chimie des matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97 et WIEN2K.

Après l'étape d'initialisation, et en partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, le Wien2k va exécuter une série de programmes pour converger de façon auto-cohérente.

2.10.1. Initialisation

On commence par concevoir la structure du cristal étudié en donnant ses paramètres de maille et les positions atomiques des différents éléments qui la composent. On passe ensuite à l'étape d'initialisation qui fait intervenir cinq programmes s'exécutant d'une manière successive. Ces programmes sont [57] :

- NN: C'est un programme qui donne pour chaque atome, la liste de ses premiers voisins et les distances entre plus proches voisins. Il permet ainsi de déterminer le rayon atomique de la sphère.
- LSTART: Il effectue le calcul relativiste des orbitales atomiques pour les différents éléments présents et génère les densités atomiques utilisées ensuite par DSTART. Il détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de
- SYMMETRY: Il détermine les opérations de symétrie du groupe spatial du cristal, ainsi que le groupe ponctuel des sites atomiques individuels. Il génère aussi l'expansion LM pour les harmoniques du réseau.
- KGEN: Il génère la grille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin.

- DSTART: Il produit la densité électronique de départ par superposition des densités atomiques.

2.10.2. Calcul auto-cohérent

Le calcul du cycle self consistant (SCF) est obtenu par la répétition de plusieurs cycles jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Tous les cycles passent par les étapes suivantes:

- LAPW0: génère les différents potentiels à partir de la densité électronique.
- LAPW1: les fonctions d'onde sont développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation.
- LAPW2: détermine le niveau de Fermi et calcule la densité des électrons de valence.
- LCORE: effectue le calcul relativiste des états de cœur.
- MIXER: calcule la nouvelle densité électronique en additionnant les densités de cœur et de valence.

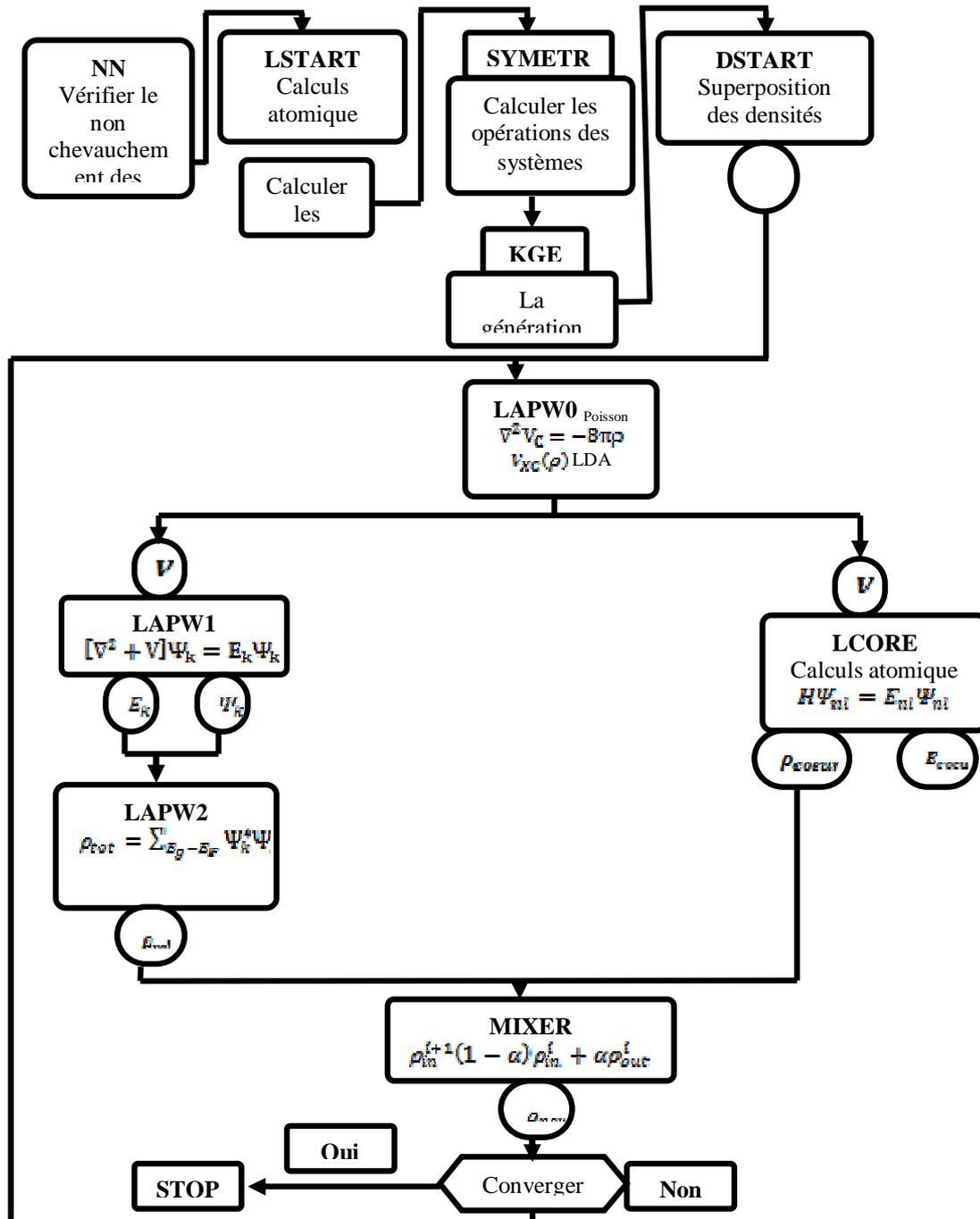


Figure (II.5): La structure du programme Wien 2k.

2.11. Programme Gibbs2

Gibbs2 est un programme de calcul qui prend en compte la dépendance en pression et en température des propriétés thermodynamiques en phase solide à partir de données ab initio, dans le cadre de l'approximation quasi harmonique. Le prédécesseur de ce code est Gibbs par M. A. Bianco, E. Francisco et V. Luaña [12].

Dans un calcul typique, pour une phase donnée, l'utilisateur sélectionne une grille de volumes englobant la géométrie à l'équilibre. À ces volumes fixes, les autres paramètres structurels sont relâchés et une courbe $E(V)$ est obtenue, l'énergie statique. Dans l'utilisation la plus simple possible de gibbs2, c'est la seule donnée nécessaire pour générer les propriétés thermodynamiques à pressions et températures arbitraires. Dans les cas les plus complexes, la structure de bande vibratoire complète de chaque volume est lue et les expressions exactes des formules quasi-harmoniques sont utilisées.

Dans un contexte théorique, l'effet de la pression est expliqué de manière simple en ajoutant un terme $+ pV$. Cependant, l'effet de la température nécessite un modèle thermique: une manière d'inclure la contribution thermique des degrés de liberté des cristaux à l'énergie libre. Une fois le modèle thermique choisi, il est possible de construire l'énergie libre de Helmholtz vibrationnelle à n'importe quelle température (F_{vib}) et de trouver ainsi le volume d'équilibre à température (T) et pression (p) données en minimisant l'énergie libre de Gibbs hors d'équilibre qui est donnée par :

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + F_{\text{vib}}[\theta(V); T] \quad (\text{II-91})$$

Où

E_v : est l'énergie totale par cellule du composé.

θ_D : est la température de Debye.

F_{vib} : est le terme vibratoire de Helmholtz, qui peut être écrit comme

$$A_{\text{vib}}(\theta; T) = nk_B T \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) D(\theta/T) \right] \quad (\text{II-92})$$

Où

n : est le nombre d'atomes.

$D(\theta/T)$: représente l'intégrale de Debye.

2.12. Conclusion

Ce chapitre est fragmenté en deux parties:

Dans la première partie, nous avons présenté la théorie DFT et nous avons discuté sur tous les points essentiels et relatifs à notre travail.

Dans la deuxième partie, nous avons cité les méthodes des premiers principes (*ab-initio*), tel que la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) à potentiel total, en décrivant ses définitions et ses principes. Finalement, nous avons brièvement exposé le code de calcul *WIEN2k* avec le fonctionnement des ses sous-programmes où l'ensemble de ces packages est un outil d'exploitation fondamental de la méthode FP-LAPW.

Nous avons présenté dans ce chapitre les détails de calcul qui nous servira tout au long de ce travail. Nous avons décrit les principales méthodes et les approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à une étude *ab-initio* basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) nécessitant un certain nombre d'approximations telles que l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et celle de Becke et Johnson modifiée « TB-mBJ », qui permet d'éliminer la sous-estimation des énergies de gap. Nous avons aussi donné un aperçu sur le principe de fonctionnement du code utilisé dans notre thèse qui est le *Wien2k* développé par P. Blaha et K. Schwartz de l'Université Technique de Vienne.

Bibliographiques

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864 (1969).
- [2] A. R. Leach, « Molecular Modelling - Principles and Applications ». Addison Wesley Longman Limited, (1996).
- [3] I. N. Levine. « Quantum Chemistry ». 5th ed. Prentice Hall, New Jersey, (2000).
- [4] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87. 457. (1927)
- [5] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24 .89. (1928)
- [6] V. Fock, Z. Phys. 62 .795. (1930)
- [7] Xavier ROCQUEFELTE, Modélisation du comportement électrochimique de matériaux pour batteries au lithium à partir de calculs de premiers principes, Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes, (2011).
- [8] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, "Solid State physics", Saunders College (1976)
- [9] L.H.Thomas,Pro. Combridge Philos. Soc. 23,542 (1927).
- [10] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [11] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [12] E. P. Wigner, Trans. R. Faraday Soc, 34, 678(1938).
- [13] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [14] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [15] D. M. Ceperley , B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [16] J. C. Slater, Phys. Rev.,81,385(1951).
- [17] K. Schwartz, Phys. Rev. B 5 , 2466. (1972)
- [18] R. Gaspar, Acta. Phys. Hung. 3 ,263. (1954)
- [19] F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, J. Phys. B 9, 2971 (1976).
- [20] L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971)
- [21] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [22] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 ,13164. (1993)
- [23] A D. Becke, E R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [24] F.Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [25] J. Heyd, J E. Peralta, G E. Scuseria and R L. Martin, J. Chem. Phys. 123,174101 (2005).
- [26] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I C. Gerber et J G. Angyan, J. Chem.Phys. 125, 249901 (2006).
- [27] W G. Aulbur, M. Stadele, and A. Gorling, Phys. Rev. B 62, 7121 (2000).
- [28] M. Shishkin, M. Marsman and G. Kresse, Phys. Rev. Lett. 99, 246403 (2007).

- [29] A D. Becke, M R. Roussel, *Phys. Rev. A* 39, 3761 (1989).
- [30] A V. Krukau, G E. Scuseria, J P. Perdew and A. Savin, *J. Chem. Phys.* 129, 124103 (2008).
- [31] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33,8800. (1986)
- [32] O.K. Andersen, *Phys. Rev B* 12, 3060 (1975).
- [33] G. Torkia, Étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques des hydrures complexes MXH₄ tels que (M=Na, Li et X=B, Al), thèse, Université ElhadjLakhdar-BATNA1, (2017).
- [34] D. D. Koelling and G. O. Arbman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [35] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [36] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction (Instituutvoor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4 (to be found at <http://www.wien2k.at/reguser/textbooks>).
- [37] S. Goedecker, *Phys. Rev. B* 47, 9881 (1993).
- [38] D. Koelling and B.N.Harmon, *J. Phys. C* 10, 3107 (1977).
- [39] J.H. Wood and A.M. Boring, *Phys. Rev. B* 18, 2701 (1978).
- [40] T. Takeda, *J. Phys. F* 9, 815 (1979).
- [41] A. H. Macdonald, W. E. Pickett and D. D. Koelling, *J. Phys. C* 13, 2675 (1980).
- [42] K. Athmane. Thèse Magister. Université de M'sila, (2009).
- [43] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London* 65, 396 (1952).
- [44] E. Schreiber, O. L. Anderson et N. Soga, Elastic constants and their measurement (McGraw-Hill, Inc. (1973) USA).
- [45] R. C. Singleton, *IEEE Trans. Audio Electroacoust.* 17 ,93. (1969)
- [46] A. D. McLaren, *Math. Comp.* 17 ,361. (1963)
- [47] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* 33. 823. (1986)
- [48] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46. 1002. (1934)
- [49] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42,8858 (1990).
- [50] D. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43,1441 (1991).
- [51] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46,5849 (1992).
- [52] J. Petru and L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 35, 62 (1985).
- [53] L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 34, 694 (1984).
- [54] G. R. Evans, M. I. Drby, *J. Phys. F* 14, 1671(1987).

- [55] C. Chauvin, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (2005)
- [56] P. Blaha, K. Schwarz, G. K.H.Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, (Karlheinz Schwarz, Techn. Universit ¨ at Wien, Austria), ISBN 3-9501031-1-2, (2001).
- [57] G. Radtke, « Approche expérimentale et simulation des structures fines en spectroscopie de pertes d'énergie des électrons ; application aux cas des composés $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ », thèse de doctorat, l'institut national des sciences appliquées de Lyon, (2003).

Chapitre III:
Résultats et discussions

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de calcul des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, thermodynamiques et élastiques des composés $Zn_{1-x}Mn_xSe$, $Zn_{1-x}Co_xSe$ et $Zn_{1-x}Fe_xSe$ pour différentes concentrations de x ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) par simulation numérique. Nous commençons tout d'abord par le calcul des propriétés structurales et électroniques de semi-conducteur hôte (ZnSe) dans la phase zinc blende puis, nous passons au calcul des propriétés physiques des composés $Zn_{1-x}Mn_xSe$, $Zn_{1-x}Co_xSe$ et $Zn_{1-x}Fe_xSe$ pour étudier l'effet des dopants sur les différentes propriétés calculées. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation on a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation GGA, l'approximation EV-GGA (Engel-Vosko) et enfin l'approximation mBJ-GGA (modified Becke - Johnson).

2. Description et structures cristallines de semi-conducteur hôte ZnSe

Le séléniure de zinc (ZnSe) appartient à la famille des semi-conducteurs II-VI. C'est un des composés à grand gap, particulièrement intéressant pour son application dans le domaine des températures élevées, les applications d'afficheurs et de diodes lasers opérant dans la région visible du spectre et pour la réalisation de composants en optoélectronique. En raison du transfert de charge électronique de l'atome du groupe II à celui du groupe VI, les liaisons deviennent de plus en plus ioniques lorsque l'on passe des semi-conducteurs du groupe IV aux semi-conducteurs du groupe VI.

Le séléniure de zinc cristallise dans la structure cubique zinc blende sous haute pression en se transformant aussi dans les structures rocksalt (RS), SC16, wurtzite (WZ) [1,2] et cinabre mais il est moins stable dans ces dernières à température ambiante. Figure(III.1).

2.1. Structures cristallines

2.1.1. La structure Zinc Blende (ZB), Rocksalt (RS) et SC16

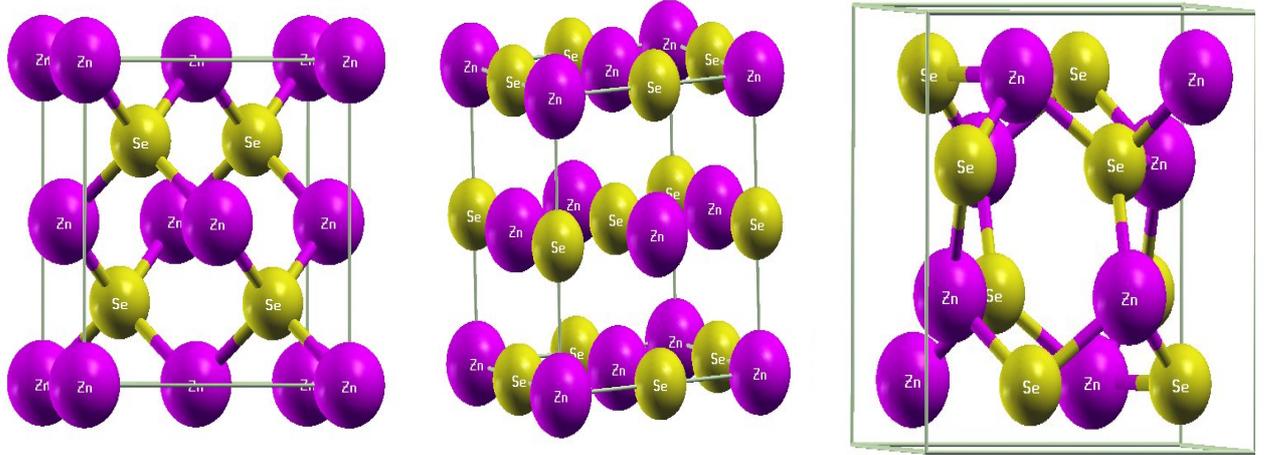
La plupart des matériaux III-V ou II-VI cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc Blende, ZB" présentée sur la Figure (III.1.(a)). Cette structure est constituée de deux sous réseaux cubiques à faces centrées (c.f.c), l'un d'éléments III ou II et l'autre d'éléments V ou VI, décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale. Ainsi la maille comporte deux types d'atomes différents [3].

Les atomes étant placés aux positions $(0, 0, 0)$ et $(1/4, 1/4, 1/4)$ son groupe d'espace est de $F\bar{4}3m$ de numéro 216 [4,5]. La structure Rocksalt (RS) est également

connue sous le nom de NaCl qui est un composé ionique. Il se produit naturellement sous forme de cristaux cubiques simples Figure (III.1, (b)). Les atomes ayant les positions suivantes : (0, 0, 0) et (1/2,1/2,1/2), son groupe d'espace est de $Fm\bar{3}m$ de numéro 225. La structure SC16 est une structure cubique simple avec une base de 16 atomes et son groupe d'espace est de Pa3 (N°205) [6,7], Figure (III.1(c)). Pour les positions atomiques, voir la référence [8].

2.1.2. La structure Wurtzite (hexagonale) et la structure Cinabre

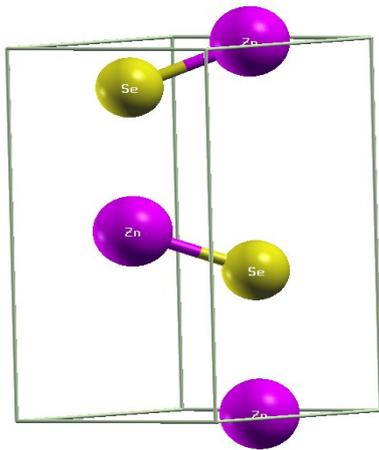
À partir de la structure hexagonale (H.C) on peut définir la structure «Wurtzite» qui n'est autre que deux structures hexagonales compactes (H.C) décalée l'une par rapport à l'autre de 3/8 selon la direction de l'axe Z. La Figure (III.1. (d)) donne un exemple de la structure « Wurtzite » du ZnSe, son groupe d'espace est $P6_3/mc$ de numéro 186. La structure cinabre a une cellule unitaire hexagonale elle peut être entièrement décrite par quatre paramètres structurels, son groupe d'espace est $P3_21$ (N°154) Figure (III.1, (e)). Pour plus de détails voir la référence [5].



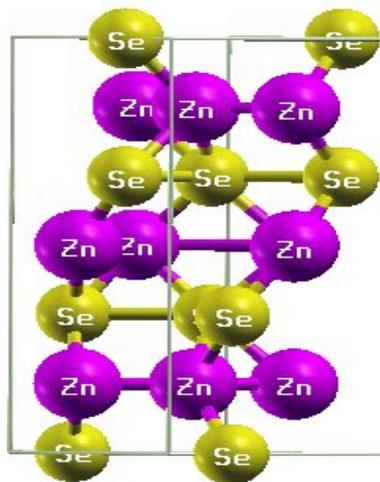
(a) Structure zinc blende (ZB)

(b) Structure rocksalt (RS)

(c) Structure SC16



d) Structure wurtzite (wz)



(e) Structure cinabre

Figure(III.1): Structure cristalline de ZnSe: (a) Structure zinc blende (ZB)
 (b) Structure rocksalt (RS), (c) Structure SC16 ,(d) Structure wurtzite (WZ)
 (e) Structure cinabre.

3. Étude théorique des propriétés structurales et électroniques de semi-conducteur hôte (ZnSe)

3.1. Détails des calculs

Les calculs ont été effectués à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [9,10] selon la DFT [11,12] inclus dans le code Wien2k [13]. Les propriétés structurales ont été calculées en utilisant l'approximation du gradient généralisé (PBE-GGA) [14] et l'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation). En outre, pour les propriétés électroniques, nous avons également appliqué les approximations d'Engel-Vosko (EV-GGA) [15] et la Becke-Johnson modifié (mBJ-GGA) [16].

Dans la méthode FP-LAPW la cellule unitaire est divisée en deux régions : les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon R_{mt} et la région interstitielle (la région qui reste).

Dans la méthode FP-LAPW la densité de charge, la fonction d'onde et le potentiel ont été élargies par des fonctions harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées et par des ondes planes dans la région interstitielle.

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants :

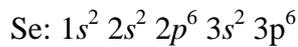
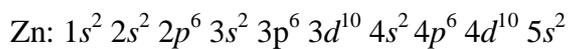
- les rayons de muffin-tin (R_{mt}) donnés en unités atomiques (u.a).
- Les valeurs de R_{mt} que nous avons utilisé pour Zn et Se représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères:
 1. Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
 2. Éviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
- Le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin.
- Le paramètre de coupure $R_{mt} * K_{max}$ (R_{mt} est le plus petit rayon de la sphère (MT) et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres).
- G_{max} est la norme du plus grand vecteur du réseau réciproque utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.

Les rayons muffin-tin R_{mt} sont choisis de telle sorte qu'il n'y aura aucun recouvrement des sphères muffin-tin. Les valeurs choisies sont: 2.3 u.a. et 2.1 u.a. pour les atomes Zn et Se respectivement. Le calcul auto-cohérent (self-consistent) est considéré atteint lorsque l'énergie totale entre deux itérations consécutives est inférieure à 10^{-5} Ry par supercellule (l'idée de la supercellule est de construire un

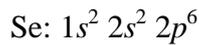
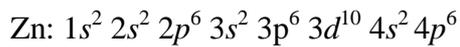
système fictif périodique ayant la même structure électronique que le système réel. Cette idée permet de restaurer la périodicité pour pouvoir utiliser le formalisme décrit précédemment).

Le nombre de points spéciaux utilisé dans nos calculs a été déterminé par des tests de convergence. Ces tests ont été effectués par le calcul de la variation de l'énergie totale du système en fonction du nombre de points k . Le nombre de points k choisi pour la suite des calculs est le plus petit nombre pour lequel la convergence est atteinte. Pour l'intégration on utilise une maille de 800 k -points dans la première zone de Brillouin.

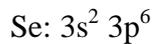
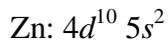
Les configurations électroniques du Zinc (Zn) et du Sélénium (Se) sont les suivantes :



Les états de cœur sont considérés comme suit :



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



3.1.1. Zone de Brillouin de la structure zinc blende

En physique de solide, la notion «zone de Brillouin» est nécessaire pour décrire les propriétés physiques d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle important. Cette théorie permet de préciser la distribution des niveaux d'énergie et la maille primitive de *Weigner Seitz* qui représente la première zone de Brillouin. Cette maille élémentaire du réseau réciproque qui est le plus petit volume. 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 (III.2) et elle présente un centre de symétrie à l'origine noté: $\Gamma(0, 0, 0)$ et les axes ou bien les lignes de haute symétrie sont: Δ , Λ , Σ . Les points de croisement de chacun de ces axes avec les frontières de la première zone de Brillouin sont les points de haute symétrie X ($1/2, 0, 1/2$), L ($1/2, 1/2, 1/2$), W ($1/2, 1/4, 3/4$) et K ($3/8, 3/8, 3/4$) et ils jouent un rôle majeur dans la théorie de structure de bande [17].

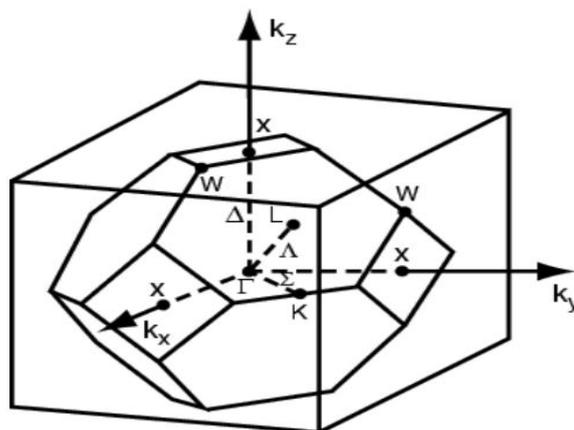


Figure (III.2): Représentation des lignes et des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin de la structure zinc blende.

3.1.2. Tests de convergence

Dans la méthode FP-LAPW, deux paramètres essentiels sont à raffiner pour décrire de manière efficace le système étudié. Le premier étant l'énergie G_{MAX} et le second est le nombre de divisions nk . Ainsi, le nombre de points k dans la première zone de Brillouin est le produit de ces trois nombres et constitue les points irréductibles qui peuvent être réduits par des opérations de symétrie.

Les bonnes valeurs de G_{MAX} et de nk sont obtenues de la manière suivante: dans un premier temps, on fixe G_{MAX} à la valeur 10 et on fait varier les valeurs de nk de 1 à 15 puis, pour chacune de ces valeurs, on calcule l'énergie totale du système qui sera représentée par la suite, en fonction de ces valeurs. Dans notre cas, la valeur choisie est égale à 8 ce qui correspond à 600 points dans la première zone de Brillouin. Ce nombre est ensuite réduit à 35 points spéciaux par des opérations de symétrie. Similairement, la valeur de G_{MAX} est obtenue en fixant nk à la valeur 8 et en faisant varier G_{MAX} de 4 à 14. Une valeur de $G_{MAX}=10$ est suffisante pour assurer la convergence des énergies de Hohenberg-Kohn-Sham. Les valeurs de nk et de G_{MAX} étant choisies, on peut lancer les calculs de simulation de différentes propriétés du ZnSe.

3.2. L'énergie totale et la stabilité de phase du semi-conducteur hôte

La Figure (III.3) montre que les courbes dans toutes les structures ont été optimisées en calculant l'énergie totale en fonction de volume suivi de l'ajustement des données à l'équation d'état de Murnaghan [18].

Les valeurs des paramètres de réseaux pour chaque structures ZB, rocksalt (RS), SC16, wurzite [1,2] et cinabre sont: 5.667 (Å), 5.299(Å) [19], 6.881(Å), 3.98(Å) ($c/a=1.641$) [20] et 3.932(Å), ($c/a=2.287$) respectivement [2].

Pour trouver la structure la plus stable entre les cinq structures de la semi conductrice hôte dans le cas non magnétique il faut tracer les courbes de l'énergie comme il est représenté dans la Figure (III.3), puis comparer l'énergie totale par rapport au volume des 5 structures comme il est représenté sur la Figure(III.4). Cette figure montre que la structure SC16 est plus stable que les deux structures cinabre et RS. L'état fondamental E_{tot} de la structure RS est supérieur à celui de la structure Cinn, SC16, WZ et ZB.

La différence entre l' E_{tot} d'équilibre des phases Cinn et SC16 est très proche à celle obtenue pour ZnS [21]. Par conséquent, il est clair que la phase la plus stable à la pression ambiante est la structure Zinc Blende (ZB) qui a le plus faible d'énergie.

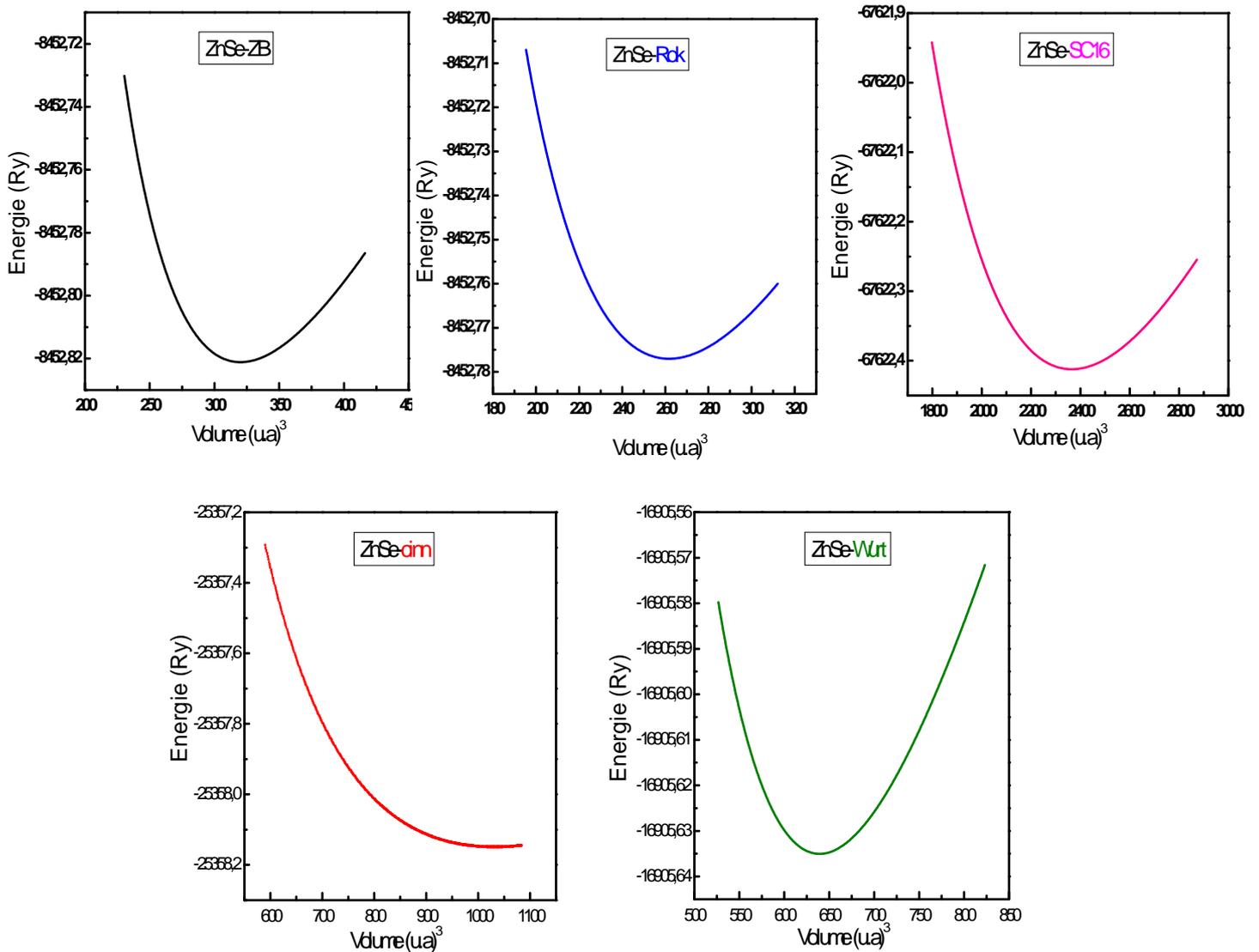
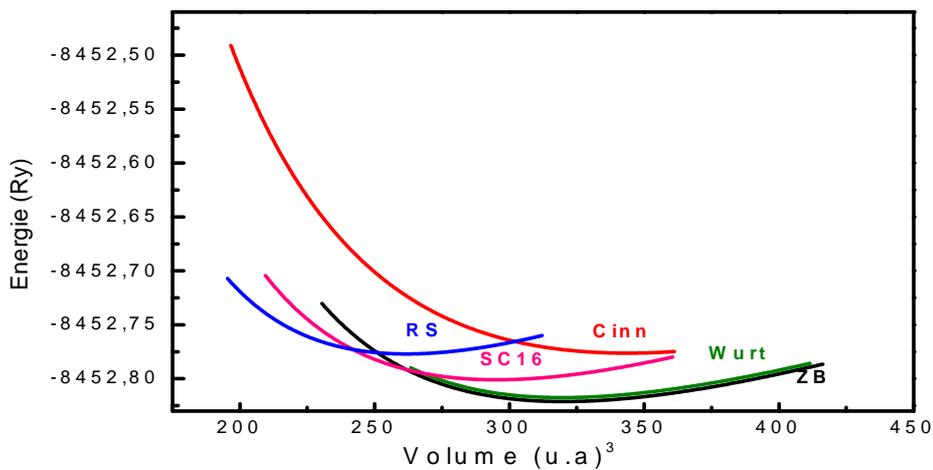


Figure (III.3) : Variation de l'énergie totale de ZnSe en fonction de volume dans les structures ZB, Rok, SC16, wurt et cinn, en utilisant l'approximation GGA.

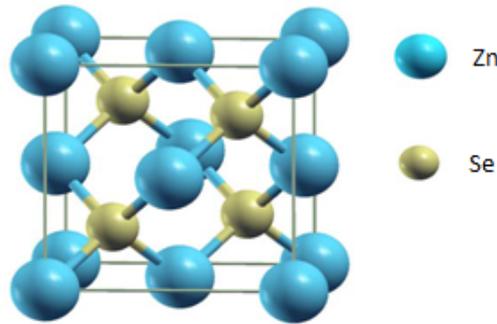


Figure(III.4) : Variation de l'énergie totale de ZnSe en fonction de volume entre les cinq structures dans le cas non magnétique en utilisant l'approximation GGA.

3.3. Propriétés structurales

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales du matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques.

L'étude des propriétés du composé ZnSe a été faite dans sa phase cubique type zinc blende (B3) Figure (III.5). Cette structure appartient au groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (N°216) et correspond à une base de la maille primitive qui comporte deux atomes, la première Zn à l'origine (0, 0, 0) et l'autre Se à (1/4, 1/4, 1/4).



Figure(III.5): Réseau cristallin de la structure zinc blende de ZnSe.

Dans le but de déterminer les propriétés structurales à l'équilibre, tels que le paramètre du réseau " a_0 ", le module de compressibilité B et sa dérivée B' . Nous avons effectué un cycle auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres de réseau " a_0 " au voisinage du paramètre expérimental ($a_0=5.668 \text{ \AA}$) [22,8], ensuite nous avons interpolé ces valeurs à l'aide de l'équation de Murnaghan [18] :

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

Où E_0 , V_0 , B et B' sont respectivement: l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée.

Le module de compressibilité et sa dérivée est donné par :

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

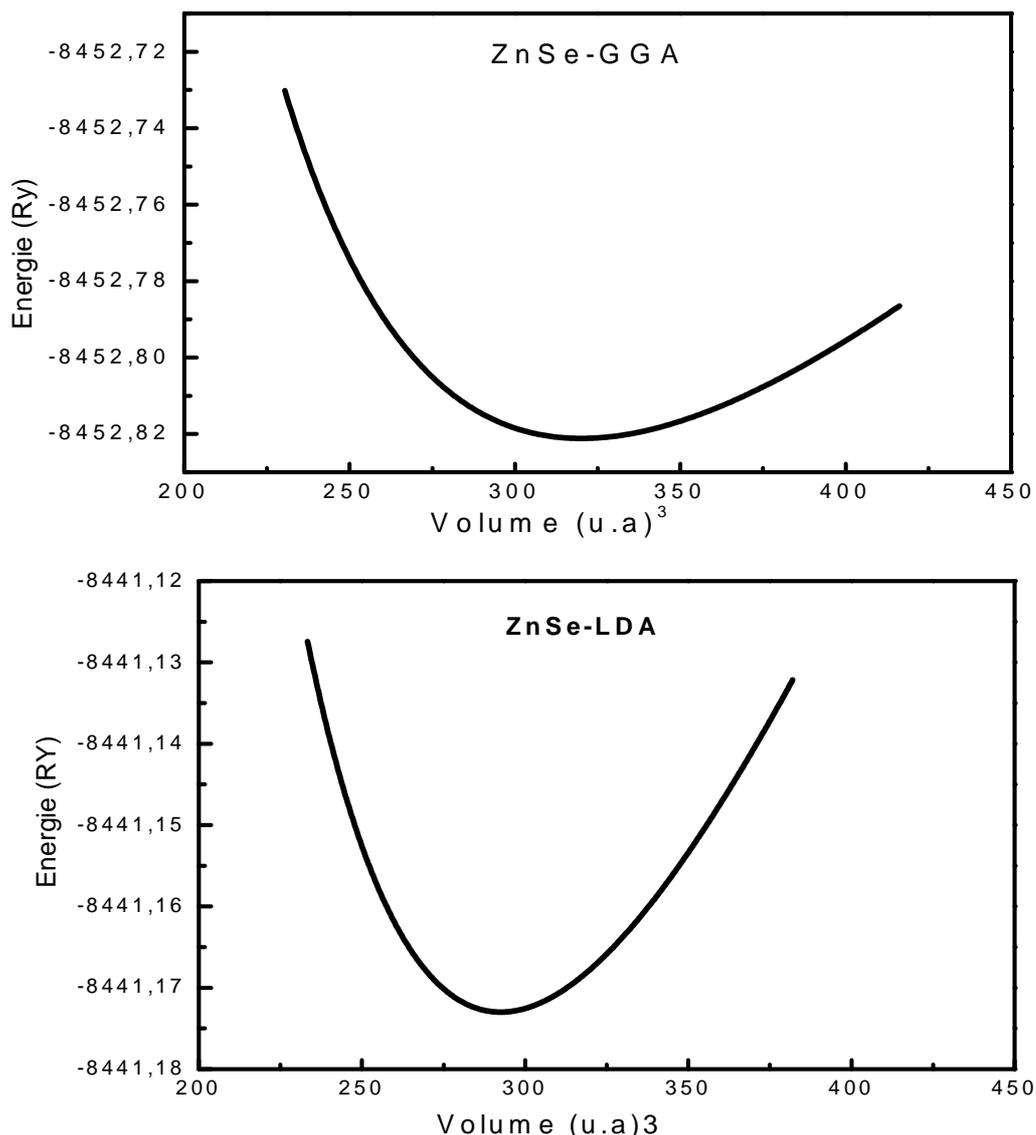
B' : la dérivée du module de compressibilité :

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

La variation de l'énergie totale de ZnSe en fonction de volume dans la phase zinc blende est représentée par la Figure (III.6).

On a trouvé que l'énergie calculée par l'approximation GGA est plus basse par rapport à celle calculée par LDA. Le paramètre du réseau à l'équilibre est donnée par

le minimum de la courbe E_{tot} (V).



Figure(III.6): Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour ZnSe en utilisant la GGA et LDA.

Les valeurs de l'optimisation sont représentées dans le Tableau (III.1). Nous avons aussi reporté dans ce tableau les valeurs théoriques et expérimentales relatives au ZnSe. Nous remarquons que la valeur du paramètre de réseau ($a_0=5.754\text{\AA}$) est légèrement surestimée par rapport à la valeur expérimentale [22] et en accord avec la valeur théorique [23] à l'approximation GGA et sous-estimée par rapport à l'approximation LDA. Le module de compressibilité est sous-estimé par rapport à la valeur expérimentale et en accord avec la valeur théorique [24].

La surestimation des grandeurs susmentionnées est due au fait que la DFT s'intéresse exclusivement à l'étude de l'état fondamental du système tout en excluant

les états excités. Les valeurs du paramètre de réseau obtenues par la GGA (5.754 Å) sont supérieures à ceux de la LDA (5.579 Å) et l'inverse pour le module compressibilité B , les calculs sont effectués en utilisant les deux approximations LDA et GGA. Nous pouvons conclure que dans notre cas la GGA est plus efficace que la LDA. Les propriétés structurales étant déterminées, on peut donc entamer le calcul des autres propriétés physiques par l'approximation GGA.

Tableau (III.1): Paramètre de réseau a_0 (Å), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de ZnSe en utilisant la GGA et LDA.

		a_0 (Å)		B (GPa)		B' (GPa)
		Résultats		Résultats		
ZnSe	Nos calculs	théoriques et expérimentaux	Nos calculs	théoriques et expérimentaux	Nos calculs	
		5.668 ^{expa}		69.3 ^b , 64.7 ^d		
	5.754(GGA)	5.630 ^b ,	57.310(GGA)	63.34 ^b , 71.82 ^c ,		4.0243(GGA)
	5.579(LDA)	5.624 ^c ,5.75 ^d ,	71.336(LDA)	59.0 ^e ,59.0175 ^f		5.035(LDA)
		5.667 ^e , 5.79 ^f				
		5.582 ^j (LDA)				

^{expa}Re [22]. ^bRef [25]. ^cRef [26]. ^dRef [27]. ^eRef [24]. ^fRef [23]. ^j[28]

3.4. Propriétés électroniques

Les bandes d'énergie donnent des énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs, le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bande de conduction qui sont séparées par une bande interdite ou gap. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

3.4.1. Structures de bandes d'énergie

La courbe de bande d'énergie du ZnSe calculée le long de ligne de haute symétrie de la première zone de Brillouin irréductible en utilisant l'approximation GGA est présentée sur la Figure (III.7). Pour les deux approximations EV-GGA et mBJ-GGA les courbes sont représentées sur la Figure (III.8).

On constate 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 et donc moins localisés.

On remarque que le ZnSe pure à concentration $x = 0$ est un semi-conducteur car il présente un gap direct, le maximum de la bande de valence (v) est situé au point Γ_v , tandis que le minimum de la bande de conduction (c) est situé au point Γ_c .

L'intérêt d'un gap direct est que les matériaux qui ont cette caractéristique sont plus utilisés dans des dispositifs optiques. Ce qui n'est pas le cas pour le gap indirect. Du coup les matériaux ayant un gap indirect ne sont pas bien adaptés pour les dispositifs optiques (exemple silicium).

La valeur du gap d'énergie que nous avons calculée est reportée dans le Tableau (III.2). Comparant à d'autres valeurs expérimentales et théoriques relevées dans la littérature ; la valeur que nous avons calculée par la GGA est en bon accord avec les valeurs théoriques [28] mais elle est largement sous-estimée comparant avec la valeur expérimentale, ce désaccord peut être expliqué par la déficience de la DFT concernant les semi-conducteurs ; mais cette valeur de gap d'énergie est en bon accord avec l'approximation mBJ-GGA, cette dernière est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [16] son application a trouvé rapidement une grande efficacité et a donné des résultats pour les gaps énergétiques très proches de l'expérience.

Il est bien connu que GGA sous-estime généralement l'écart d'énergie [29,30] alors que les valeurs données par mBJ-GGA sont en bon accord avec l'expérimentation.

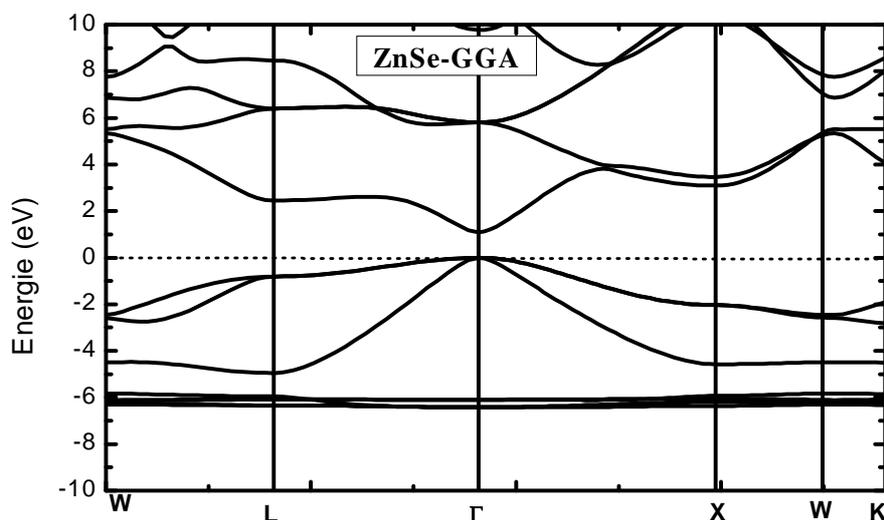


Figure (III.7) : Structure de bandes d'énergie de ZnSe dans la phase zinc blende par l'approximation GGA.

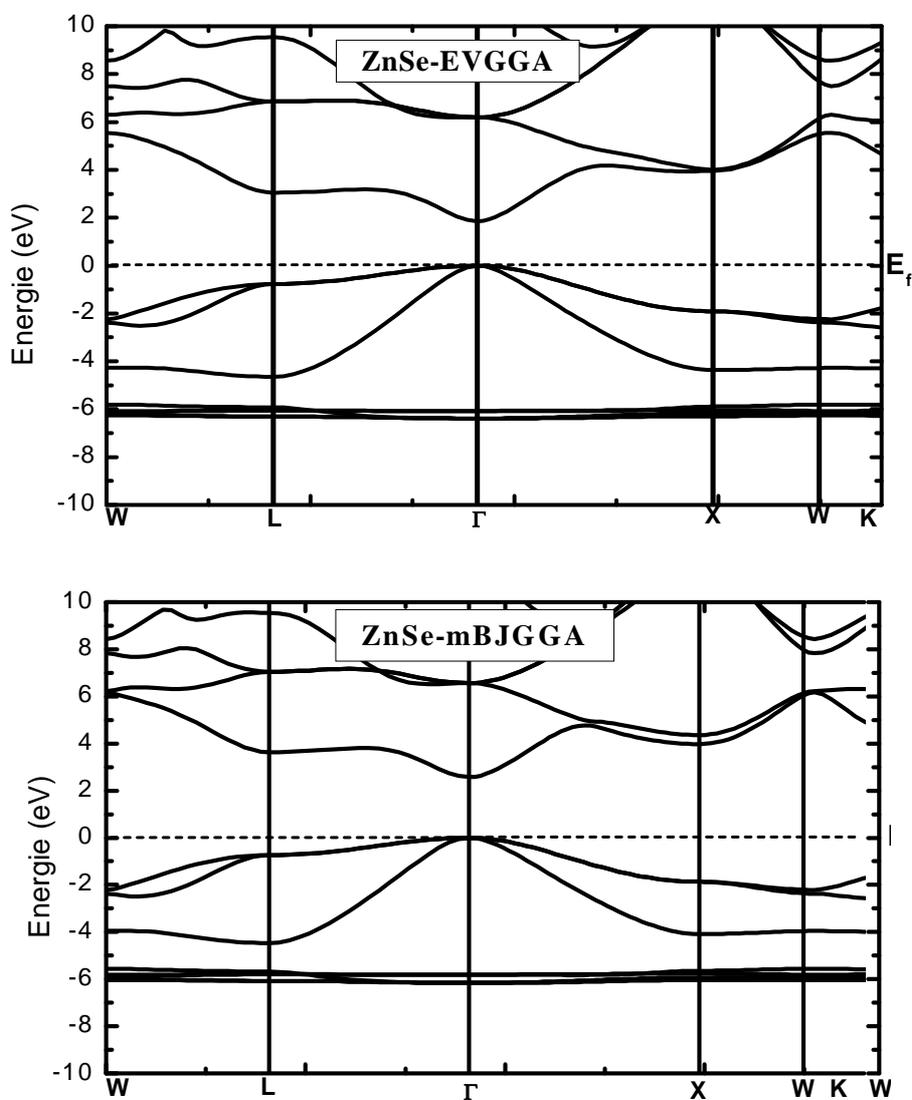


Figure (III.8) : Structure de bandes d'énergie de ZnSe par deux approximations EV-GGA et mBJ-GGA

Le Tableau (III.2) résume les résultats de gap énergétique pour ZnSe obtenus par les trois approximations. On observe une augmentation du gap d'énergie lors de l'utilisation des approximations EV-GGA et mBJ-GGA où on voit une grande divergence avec celles obtenues par l'approximation mBJ-GGA.

Tableau(III.2): Gap énergétique E_g de ZnSe.

		E_g (ev) Γ - Γ			Résultats théoriques et expérimentaux
X		Nos calculs			
		GGA	EV-GGA	mBJ-GGA	
ZnSe	0	1.092	1.850	2.576	1.31 ^a , 2.82 ^{expb} 1.017 ^c , 1.029 ^c

^aRef [27]. ^bRef [31]. ^cRef [28].

3.4.2. Densités d'états électroniques (DOS)

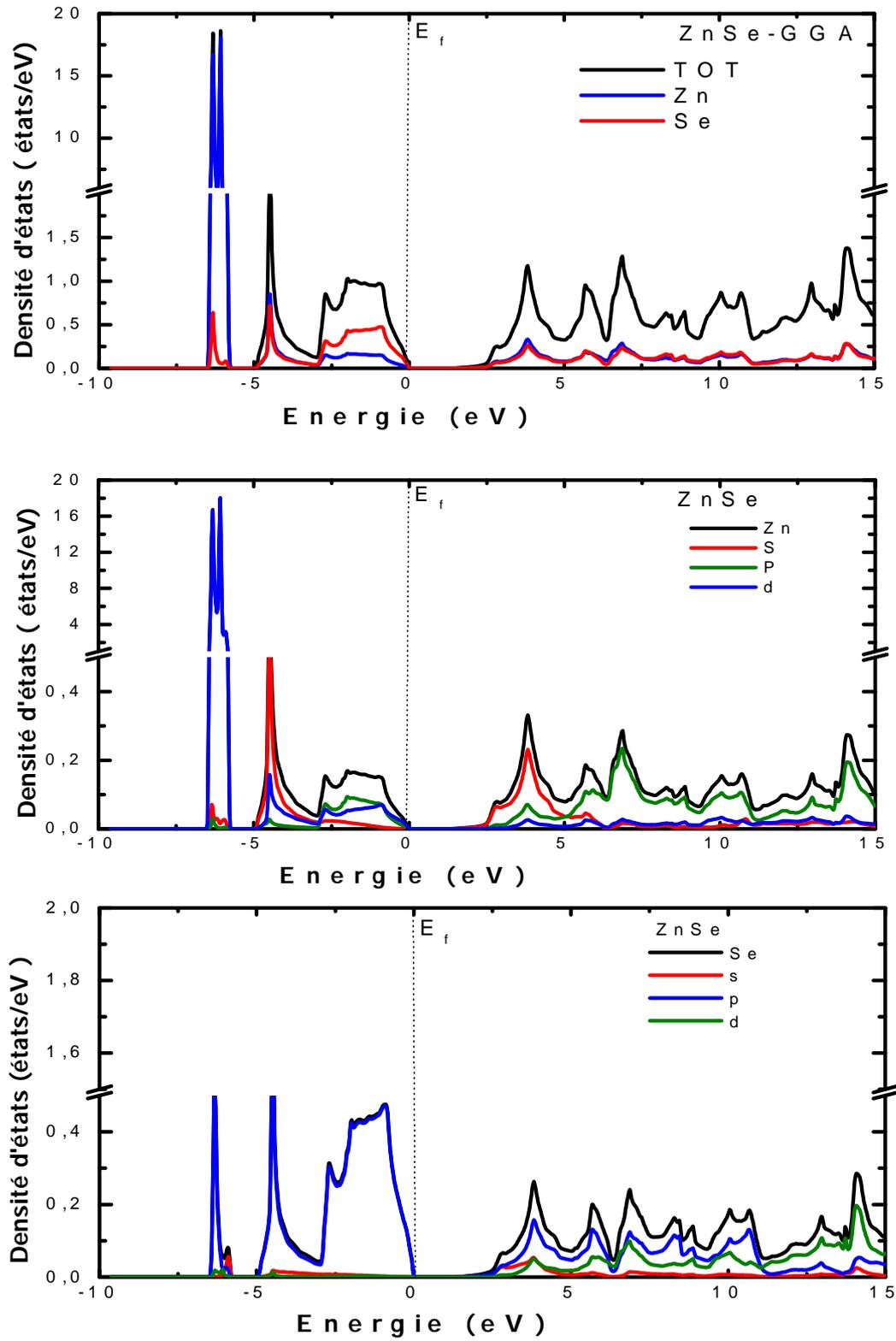
La densité d'états est souvent utilisée pour l'analyse visuelle et rapide de la structure électronique. L'analyse de la densité d'états peut aussi aider à comprendre les changements dans les structures électroniques produites, par exemple par une contrainte externe telle que la pression.

Les densités d'états totales et partielles de ZnSe calculées par l'approximation GGA, sont illustrées dans la Figure(III.9). Les courbes représentent le nombre d'états électroniques en fonction de l'énergie. Pour la représentation des DOS, l'origine des énergies est généralement fixée au niveau de Fermi. La densité d'état total permet, par exemple, d'accéder aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. On obtient ainsi les densités d'états partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule.

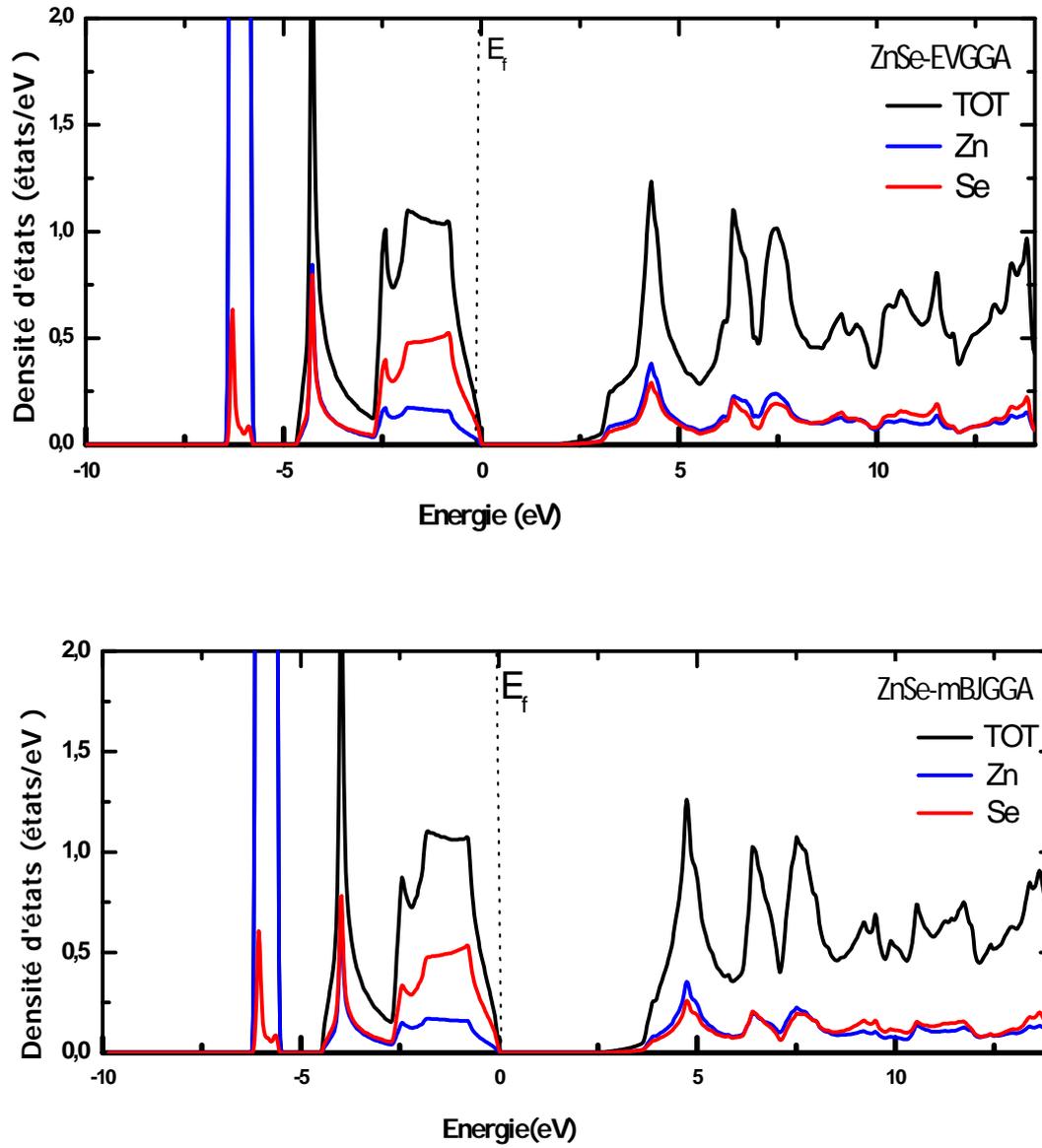
Les courbes montrent clairement l'existence de trois régions distinctes, séparées par des bandes interdites dont l'une est située au-dessus du niveau de Fermi E_F et les deux autres dans la bande de valence. La première région dans la bande de valence est située dans l'intervalle d'énergie de -6.55 à - 5.60 eV ; elle est dominée par les états d de (Zn) et avec une contribution des états P de (Se). La deuxième région de la bande de valence est située dans l'intervalle d'énergie de -4.97eV et E_f provient principalement d'état de l'anion Se avec une faible contribution des états p - s de cation Zn.

La Figure(III.9) montre que les courbes DOS font principalement intervenir les contributions des états s et d de Zn et p de Se. Le niveau de Fermi est situé dans une zone nulle de la DOS, ce qui caractérise l'aspect semi-conducteur de la structure. L'hybridation des états s et d de Zn avec les états p de Se est bien claire sur la Figure(III.9) cette hybridation est due aux orbitales d'énergies proches et également aux courtes liaisons.

La Figure (III.10) illustre les densités d'états totales de composé ZnSe obtenues par les approximations GGA, EV-GGA et mBJ-GGA. Nous pouvons remarquer que, le profil de la densité d'états est similaire et montre un caractère semi-conducteur, indiquant ainsi la ressemblance de leurs propriétés électroniques et les propriétés des liaisons chimiques. On voit notamment très clairement l'effet de l'échange et la corrélation sur les spectres de la densité d'état qui se manifeste par une ouverture du gap énergétique par l'approximation mBJ-GGA et EV-GGA par rapport au GGA. En analysant ces spectres, de légères différences qualitatives peuvent être tirées.



Figure(III.9) : Densités d'états électroniques totales et partielles du ZnSe par l'approximation GGA.



Figure(III.10): Densités d'états électroniques totales du ZnSe avec les approximations EV-GGA et mBJ-GGA.

4. Étude ab initio des propriétés physiques des $Zn_{1-x}TM_xSe$ (TM=Mn, Co et Fe à $x= 0.25, 0.5$ et 0.75)

4.1. Introduction

Les métaux de transition (MT) tels que Mn, Co et Fe, ont suscité un grand intérêt pendant des décennies lorsqu'ils sont incorporés dans les semi-conducteurs, [32,33] où les ions (MT) forment des niveaux profonds dans le gap. Les premières recherches sur les semi-conducteurs dopés avec des métaux de transition ont porté sur les effets de ces impuretés sur les propriétés électroniques des matériaux hôtes [34,35]. Au milieu des années 90, des chercheurs [36] ont trouvé que les chalcogénures de zinc dopés avec des métaux de transition sont des candidats prometteurs à température ambiante pour des sources laser infrarouge.

Récemment, les métaux de transition (MT) dopée ZnSe [37,38] ont reçu beaucoup d'attention pour leur application potentielle dans beaucoup de dispositifs de la spintronique. Malgré tous ces aboutissements motivants, la littérature du séléniure de zinc reste appauvrie de résultats notamment théoriques par rapport à d'autres semi-conducteurs. Cette raison nous a poussé à faire une étude ample sur ce semi-conducteur dopé avec trois métaux de transition différents (Mn, Co et Fe) et d'exposer une grande partie de ses propriétés distinctes: structurales, électroniques magnétiques, thermodynamiques et élastiques. Les métaux de transition choisis possèdent des rayons ioniques peu différents de celui du zinc. Il y a donc peu de déformation de la maille cristalline lors du dopage [39]. Nous envisageons principalement de tester la possibilité d'une utilisation de ces matériaux en spintronique.

4. 2. Détails des calculs

Au cours de cette partie nous allons étudier les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau et le module de compressibilité, les propriétés électroniques telles que la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle, les propriétés magnétiques, les propriétés thermodynamiques et enfin les propriétés élastiques des composés $Zn_{1-x}Mn_xSe$, $Zn_{1-x}Co_xSe$ et $Zn_{1-x}Fe_xSe$ à $x= 0.25, 0.5$ et 0.75 dans la phase zinc blende (ZB) dont le group d'espace est $F\bar{4}3m$ (N^0216).

Comme pour le ZnSe pur, les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k [13] qui est une implémentation de la méthode (FP-LAPW) [9,10] dans le cadre de la densité en spin polarisé SP-DFT [11,12] pour résoudre l'équation de Kohn-Sham [12].

Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation de gradient généralisé GGA (GGA:Generalized Gradient Approximation) paramétrée par *perdew, Burke et Ernzerhof* [14], sert à calculer les paramètres d'état fondamentaux.

En outre, pour les propriétés électroniques et pour améliorer les gaps énergétiques, nous avons également appliqué les approximations d'Engel-Vosko (EV-GGA) [15] et la Becke-Johnson modifié (mBJ-GGA) paramétrée par *Tran et Blaha* [16].

La première étape dans les calculs est la détermination des valeurs précises des grandeurs suivantes: les rayons des sphères muffin-tin R_{mt} en unités atomique (u.a), le paramètre de coupure $R_{mt}K_{max}$, la norme du plus grand vecteur d'onde G_{max} et le nombre de points k qui est considéré dans la zone réduite de Brillouin.

Dans la méthode FP-LAPW, les paramètres les plus nécessaires qui doivent être raffinés pour décrire parfaitement les systèmes étudiés sont cité précédemment.

Pour trouver les bonnes valeurs de ces paramètres, nous avons procédé à une multitude de tests de convergence pour les trois composés $Zn_{1-x}TM_xSe$ (TM= Mn, Co et Fe).

Un degré de convergence satisfaisante est atteint en considérant un nombre de fonctions de base FP-LAPW à une énergie de coupure de $R_{mt}.K_{max} = 8$ (R_{mt} est le rayon moyen des sphères muffin-tin et K_{max} est la valeur maximum du module du vecteur d'onde de la maille du réseau réciproque).

Pour l'intégration nous avons utilisé une maille de $11 \times 11 \times 11$ points- k dans la première zone de Brillouin. Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin (R_{mt}) des atomes Zn, Mn, Co et Fe sont 2.1 u.a et 1.9 u.a pour Se. Les états de valence utilisés dans nos calculs sont: Zn ($4d^{10}5s^2$), Mn ($4s^2 3d^5$), Co ($4s^2 3d^7$), Fe ($4s^2 3d^6$) et Se ($3s^2 3p^6$). Le calcul auto-cohérent (self-consistent) est considéré atteint lorsque l'énergie totale entre deux itérations consécutives est inférieure à 10^{-5} Ry par supercellule. Une supercellule standard $1 \times 1 \times 1$ de symétrie cubique dans la phase zinc blende, contenant huit atomes est utilisée pour simuler les structures des semi-conducteurs magnétiques dilués $Zn_{1-x}Mn_xSe$, $Zn_{1-x}Co_xSe$ et $Zn_{1-x}Fe_xSe$.

Le paramètre l_{max} est pris égal à 10 et la valeur de $G_{max} = 12$. Trois niveaux de dopage sont considérés: 0.25, 0.50 et 0.75 sont construite en remplaçant un, deux, et trois atomes de TM (TM= Mn, Co et Fe) par des atomes de Zn comme indiqué sur la Figure (III.11), on obtient des composés avec les concentrations 0.25, 0.50 et 0.75. Le cas de $x = 0.25$ est obtenu en substituant un seul atome Zn sur les sommets par un atome dopant. Nous opérons de la même manière pour les concentrations $x = 0.50$ et

$x = 0.75$, mais en remplaçant cette fois-ci deux et trois atomes de Zn sur des sites compatibles respectivement.

Pour étudier les propriétés thermodynamiques de nos composées sous température et pression, nous avons appliqué le modèle quasi-harmonique de Debye qui a été appliquée avec succès à des composés similaires [40]. Dans ces derniers calculs, nous utilisons le code Gibbs [41]. À travers le modèle quasi-harmonique de Debye, on peut calculer toutes les grandeurs thermodynamiques à des différentes températures et pressions à partir des données E-V calculées.

Les résultats de ce chapitre ont été publiés dans la référence [42].

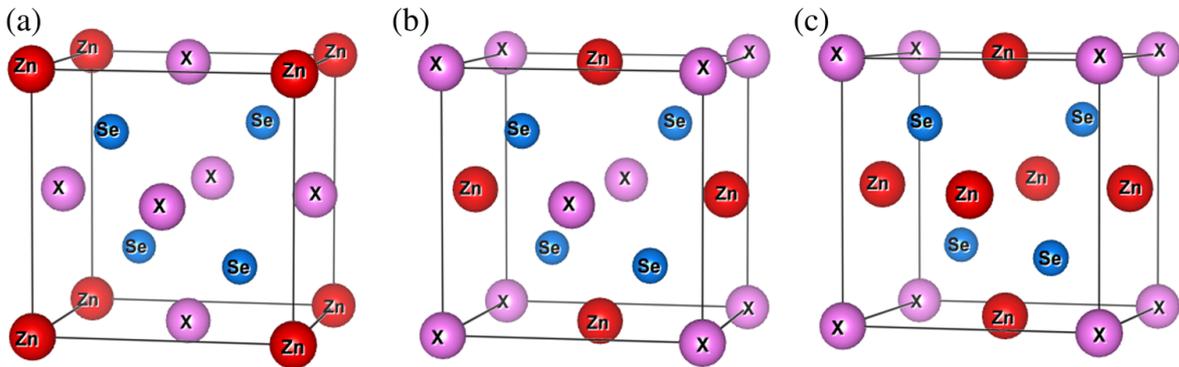


Figure (III.11): Structure cristalline des composés $Zn_{1-x}TM_xSe$ (TM= Mn, Co et Fe) ou (a) $x=0.75$, (b) $x=0.5$ et (c) $x=0.25$) dans la structure zinc blende (ZB).

4. 3. Propriétés structurales

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, thermodynamiques...). Nous ne disposons pas de données expérimentales publiées des composés $Zn_{1-x}TM_xSe$ (TM= Mn, Co et Fe, $x=0.25, 0.50$ et 0.75). Par conséquent, nous avons calculé la constante du réseau de nos composées à partir la loi de Vegard [43] obéissant à la formule suivante :

$$a_{Zn_{1-x}TM_xSe}(x) = (1-x)a_{ZnSe} + xa_{TMSe} \quad (III-4)$$

Où a_{ZnSe} et a_{TMSe} sont les constantes du réseau d'équilibre de composés binaires ZnSe et TMSe respectivement, tandis que $a_{Zn_{1-x}TM_xSe}$ la constante de réseau de l'alliage ternaire. Le paramètre de réseau du composé s'écrit alors sous la forme d'une combinaison linéaire des constantes de réseaux des deux composés binaires et sa valeur calculée est ensuite utilisée comme paramètre d'entrée dans le code de calcul Wien2K. Nous rappelons que les composés binaires ZnSe et TMSe

(TM= Mn, Co et Fe) ont la structure de zinc blende (B3), les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de Murnaghan (Équation III-1) [18].

Le paramètre du réseau d'équilibre a_0 est donné par le minimum de la courbe de l'énergie totale E_{tot} en fonction du volume, Figure (III.12, III.13, III.14).

La comparaison des propriétés structurales calculées dans notre travail avec d'autres calculs ab-initio pour les composés $Zn_{1-x}TM_xSe$ (TM=Mn, Co et Fe ; $x=0.25, 0.5$ et 0.75) n'est pas possible en raison de l'absence de données publiées.

Les grandeurs structurales à l'équilibre calculées à l'aide de l'approximation GGA sont données dans le Tableau (III.3).

Les résultats obtenus pour le ZnSe pur sont comparés aux données expérimentales et aux autres calculs théoriques publiées.

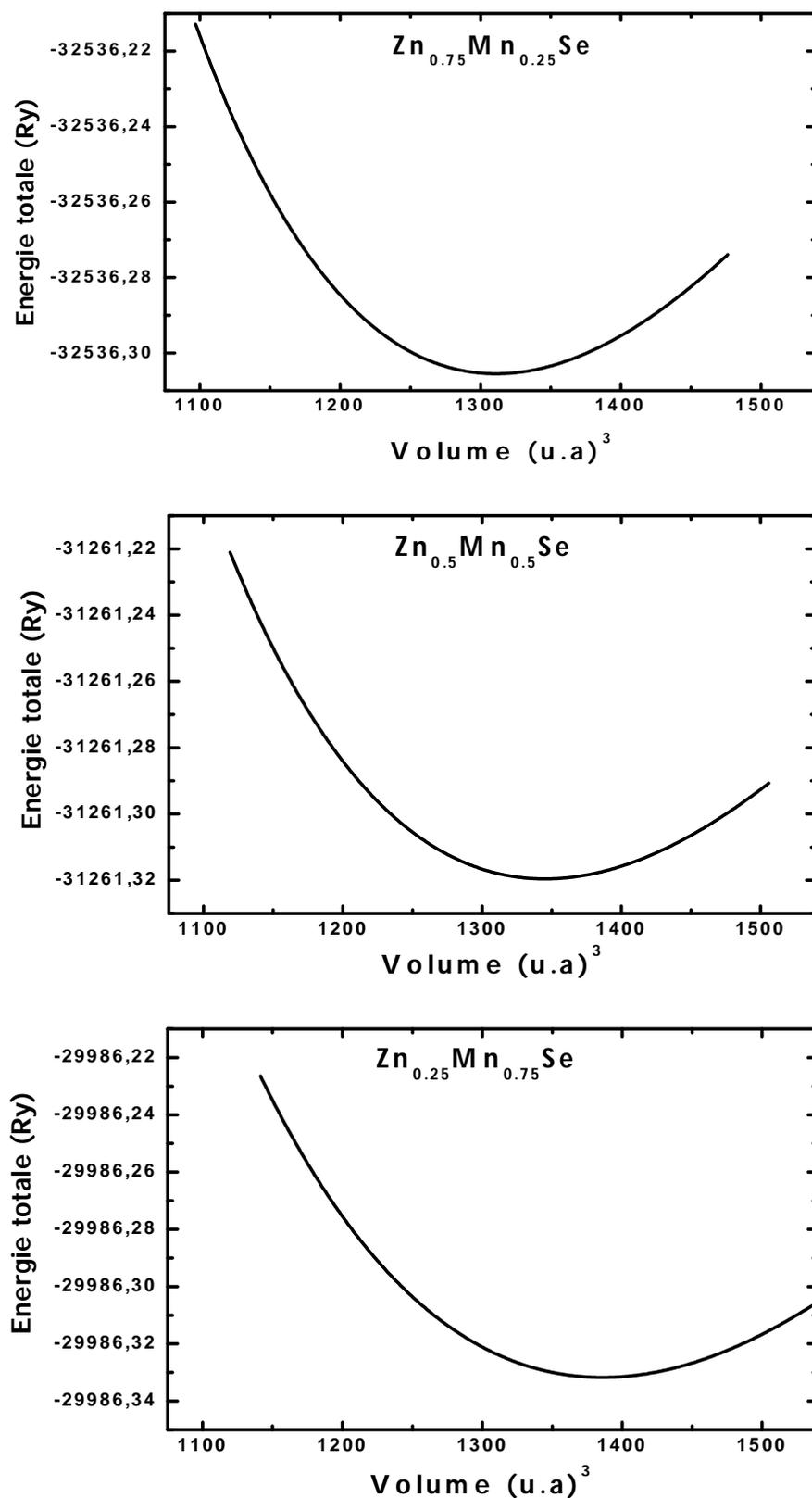
On remarque que les résultats obtenus pour le paramètre du réseau du $Zn_{1-x}Mn_xSe$ augmentent lorsque x varie de 0.25, 0.5 et 0.75. De plus, le module de compressibilité diminue avec l'augmentation de x .

Pour $Zn_{1-x}Co_xSe$ et $Zn_{1-x}Fe_xSe$, le paramètre de réseau diminue lorsque x varie de 0.25, 0.50 et 0.75 tandis que le module de compressibilité augmente puis diminue aussi avec l'augmentation de x ($x= 0.25, 0.50$ et 0.75).

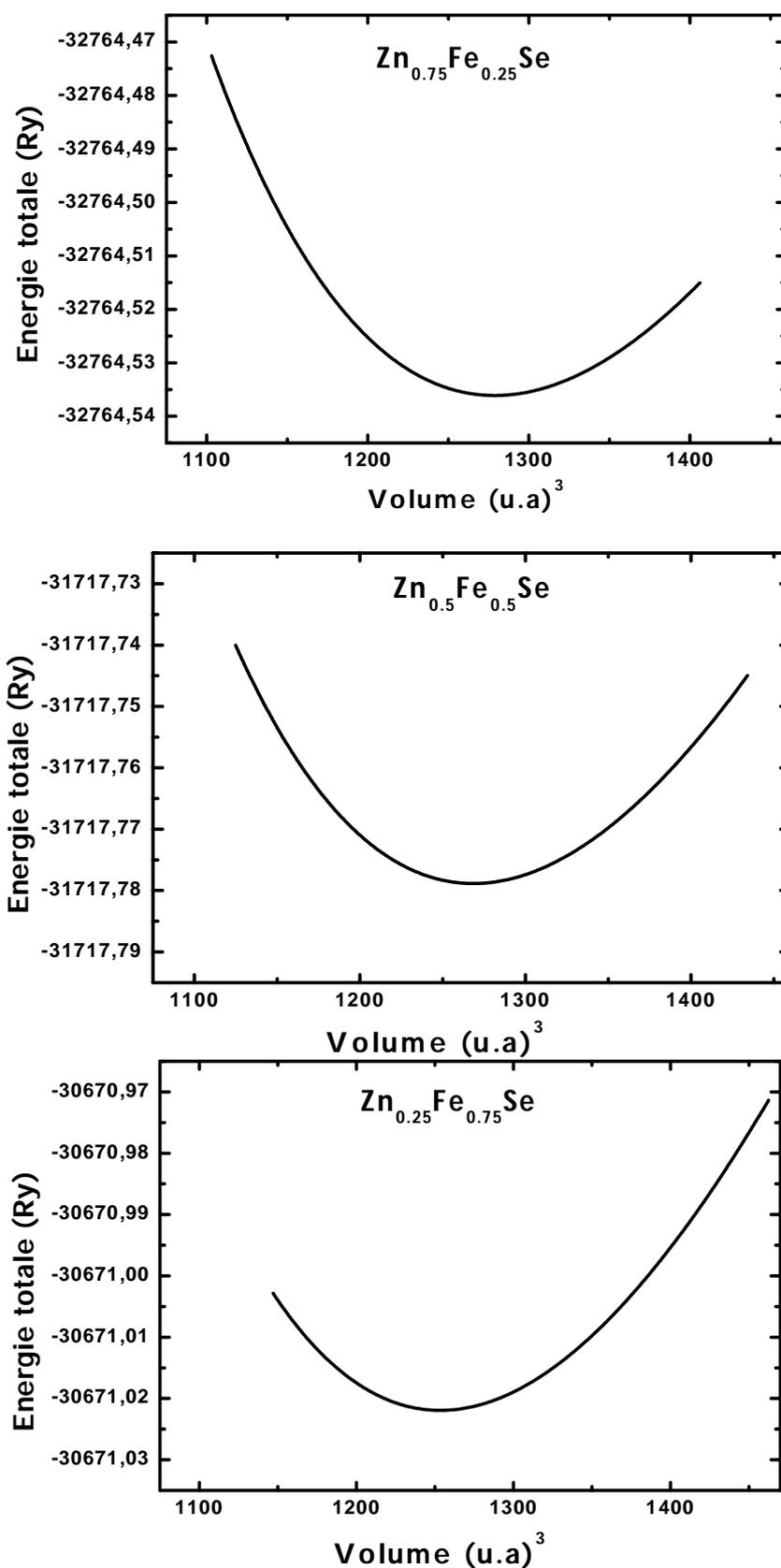
L'effet du dopage Co, Fe et Mn diminue ou augmente la constante de réseau car les paramètres de réseau sont contrôlés par la taille relative des atomes. Pour cette augmentation ou diminution des paramètres de réseau, nos calculs sont en accord avec la loi de Vegard [43].

La constante de réseau s'avère plus grande que la valeur expérimentale de 1,5% [16], alors que le module de compressibilité est inférieur aux valeurs expérimentales rapportées de 17% [44] et 11% [24]. De plus, nos résultats sont en accord avec des prédictions théoriques [26,45].

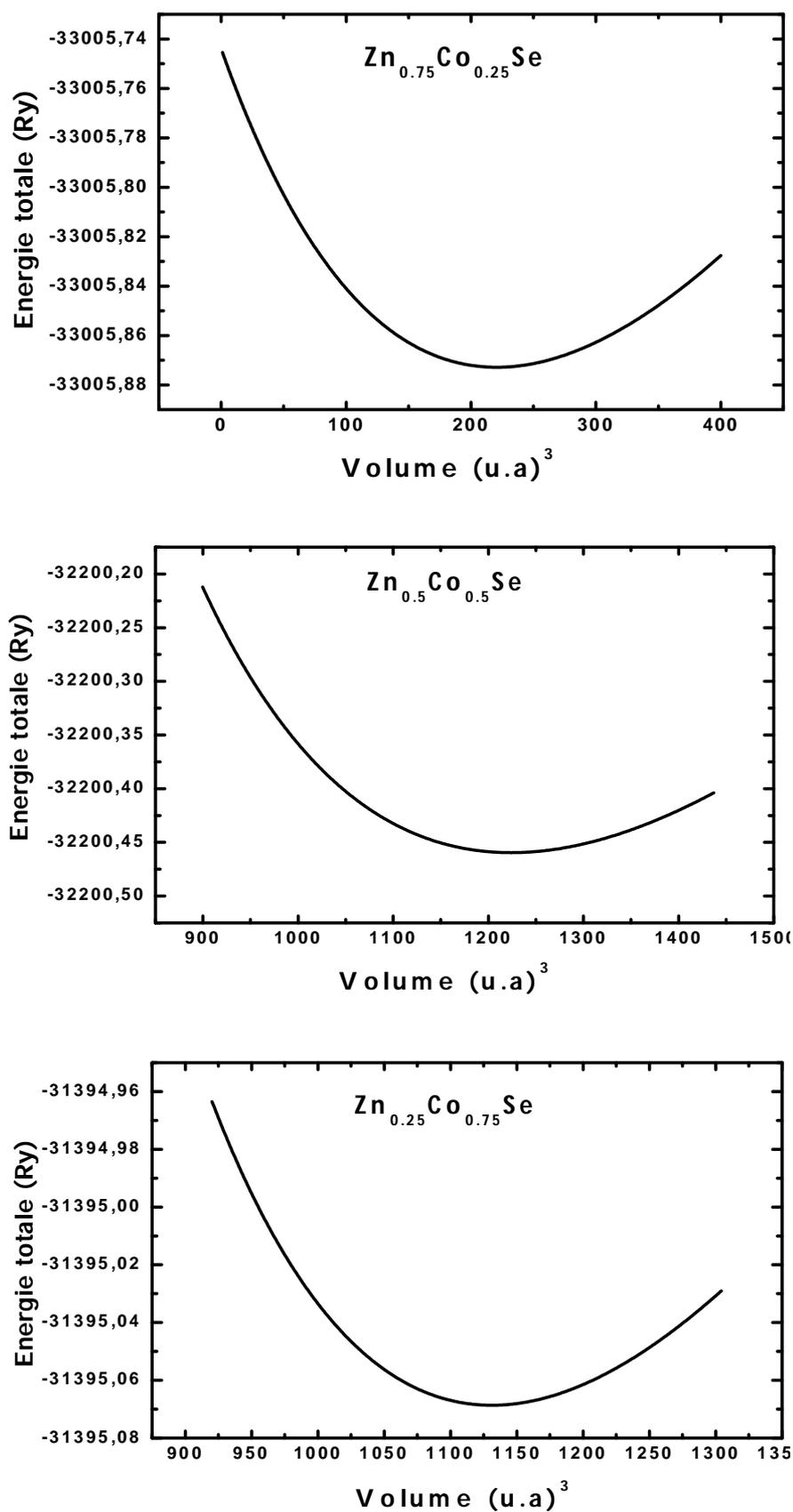
Lorsqu'on remplace l'atome Mn par l'atome Co et Fe on observe une diminution du paramètre de réseau (a) avec une augmentation de module de compressibilité B , ce qui témoigne d'une tendance du composé à devenir dur. L'explication possible de la diminution de la valeur de (a) peut être due à l'augmentation de l'interaction électrostatique entre les électrons de valence et le noyau [46,47].



Figure(III.12): Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau des composés $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75).



Figure(III.13): Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau des composés $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75).



Figure(III.14): Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau des composés $Zn_{1-x}Co_xSe$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75).

Tableau(III.3): Valeurs calculées du paramètre de réseau (a) et du module de compressibilité (B) des composés $Zn_{1-x}TM_xSe$ (TM = Mn, Co et Fe; x = 0.25, 0.50 et 0.75) avec l'approximation GGA.

composés	x	a (Å)		B (GPa)	
		Notre travail	Valeurs de vegard	Notre travail	
$Zn_{1-x}Mn_xSe$	0.25	5.78	5.70 ^g	54.78	
	0.50	5.83	5.74 ^g	53.27	
	0.75	5.88	5.78 ^g	51.45	
$Zn_{1-x}Co_xSe$	0.25	5.70	5.57 ^g	58.12	
	0.50	5.66	5.48 ^g	54.85	
	0.75	5.51	5.39 ^g	55.36	
$Zn_{1-x}Fe_xSe$	0.25	5.73	5.70 ^g	57.61	
	0.50	5.72	5.74 ^g	56.73	
	0.75	5.68	5.78 ^g	52.36	

g : Valeurs calculées par la loi de Vegard.

Pour connaître la stabilité de notre système on a également calculé son énergie de cohésion qui est définie comme étant l'énergie à fournir pour dissocier le solide en ses constituants (ions, atomes et molécules). Elle est calculée à partir de la relation suivante .

$$E_{coh} = \sum_i E_i^{atom} - E_{tot}^{bulk} \quad (III-5)$$

E_i^{atom} : est l'énergie d'un atome isolé de l'espèce i à l'état libre

E_{tot}^{bulk} : est l'énergie totale du système à l'état d'équilibre [25].

Tableau (III.4) regroupe les résultats obtenus de l'énergie de cohésion E_{coh} , il montre que l'énergie de cohésion augmente avec la variation de la concentration x de 0.25 à 0.75 pour les trois ternaires, ce qui indique que l'introduction des dopants Mn, Co et Fe dans le ZnSe renforce la cohésion des composés obtenus par l'effet des orbitales localisées 3d des atomes de transition. La comparaison avec d'autres résultats n'a pas été faite en raison de l'insuffisance des travaux publiés.

Nos résultats trouvés pour ZnSe sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [28] et inférieurs à celles des valeurs théoriques [24].

Tableau (III.4): Valeurs de l'énergie de cohésion E_{coh} des composés $\text{Zn}_{1-x}\text{TM}_x\text{Se}$
(TM = Mn, Co et Fe; $x = 0, 0.25, 0.50$ et 0.75)

		$E_{\text{coh}}(\text{eV})$	
composés	x	Notre travail	D'autres travaux
$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$	0	2.432	-2.287^{e} $2.19^{\text{exp j}}$
	0.25	5.378	
	0.50	5.871	
	0.75	6.352	
$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$	0	2.432	$2.19^{\text{exp j}}$
	0.25	5.624	
	0.50	6.385	
	0.75	7.215	
$\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$	0	2.432	$2.19^{\text{exp j}}$
	0.25	5.838	
	0.50	6.776	
	0.75	7.732	

^eRef [24], ^jRef [28].

4. 4. Propriétés électroniques

Il est important de connaître les propriétés électroniques des matériaux car elles permettent l'analyse et la compréhension de la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments constituant ces matériaux et permet de préciser son caractère isolant, conducteur, semi-conducteur ou demi-métal.

Dans notre cas, les systèmes étudiés sont magnétiques par conséquent les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-up et spin-down indépendamment. Les propriétés électroniques étudiées sont: la structure de bandes et les densités d'états.

4. 4.1. Structures de bandes d'énergie

Pour explorer la structure de bandes électroniques d'un tel matériau on doit d'abord effectuer un calcul d'énergie à un point (single-point énergie calculation) afin de déterminer la densité self-consistante de l'état fondamental. Ceci fixe la forme de l'Hamiltonien de Kohn-Sham, qui est résolu pour donner les valeurs propres

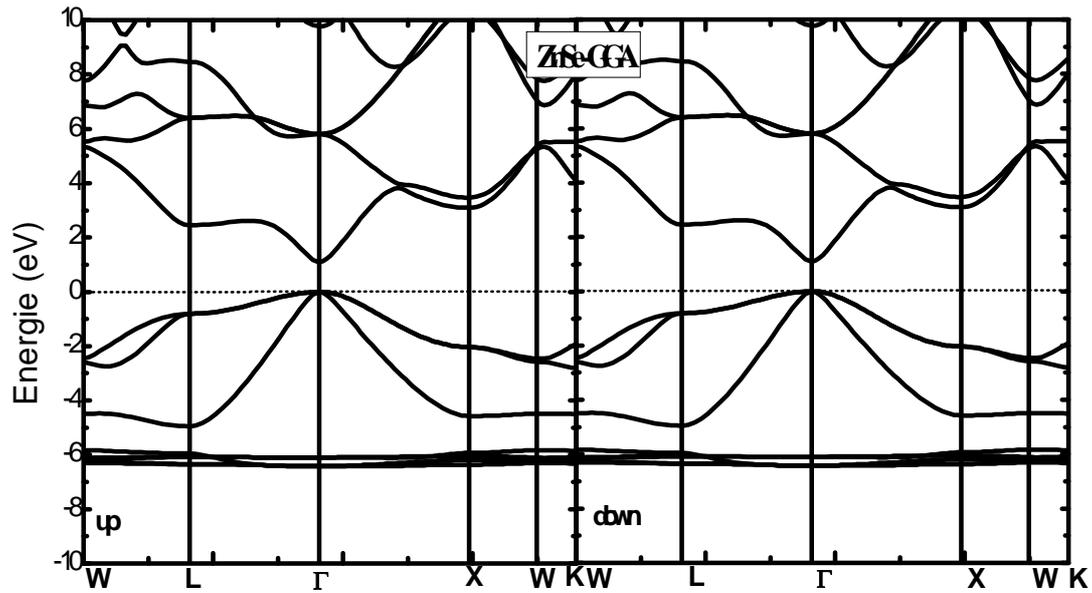
correspondantes. Ces valeurs propres sont calculées en considérant un nombre élevé de points-k suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin et les résultats obtenus peuvent être ainsi utilisés pour générer les diagrammes de structure de bandes d'énergie et de densité d'états électroniques.

Les résultats montrent que pour le composé ZnSe à $x = 0$ dans la phase magnétique Figure(III.15) possède un gap énergétique direct dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$ de haute symétrie dans la première zone de Brillouin qui indiquait un semi-conducteur.

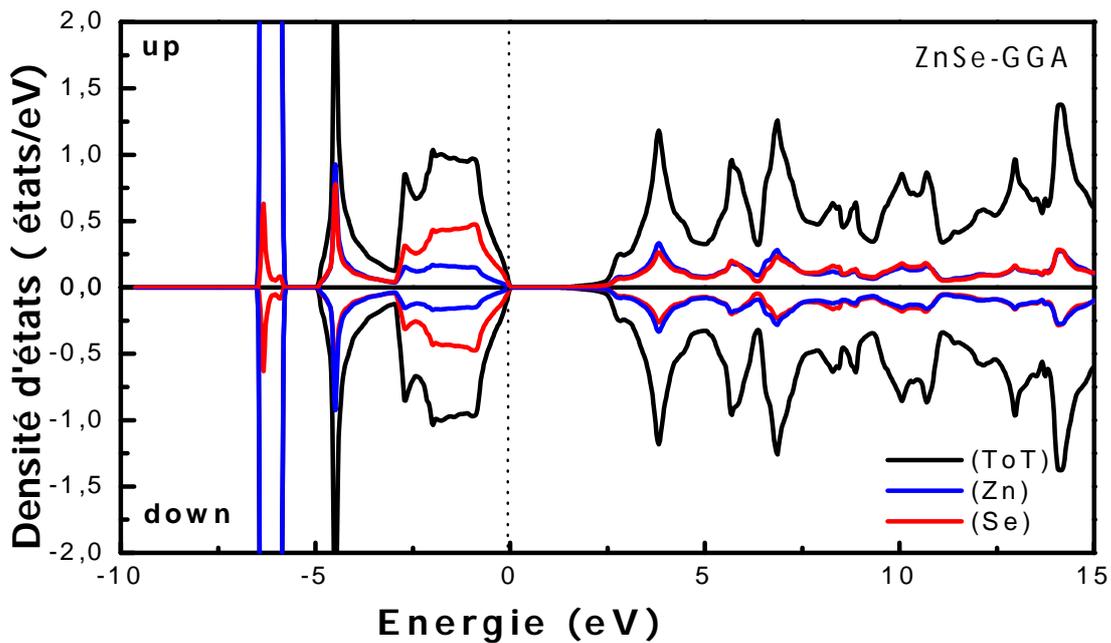
La courbe de DOS total Figure (III.16) relatives aux électrons à spin-up et aux électrons à spin-down sont symétriques et par conséquent il ne peut y avoir de polarisation de spin résultant.

Pour calculer la structure de bandes d'énergie électroniques polarisées en spin des composées $Zn_{1-x}TM_xSe$ (TM= Mn, Co et Fe à $x= 0.25, 0.5$ et 0.75) nous avons utilisé les trois approximations: la GGA, la EV-GGA et la mBJ-GGA implémentées dans le code Wien2k. L'introduction de l'impureté conduit à une introduction des électrons de l'état d autour du niveau de Fermi, ce qui mène à un changement des propriétés électroniques du matériau semi-conducteur hôte ZnSe.

Les bandes d'énergie polarisées en spin calculées pour les composés $Zn_{1-x}Mn_xSe$ en utilisant les constantes de réseau prédites à l'équilibre sont illustrées sur les Figures (III.17, III.18 et III.19) et celles correspondant aux composés $Zn_{1-x}Co_xSe$ et $Zn_{1-x}Fe_xSe$ sont présentées sur les Figure (III.20, III.21 et III.22) et Figure (III.23, III.24, III.25) respectivement. Ces figures montrent clairement pour tous les composés étudiés, l'existence d'un échange de splitting entre les états majoritaires de spin (spin up) et les états minoritaires de spin (spin down) à travers le niveau de Fermi. Cela signifie que l'introduction des atomes Mn, Co et Fe des métaux de transition dans le semi-conducteur hôte ZnSe peut conduire à un ordre magnétique dans les différents composés.



Figure(III.15): Structure de bandes d'énergie polarisée en spin du composé ZnSe.



Figure(III.16): Densités d'états (Up et Dn) calculées pour le composé ZnSe.

Dans un semi-conducteur non magnétique la bande de valence dérive "simplement" des fonctions d'onde des cations et des anions comme nous l'avons vu pour le cas de ZnSe pur et les courbes de bandes et la densité d'états à spin (up-down) sont symétriques. Pour les DMS (diluted magnetic semiconductor) l'introduction d'une impureté magnétique donne naissance à des interactions magnétiques ce qui

modifie la structure de bande et la densité d'états de semi-conducteur. Pour les systèmes magnétiques, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-up et spin-down séparément.

Les Figures (III.17, III.18 et III.19) sont présentées les structures de bandes d'énergie de composé $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75).

Le calcul des structures de bandes a été réalisé par la méthode FP-LAPW. L'intégration de la zone de Brillouin est effectuée avec $12 \times 12 \times 12$ K points et en utilisant l'approximation GGA, EV-GGA et mBJ-GGA selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. À partir des courbes on distingue deux cas: Cas des spins majoritaires (Up) et cas des spins minoritaires (Down). Dans le cas des spins majoritaires, les courbes obtenues sont semblables avec toutes les approximations citées précédemment, on observe dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$ un pseudo gap car en effet, il est difficile d'affirmer l'absence d'états au sommet de la bande de valence. La bande d'énergie dans la bande de valence coupe légèrement le niveau de Fermi pour le spin majoritaire indiquant son caractère presque métallique.

Dans le cas des spins minoritaires nous notons un gap direct dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$ car cette fois-ci il est bien clair qu'il n'existe pas d'états électroniques au niveau de Fermi. Ce résultat indique son caractère semi-conducteur de nos composés. Donc on peut dire que le composé à $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 est un composé semi-conducteur ferromagnétique.

Les structures de bandes calculées par l'approximation EV-GGA et mBJ-GGA Figure(III.18 et III.19) montre un décalage des bandes de valence vers le bas avec un décalage vers le haut des bandes de conduction qui crée un gap énergétique direct entre le minimum de la bande de conduction (E_c) située au point Γ de la première zone de Brillouin avec le maximum de la bande valence (E_v) située au point Γ à spins minoritaires.

Les valeurs calculées des gaps énergétiques $Eg^{\Gamma-\Gamma}$ de spin de nos structures simulées $Zn_{1-x}Mn_xSe$ sont également reportées dans le Tableau(III.5). On constate à partir des résultats du Tableau que le gap des spins des composés $Zn_{1-x}Mn_xSe$ augmente en augmentant la concentration x de Mn avec toutes les approximations. Les valeurs des gaps énergétiques calculées sont sous-estimées par l'approximation GGA par rapport à celles trouvées dans l'approximation EV-GGA et mBJ-GGA cette dernière peut mieux traiter les orbitals « d » et « f » ainsi que la possibilité de son application à de très grands systèmes.

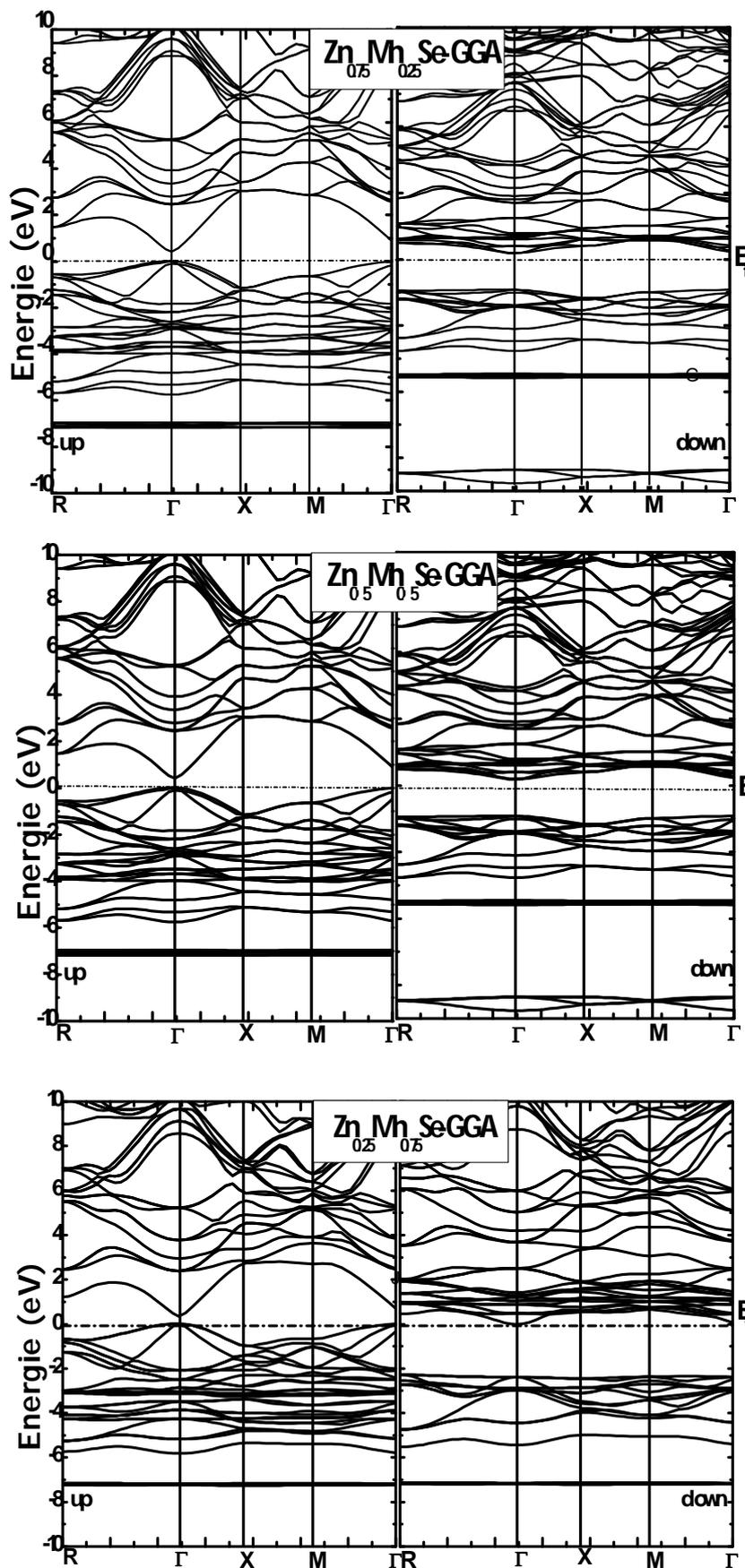
Tableau (III .5): Valeurs calculées des gaps d'énergie $E_g^{\Gamma-\Gamma}$ des composés $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75) respectivement.

		E_g (ev) $\Gamma-\Gamma$		
		Notre travail		
Alliages	X	GGA	EV-GGA	mBJ-GGA
	0.25	1.98	2.52	3.11
$Zn_{1-x}Mn_xSe$	0.5	2.18	2.55	3.13
	0.75	2.37	2.74	3.34

Nous avons calculé la structure de bandes pour le composé $Zn_{1-x}Co_xSe$ ($x= 0.25, 0.50$ et 0.75) en utilisant les approximations GGA, EV-GGA et mBJ-GGA selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin pour le terme exchange-corrélation, Figures (III.20, III.21, III.22).

La Figure (III.22) montre que les composés $Zn_{0.75}Co_{0.25}Se$, $Zn_{0.5}Co_{0.5}Se$ à l'approximation mBJ-GGA sont des semi-conducteur ferromagnétiques.

Dans le cas des spins majoritaires les courbes obtenues sont semblables on observe dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$ un pseudo gap indiquant son caractère presque métallique et à spins minoritaires un gap énergétique direct dans la direction $M \rightarrow M$ et un gap indirect entre le minimum de la bande de conduction (E_c) située au point M de la première zone de Brillouin avec le maximum de la bande de valence (E_v) située au point Γ . Par contre les bandes d'énergie du composé $Zn_{0.25}Co_{0.75}Se$ coupent le niveau de Fermi dans les deux cas des spins majoritaires dans les deux approximations GGA et EV-GGA, ils montrent une absence du gap énergétique dans les deux cas de spin indiquant un caractère presque demi métallique .tandis que le $CoSe$ ($x=1$) calculée indiquant son caractère métallique



Figure(III.17): Structures de bandes d'énergie (Up et Dn) polarisées en spin du composé $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) à l'approximation GGA.

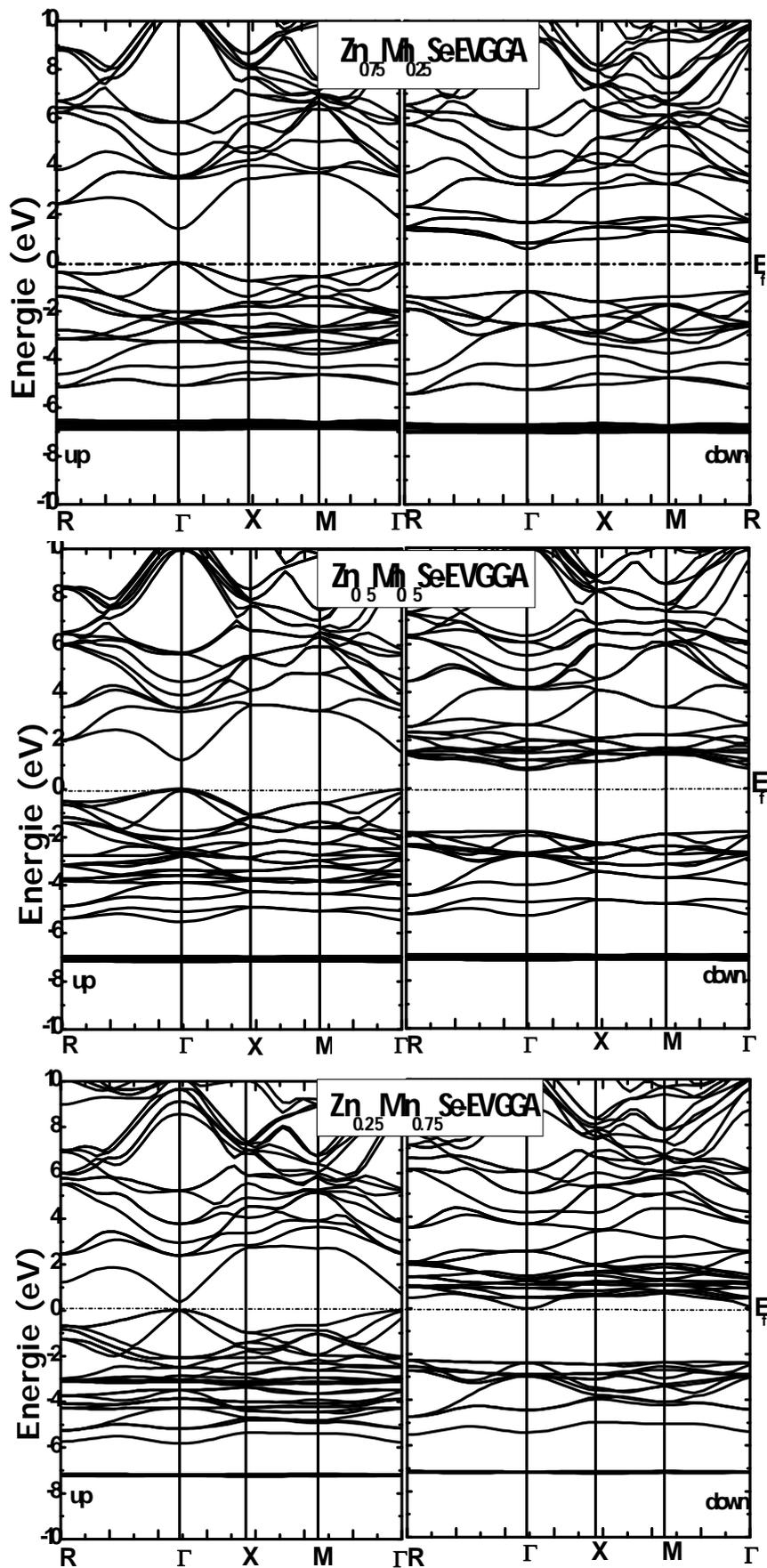


Figure (III.18) : Structures de bandes d'énergie (Up et Dn) polarisées en spin du composé $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) à l'approximation EV-GGA.

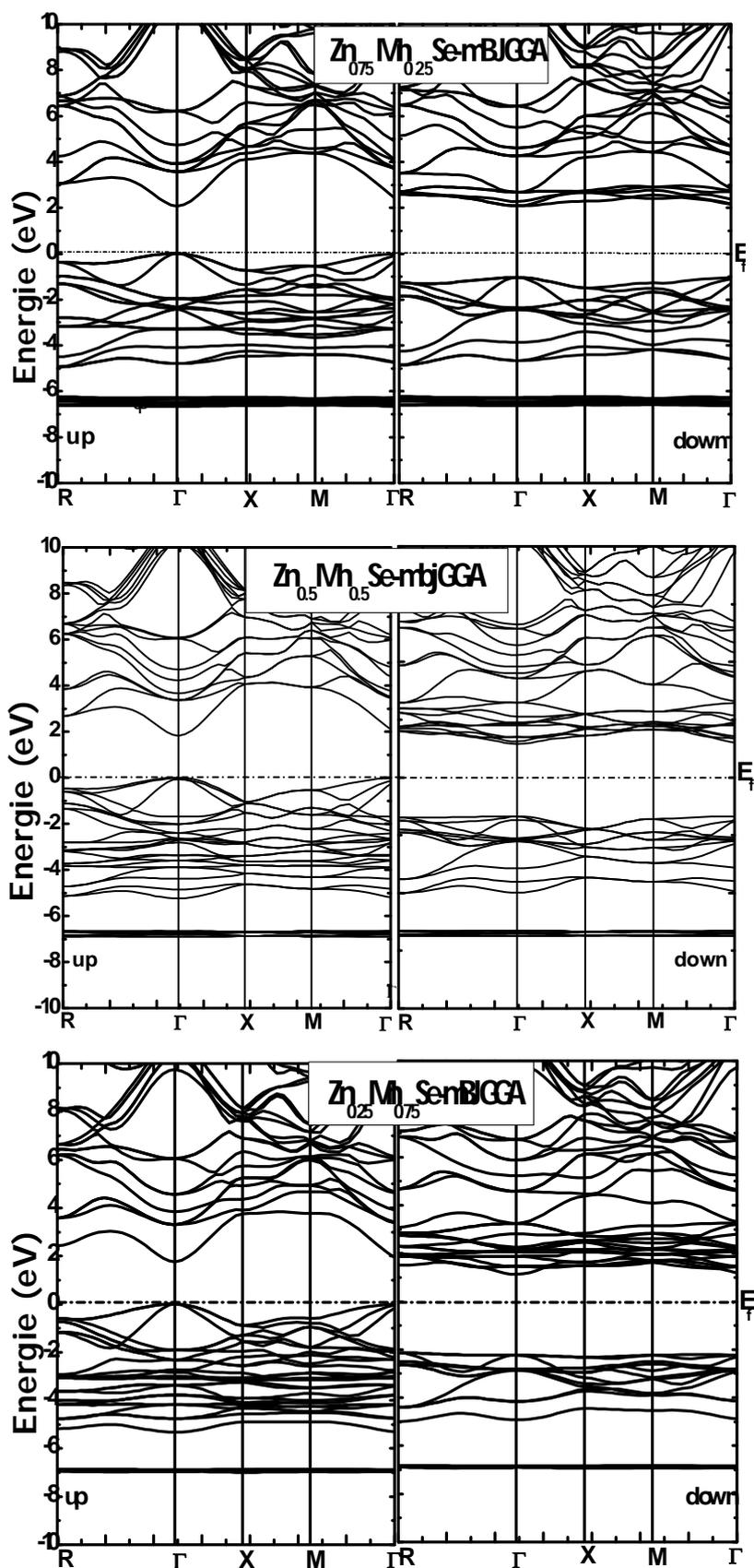


Figure (III.19): Structures de bandes d'énergie (Up et Dn) polarisées en spin du composé $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) à l'approximation mBJ-GGA.

Les valeurs des énergies des bandes interdites (gap) sont listées dans le Tableau(III.6).

On constate que nos résultats améliorés par EV-GGA et la mBJ-GGA indiquent clairement la nature de nos composées au niveau de Fermi dans la direction des spins minoritaires ($Dn\downarrow$) a présenté par un Gap de bande indirect Γ -M et un Gap de bande directe Γ - Γ , tandis que pour la partie des spins majoritaires ($Up\uparrow$) de la structure de bande électronique est présenté par un pseudo gap donc la nature est presque métallique. Cette différence de nature entre les deux directions des spins nous donne la demi-métallicité et la semi conductivité de ces composés.

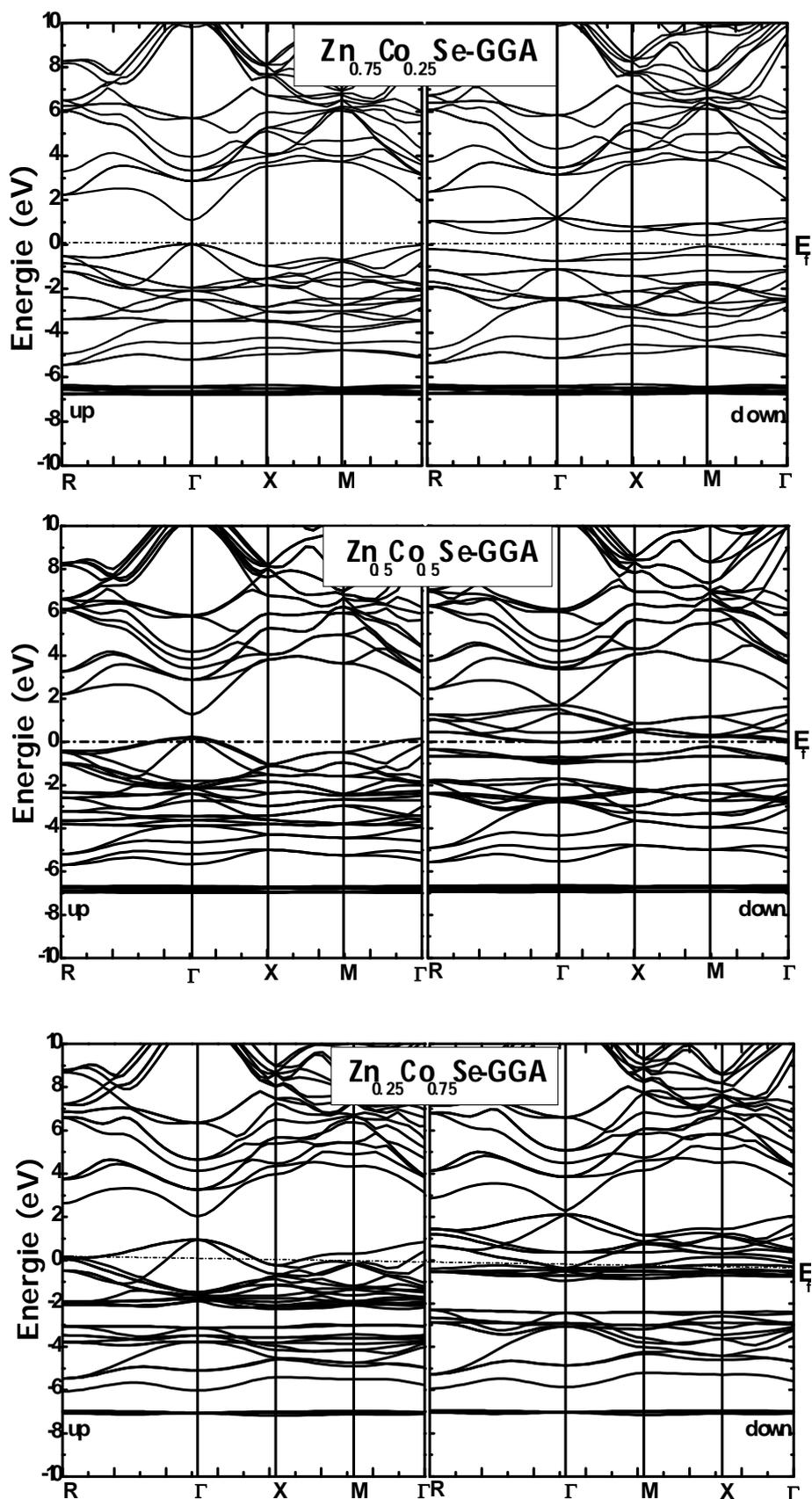
L'approximation EV-GGA et mBJ-GGA améliore de façon significative la valeur de la largeur de bande interdite mais la GGA reste toujours sous-estimée la valeur de gap par rapport à la valeur EV-GGA et mBJ-GGA.

Tableau (III.6) : Valeurs calculées des gaps d'énergie (down) $E_g^{\Gamma-\Gamma}$ (eV) et $E_g^{\Gamma-M}$ (ev) des composés $Zn_{1-x}Co_xSe$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) respectivement.

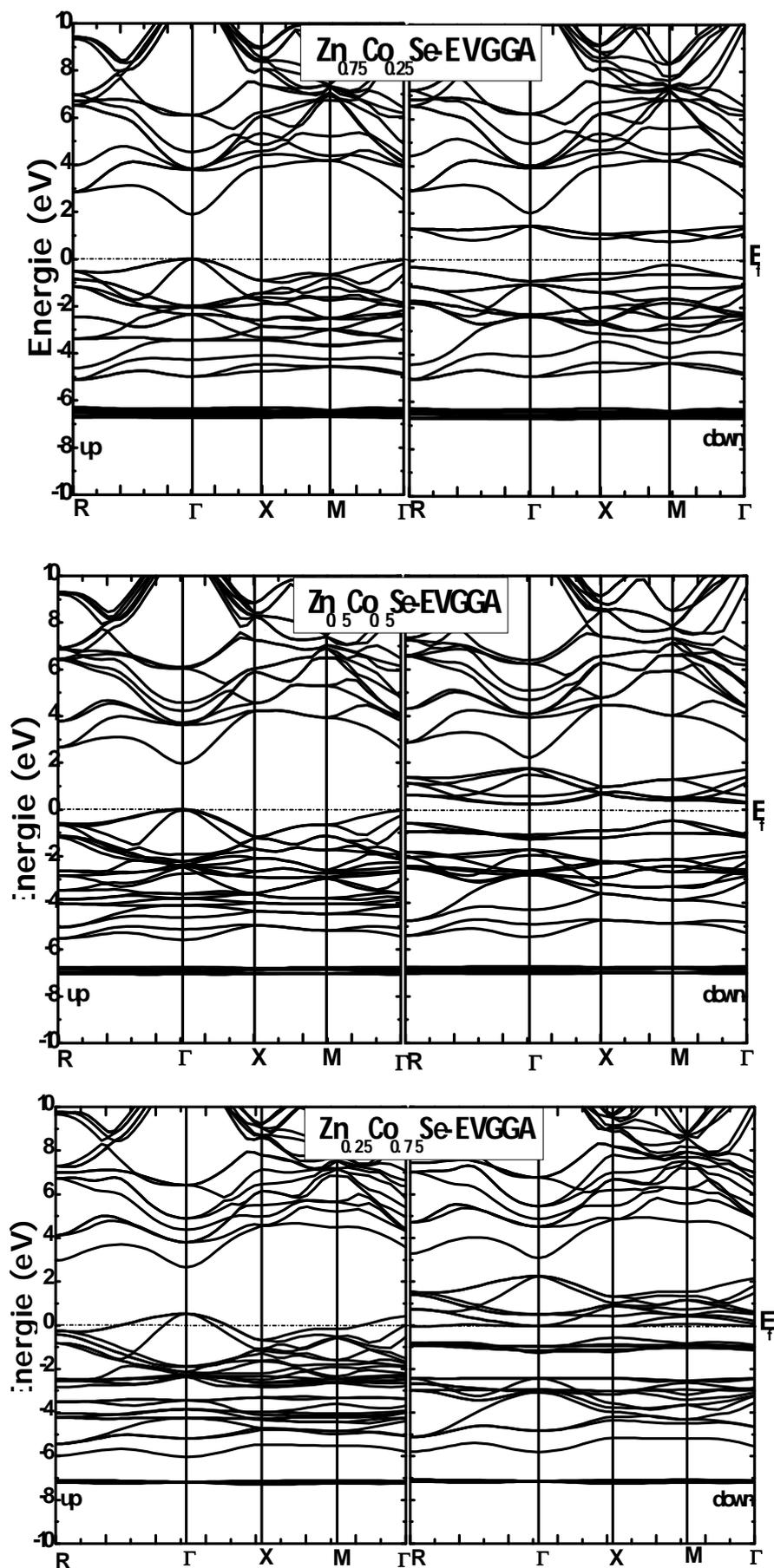
Alliages	X	E _g (ev) Γ - Γ		E _g (ev) M- M			E _g (ev) Γ -M		
		Notre travail							
		GGA	mBJ- GGA	EV-GGA	GGA	mBJ-GGA	EV-GGA		
$Zn_{1-x}Co_xSe$	0.25	****	2.397	1.032	0.540		
	0.5	0.222	****	****	2.106	0.714		
	0.75	****	2.196		

Les étoiles (****) : l'existence d'un gap dans une autre direction $E_g^{\Gamma-M}$ (ev) , E_g^{M-M} (ev) ou $E_g^{\Gamma-\Gamma}$ (ev).

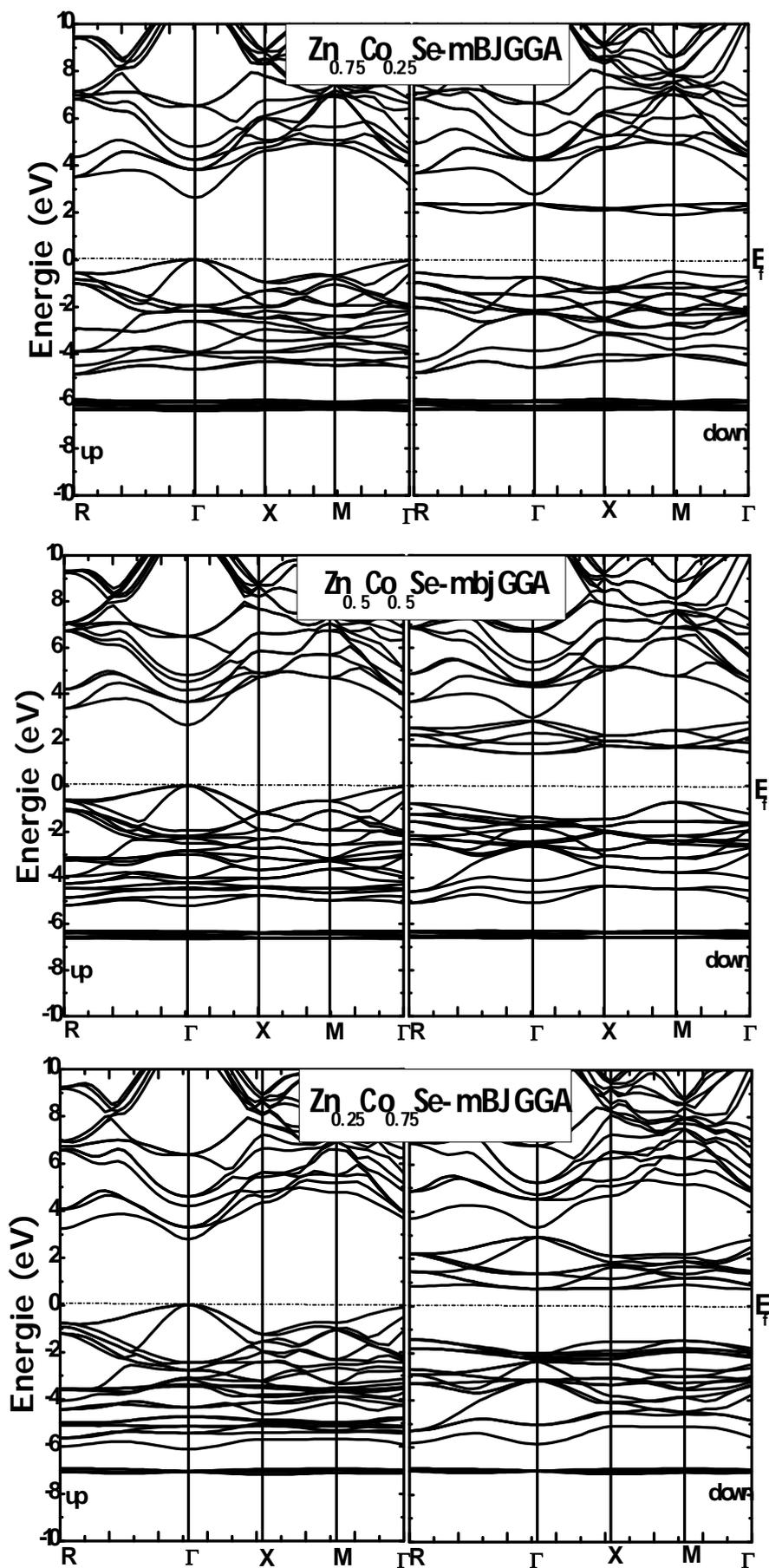
Les points (.....) : pas de gap (chapechement des bandes ou bandes situent en haut du niveau de fermi).



Figure(III.20): Structures de bandes d'énergie (Up et Dn) polarisées en spin du composé $Zn_{1-x}Co_xSe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) à l'approximation GGA.



Figure(III.21): Structures de bandes d'énergie (Up et Dn) polarisées en spin du composé $Zn_{1-x}Co_xSe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) à l'approximation EV-GGA.



Figure(III.22): Structures de bandes d'énergie (Up et Dn) polarisées en spin du composé $Zn_{1-x}Co_xSe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) à l'approximation mBJ-GGA.

Plusieurs types de matériaux sont utilisés dans le domaine de la spintronique parmi eux les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) tels que vus dans les composés $Zn_{1-x}Mn_xSe$ et $Zn_{1-x}Co_xSe$. Un autre type de matériaux utilisés aussi dans la spintronique est les matériaux demi-métalliques.

L'étude des structures de bandes suivant les directions de hautes symétries du réseau cristallin est très importante afin de mieux comprendre le phénomène de la demi-métallicité de nos composés $Zn_{1-x}Fe_xSe$. Pour cela nous avons utilisé les trois approximations GGA, EV-GGA et mBJ-GGA qui sont représentées dans les Figures (III.23, III.24, III.25).

Les structures de bandes des composés $Zn_{1-x}Fe_xSe$ sont tracées sur la Figure (III.25) elles sont calculées par l'approximation mBJ-GGA. Les résultats obtenus montrent que les structures de bandes pour l'orientation up du spin présentent un caractère semi-conducteur et les structures de bandes pour l'orientation down du spin présentent un caractère métallique (à $x= 0.25$ et 0.75) et l'invers à $x=0.5$. De ces importants résultats, on peut classer les composés $Zn_{1-x}Fe_xSe$ comme des demi-métaux à tous les concentrations.

Un comportement demi-métallique HM (HM: Half Metallic) est prédit pour le composé $Zn_{1-x}Fe_xSe$ à $x= 0.25$ avec GGA et à $x=0.25, 0.5$ avec l'approximation EV-GGA, Par contre pour le composé $Zn_{0.25}Fe_{0.75}Se$ à l'approximation GGA et EV-GGA les bandes d'énergie coupent le niveau de Fermi pour le spin majoritaire et pour le spin minoritaire, indiquant son caractère presque demi-métallique. Par contre dans les deux approximations GGA, EV-GGA le composé FeSe ($x=1$) est un métal.

Il est évident que pour tous les cas, il s'agit d'un grand échange du splitting de spin entre les états majoritaires de spin (spin up) et minoritaires de spin (spin down) à travers le niveau de Fermi, ce qui explique que l'ajout de l'atome de Fe par exemple peut ordonner le magnétisme dans le ZnSe hôte. Avec l'approximation mBJ-GGA le spin majoritaire préserve le comportement semi-conducteur, tandis que le spin minoritaire excrète le niveau de Fermi et donne des propriétés métalliques (exp: à $x= 0.25$). Nous pouvons également observer que le haut de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au niveau du point Γ de la zone de Brillouin indiquant une bande interdite directe de ces composés comme le cas pour le ZnSe pur. Les valeurs obtenues du gap (E_g) pour les spin-up et les spin-down sont listées dans le Tableau(III.7).

Le gap (E_g) est défini comme étant l'écart énergétique entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction peuvent être calculés.

On constate que lorsque x augmente la valeur du gap diminue quand on passe de $x = 0.25$ à $x = 0.50$ puis elle rebondit pour atteindre la valeur maximale à $x = 0.75$.

Tableau(III.7): Valeurs calculées des gaps d'énergie $E_g^{\Gamma-\Gamma}$ (eV) des composés

$Zn_{1-x}Fe_xSe$ à ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75)

		E_g (ev) $\Gamma-\Gamma$		
		Notre travail		
Alliages	X	GGA	EV-GGA	mBJ-GGA
	0.25	0.89	1.67	2.38
$Zn_{1-x}Fe_xSe$	0.5	0.77	1.51	2.19
	0.75	0.83	1.67	2.18

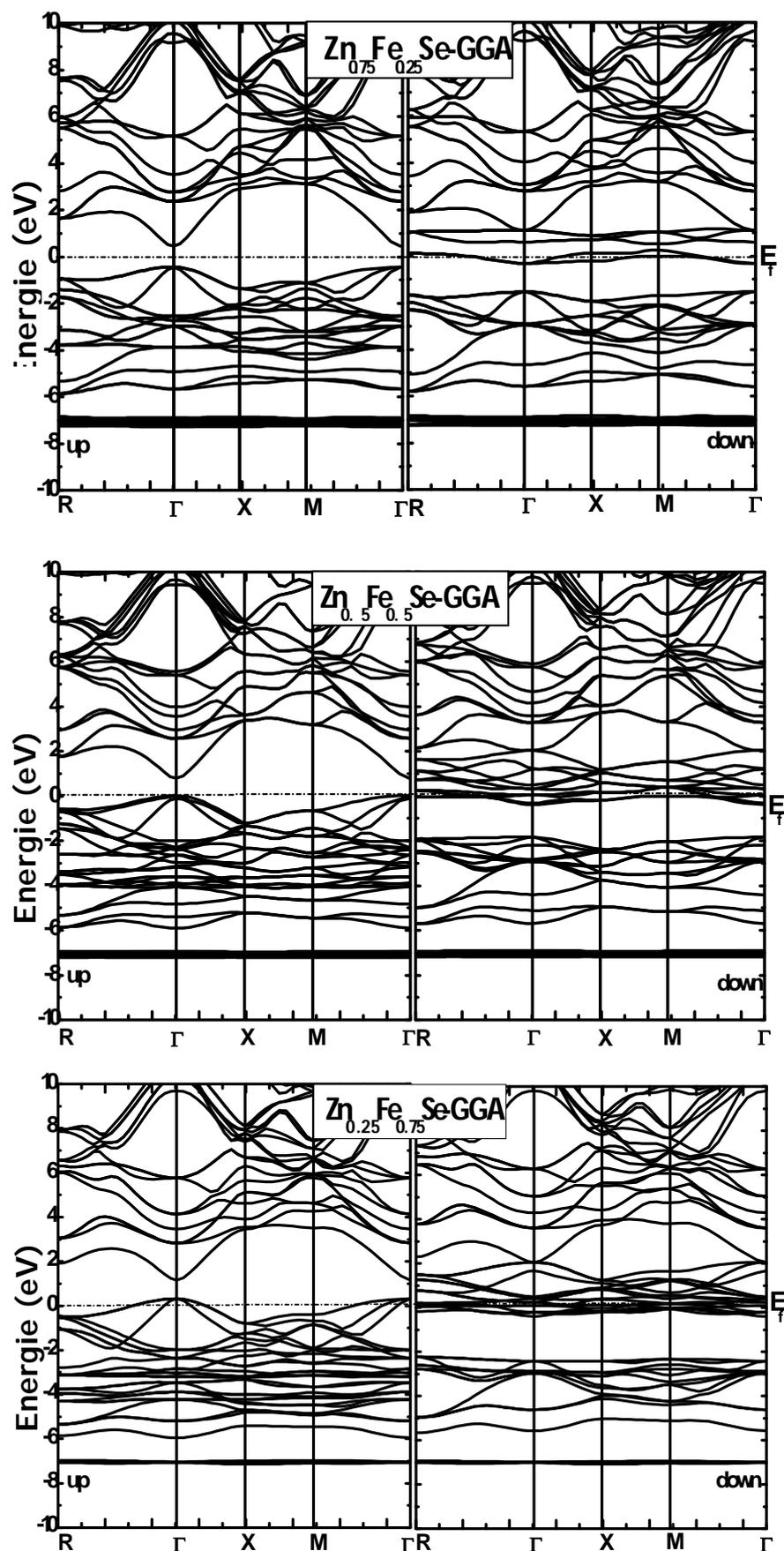


Figure (III.23) : Structures de bandes d'énergie (Up et Dn) polarisées en spin du composé $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) à l'approximation GGA.

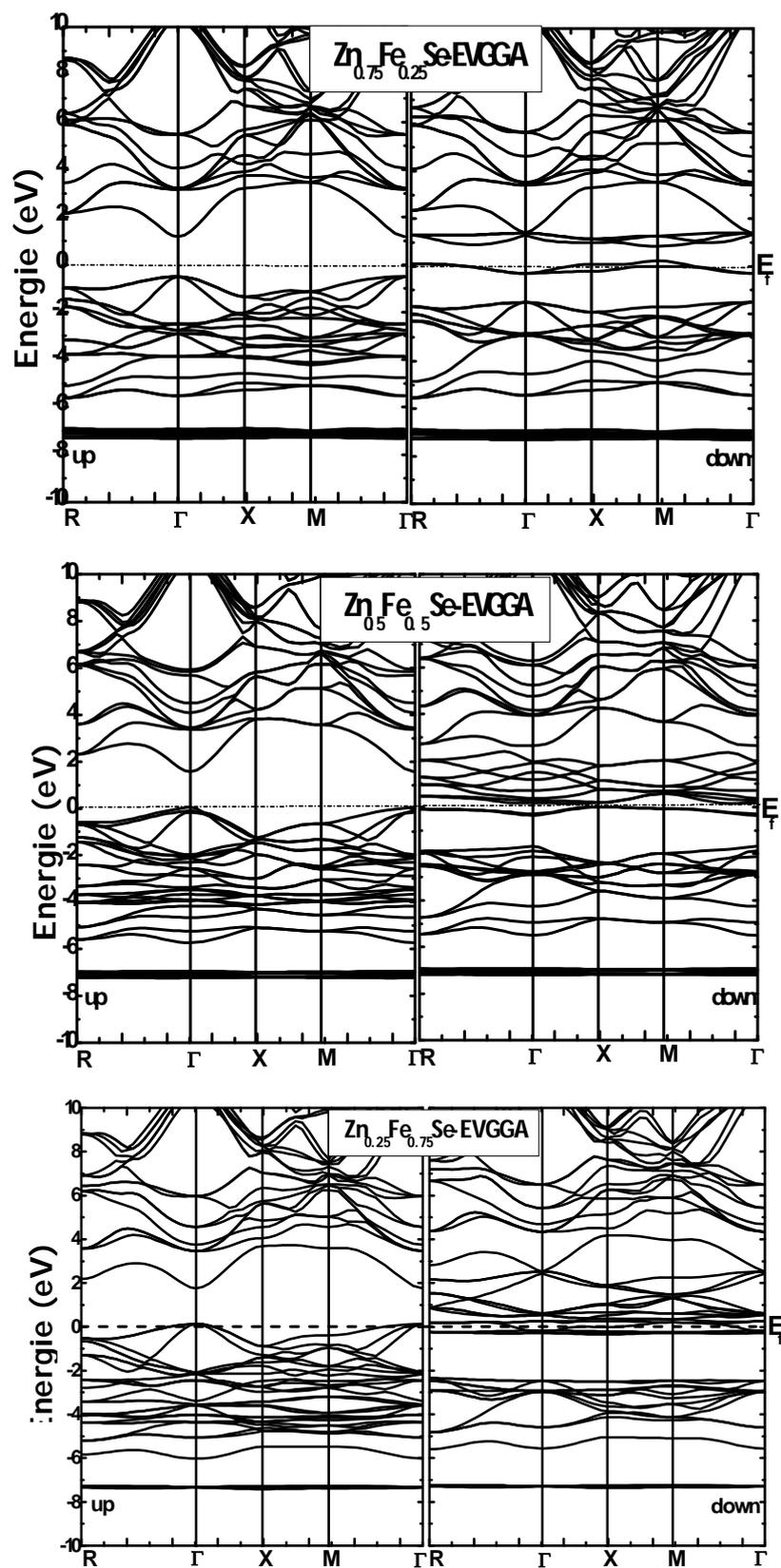
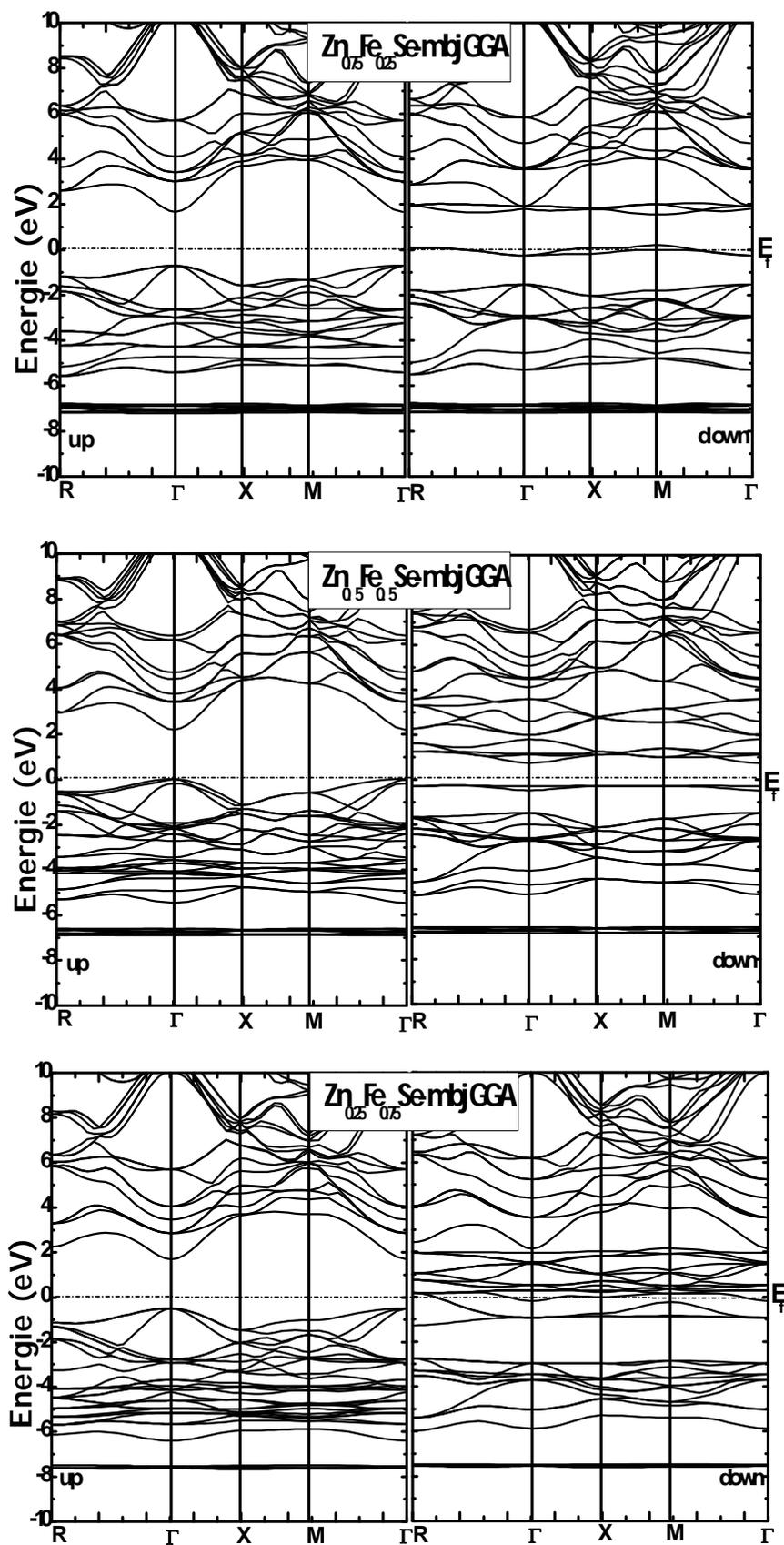


Figure (III.24): Structures de bandes d'énergie (Up et Dn) polarisées en spin du composé $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) à l'approximation EV-GGA .



Figure(III.25): Structures de bandes d'énergie (Up et Dn) polarisées en spin du composé $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) avec les approximations mBJ-GGA.

Une autre grandeur caractéristique des DMS est le gap demi-métallique (G_{HM} (eV), HM: Half Metallic). Ce paramètre est un excellent indicateur de qualité des DMS et de leurs applications dans les dispositifs spintroniques, il est défini pour une orientation donnée (spin up ou down) comme étant la valeur la plus petite choisie entre celle correspondant à l'écart entre le minimum de la bande de conduction et le niveau de Fermi et l'écart entre le maximum de la bande de valence et le niveau de Fermi.

Les valeurs calculées de G_{HM} sont énumérées dans le Tableau (III.8). On constate, à partir des résultats du tableau que le gap demi-métallique ((Half-Metallic gap, G_{HM}) calculé pour les composés $Zn_{1-x}TM_xSe$ (TM= Mn et Co) augmente avec l'augmentation de la concentration et les valeurs de G_{HM} de composés $Zn_{1-x}Fe_xSe$ sont aussi représenté dans le même tableau.

D'autant plus, les valeurs relativement élevées trouvées pour le cas de nos composés ne promettent la possibilité d'atteindre des températures élevées de Curie [13]. Le gap demi-métallique (G_{HM}) défini comme étant l'écart entre le niveau de Fermi et le minimum de la bande de conduction pour tous les alliages mais pour $Zn_{0,25}Mn_{0,75}Se$ et $Zn_{0,75}Co_{0,25}Se$ étant l'écart entre le niveau de Fermi et le maximum de la bande de valence.

Tableau(III.8): Valeurs calculées des gaps demi-métalliques G_{HM} (eV) des densités d'états $N^{\uparrow}(E_F)$ de spin majoritaire et $N^{\downarrow}(E_F)$ de spin minoritaire et de la polarisation de spin P au niveau de Fermi des composés $Zn_{1-x}Mn_xSe$, $Zn_{1-x}Co_xSe$ et $Zn_{1-x}Fe_xSe$ (à $x = 0.25, 0.50$ et 0.75).

Alliages	X	G^{HM}	$N^{\uparrow}(E_F)$	$N^{\downarrow}(E_F)$	P
			(States/eV)	(States/eV)	
Notre travail					
mBJ-GGA					
$Zn_{1-x}Mn_xSe$	0.25	1.039	0.07	0.00	<1
	0.5	1.680	0.71	0.00	<1
	0.75	2.221	2.60	0.00	<1
$Zn_{1-x}Co_xSe$	0.25	0.496	1.08	0.00	<1
	0.5	0.710	0.74	0.00	<1
	0.75	1.464	1.06	0.00	<1
$Zn_{1-x}Fe_xSe$	0.25	0.708	0.00	115.80	1
	0.5	0.296	0.37	0.00	<1
	0.75	0.503	0.00	20.59	1

4. 4.2. Les densités des états électroniques (DOS)

La densité électronique des états (*Density Of States* « *DOS* ») est l'une des propriétés électroniques les plus intéressantes dans la physique de l'état solide pour mieux comprendre la structure de la bande électronique de nos composées.

Les calculs de la densité des états électronique nous permettent aussi de déterminer la distribution générale des états en fonction de l'énergie, de connaître la nature et les états responsables des liaisons, le type d'hybridation, de déterminer le caractère prédominant pour chaque région et peuvent également déterminer la valeur de l'énergie de la bande interdite des semi-conducteurs [48].

Pour le ZnSe pur, les courbes DOS relatives aux électrons à spin-up et aux électrons à spin-down sont symétriques. Cependant, lorsqu'un atome Zn est remplacé par un atome Mn, Co et Fe les DOS des électrons à spin-up et à spin-down sont significativement modifiées au niveau de Fermi.

Pour élucider la nature de la structure de bande d'énergie des composés $Zn_{1-x}TM_xSe$ nous avons calculé les densités d'états électroniques totales (TDOS: total density of state, à $x = 0.25, 0.5$ et 0.75) et partielles (PDOS: partiel density of state) à $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 . Les résultats expliquent qualitativement les origines atomiques et orbitales de différents états de bandes. Les résultats sont illustrés dans les Figures (III.26, III.27..... III.37).

À partir des courbes des densités d'états Figure (III.26 et III 27) nous pouvons voir que la partie inférieure de la bande de valence est occupée par les états d de Zn où une petite contribution des états P de Se peut également être notée dans les deux cas de spin. Les bandes de valence des composés $Zn_{1-x}Mn_xSe$ se situent à peu près à l'intervalle d'énergie entre $(-7.04 -5.96 \text{ eV})$, $(-7.28 -6.15 \text{ eV})$ et $(-7.078 -6.61 \text{ eV})$ à $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 respectivement. Cependant, la partie intermédiaire de la bande de valence entre $-5.042, -5.248$ et -5.29 eV et le niveau de Fermi pour $Zn_{0,75}Mn_{0,25}Se$, $Zn_{0,5}Mn_{0,5}Se$ et $Zn_{0,25}Mn_{0,75}Se$ respectivement proviennent à partir des états Se- p , Zn- s et Mn- $3d$ respectivement.

On peut également voir aussi que la partie supérieure de la bande de valence du spin majoritaire est principalement proviennent des états Mn- $3d$ avec une petite contribution de Se- p et Zn- s avec peu d'états électroniques au niveau de Fermi qui conduit à un comportement presque métallique. Cependant, dans le cas du spin minoritaire la partie inférieure de la bande de conduction est dominée par les états Mn- $3d$ situés entre $(1.86, 3.29 \text{ eV})$, $(1.32, 3.4 \text{ eV})$ et $(1.21, 3.66 \text{ eV})$ à $x = 0.25, 0.50$ et 0.75 respectivement avec une petite contribution des états Se- p .

Cependant, au niveau de Fermi il n'y a pas d'états et cela confirme le comportement semi-conducteur. Par conséquent, ces composés sont considérés semi-conducteurs ferromagnétiques.

De même, les composés $Zn_{1-x}Co_xSe$ présentent un comportement semi-conducteur dans les cas spin-down et spin-up (voir Figure (III.31 et III.33)) dans l'approximation mBJ-GGA. La deuxième région proche du niveau de Fermi est dominée par l'orbitale Co-3d avec une faible contribution des états Se-p et Zn-s.

Les figures (III.34, III.36 et III.37) montrent que les courbes de densités d'états électroniques des composés $Zn_{1-x}Fe_xSe$ exhibaient un comportement demi-métallique. En effet, un comportement semi-conducteur caractérise le spin majoritaire et un comportement métallique caractérise le spin minoritaire ce qui conduit à une polarisation en spin complète ($P = 1$).

La région proche du niveau de Fermi est dominée principalement par la contribution de l'orbitale Fe-3d et une petite contribution des orbitales s, p et d des atomes de Se et Zn, cette séparation d'énergie est due à la forte interaction d'échange p-d entre les états 3d des atomes de Fe et de l'anion aux orbitales p, dite hybridation p-d. Cette hybridation est responsable de la création d'un espace demi-métal (HM) dans ces composés.

Il y a une petite différence entre les résultats calculés par la GGA et la EV-GGA cette dernière donne une légère amélioration au gap des spins minoritaires au niveau du fermi E_F , mais cette amélioration est beaucoup plus claire et avec un gap plus large à l'utilisation de l'approximation mBJ-GGA.

En outre, nous avons calculé la polarisation P de spin au niveau E_F de Fermi exprimée par l'équation (I.1).

Les résultats de la polarisation P reportés dans le Tableau (III.8) montrent que les composés $Zn_{1-x}TM_xSe$ ont une polarisation de spin magnétique égal à $P=1$ ou $P<1$. Nous avons également prédit le CoSe en tant que métal avec une polarisation de spin de 33%. On voit clairement que les résultats de la polarisation de spin confirment le type d'alliage comme demi métallique (HM) ou semi-conducteur ferromagnétique. ($P=0$ un matériau non ferromagnétique, $P<50\%$ un matériau ferromagnétique, $P=100\%$ un matériau-demi métallique ferromagnétique).

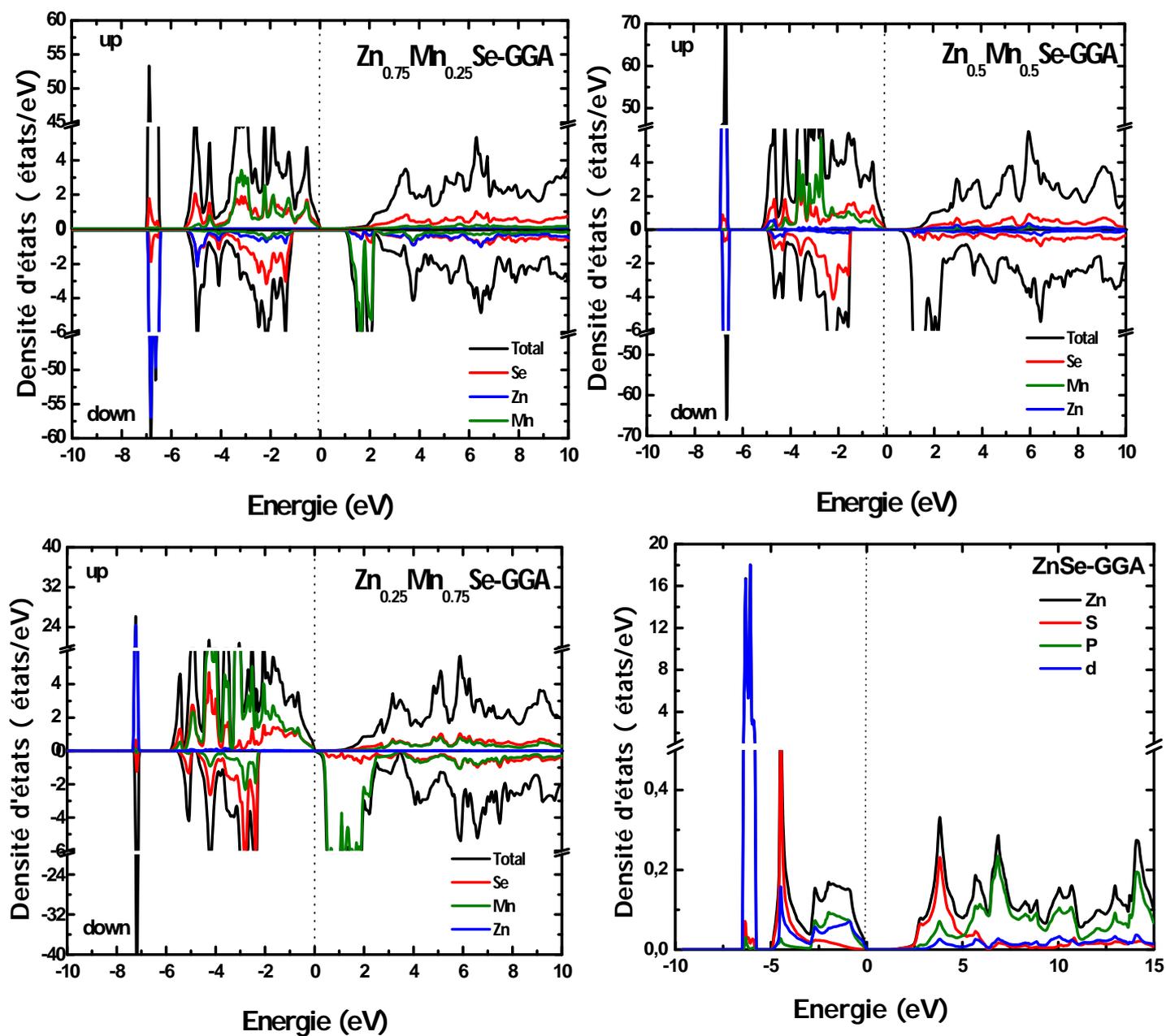
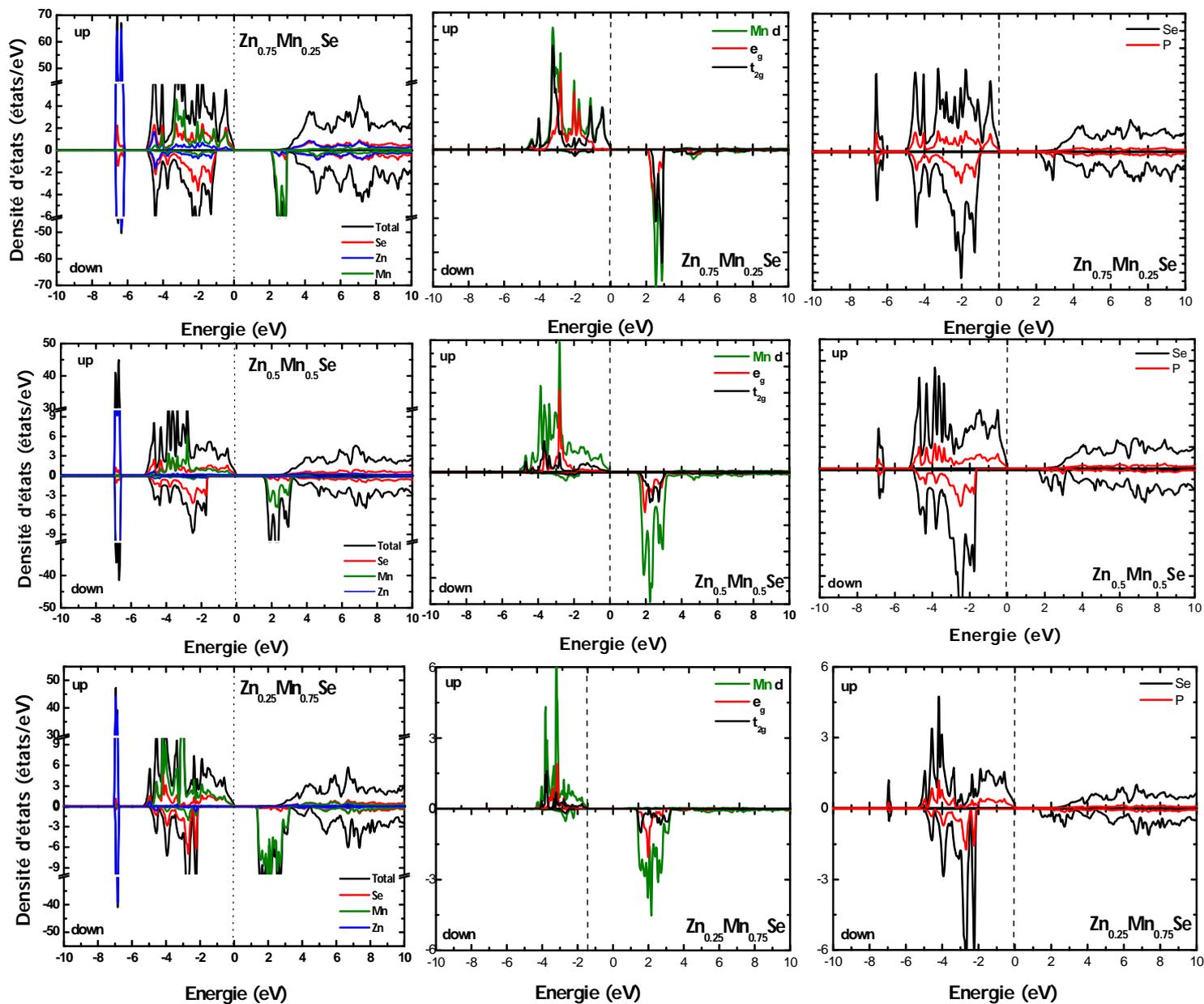
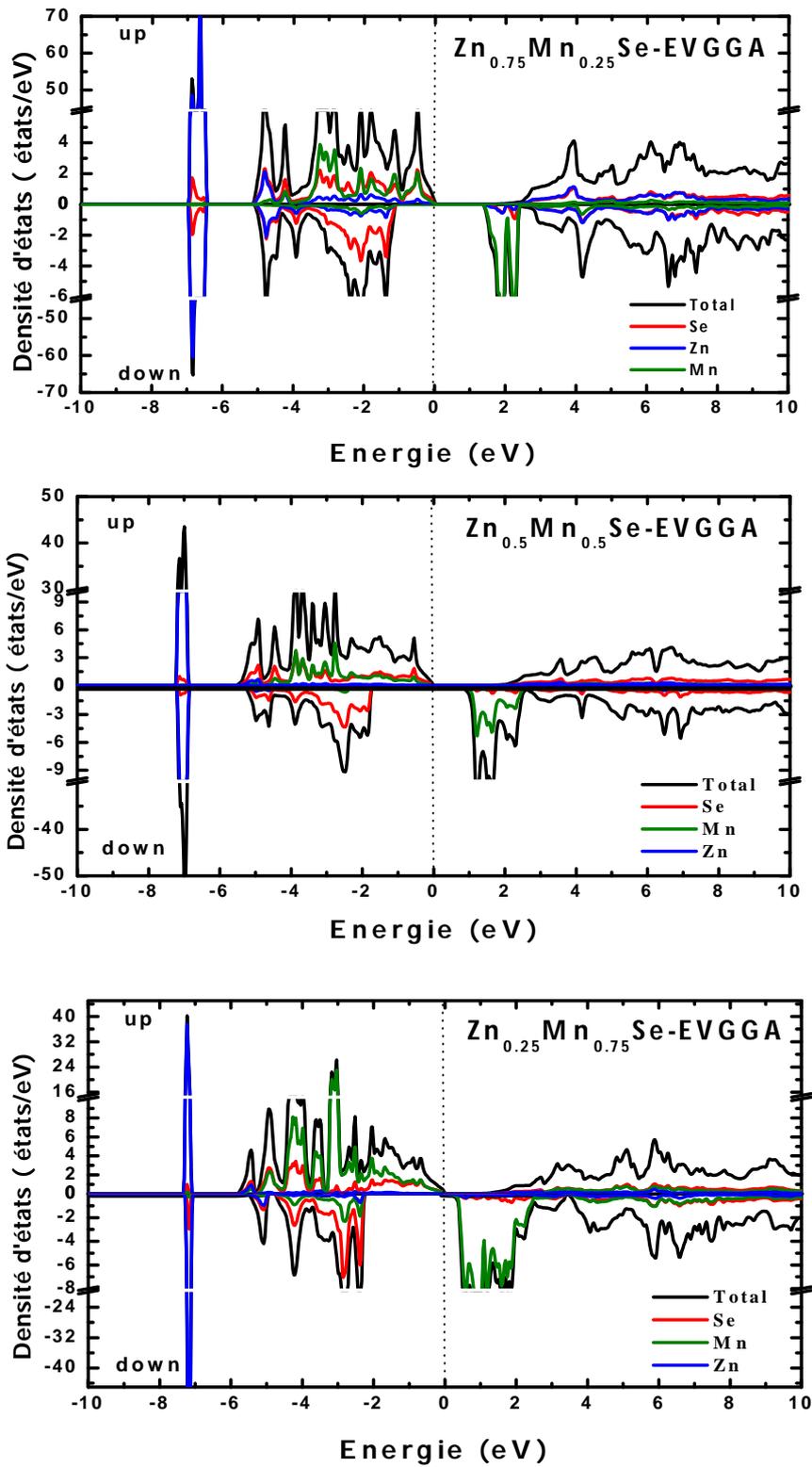


Figure (III.26): Densités d'états (Up et Dn) calculées pour les composés $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0, 0.25, 0.5$ et 0.75) avec l'approximation GGA.



Figure(III.27): Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) avec l'approximation mBJ-GGA.



Figure(III.28): Densités d'états totale dépendante de spin du composé Zn_{1-x}Mn_xSe (x=0.25, 0.5 et 0.75) avec l'approximation EV-GGA.

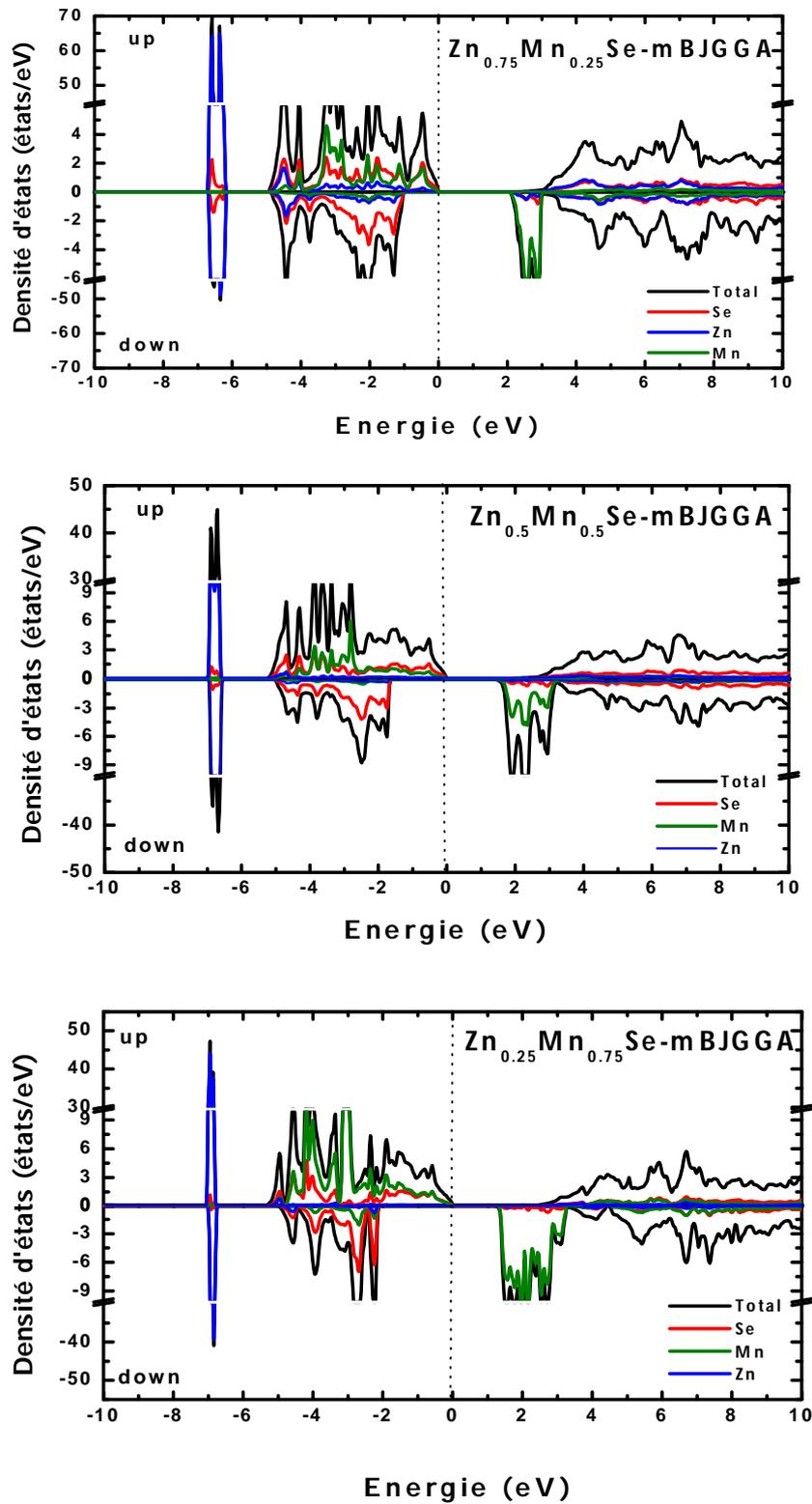
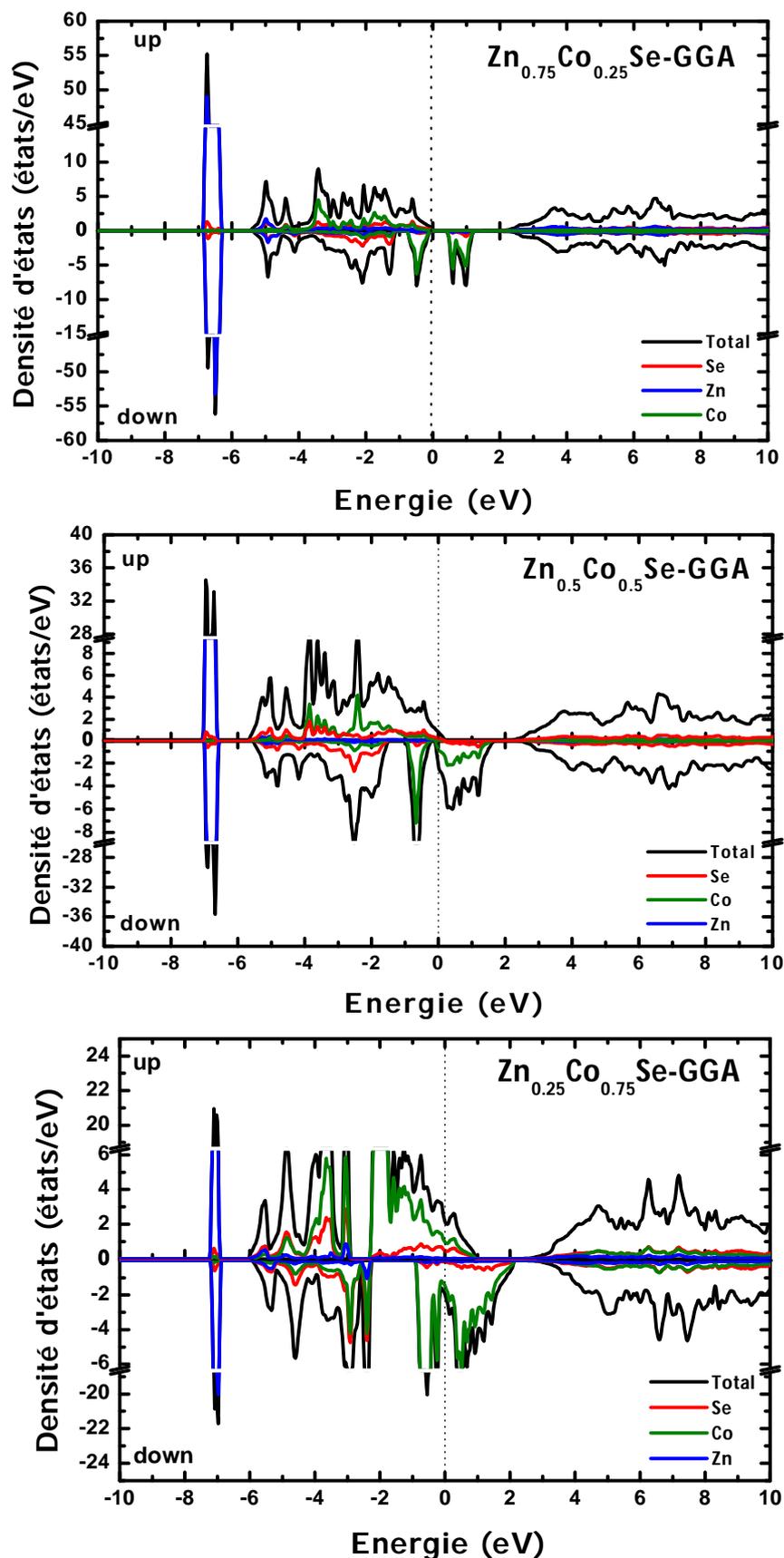
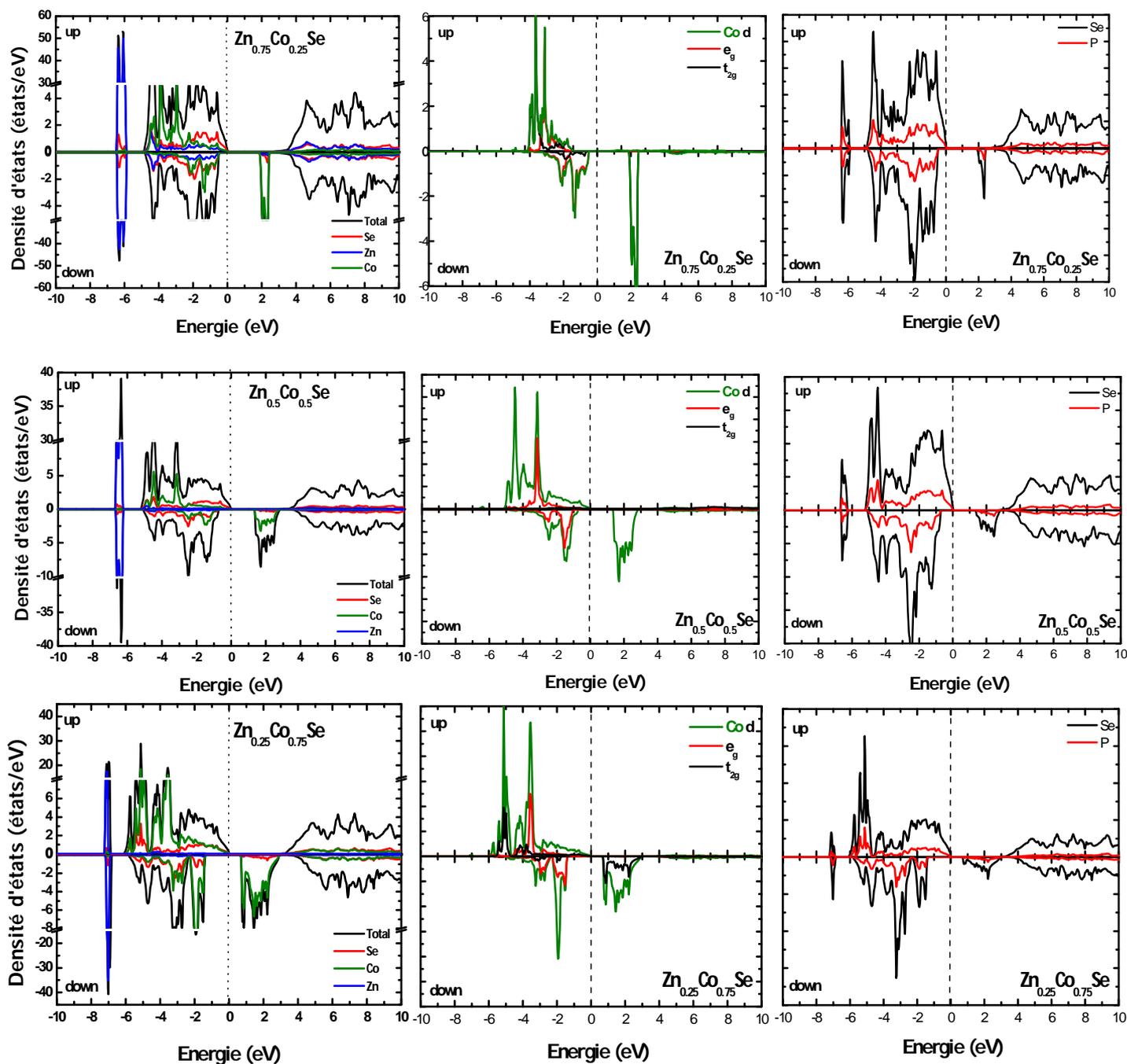


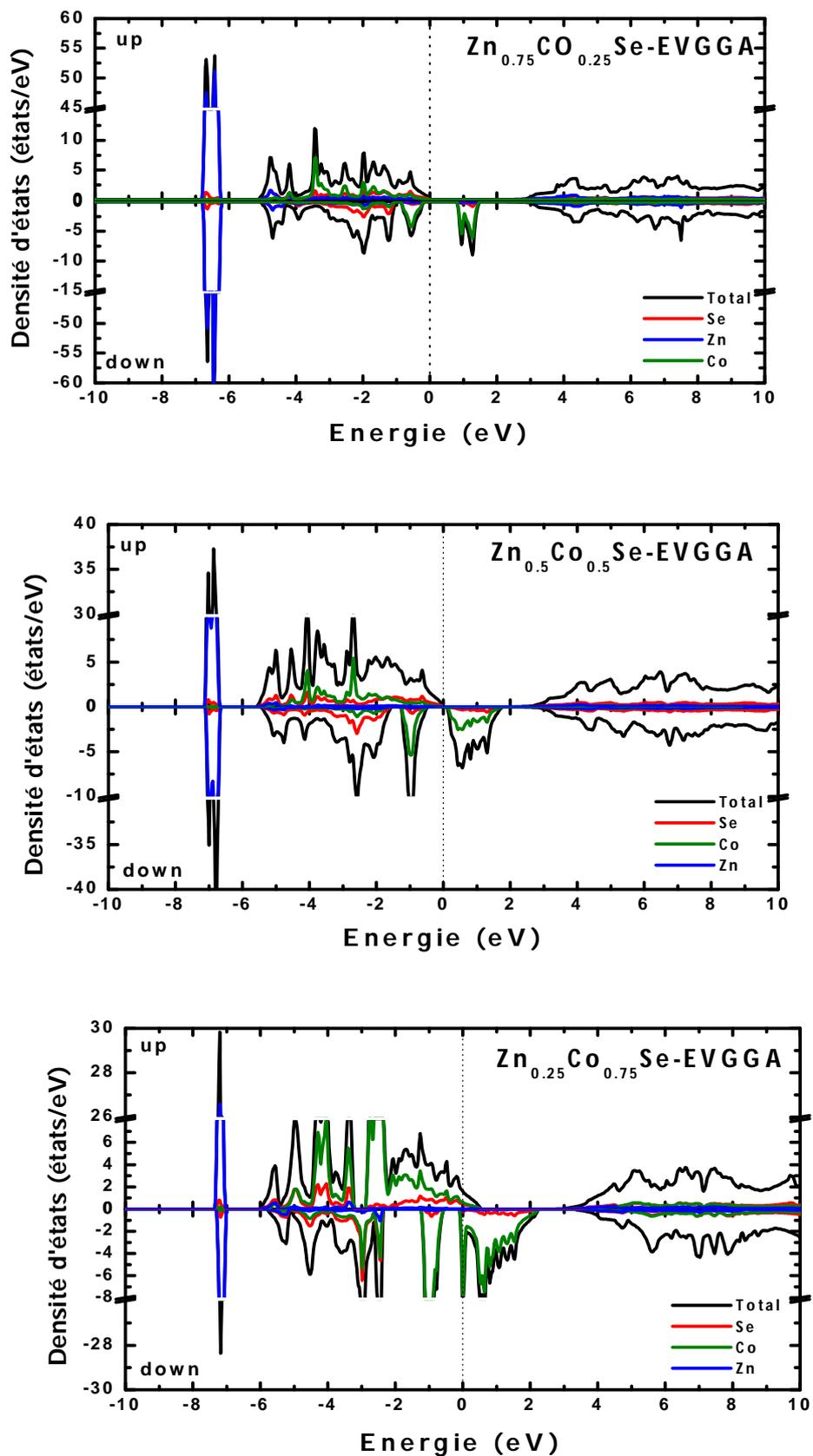
Figure (III.29) : Densités d'états totale dépendante de spin du composé $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) avec l'approximation mBJ-GGA.



Figure(III.30): Densités d'états (Up et Dn) calculées pour les composés Zn_{1-x}Co_xSe ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) avec l'approximation GGA.



Figure(III.31): Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $Zn_{1-x}Co_xSe$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) avec l'approximation mBJ-GGA.



Figure(III.32): Densités d'états totale dépendante de spin du composé Zn_{1-x}Co_xSe (x=0.25, 0.5 et 0.75) avec l'approximation EV-GGA.

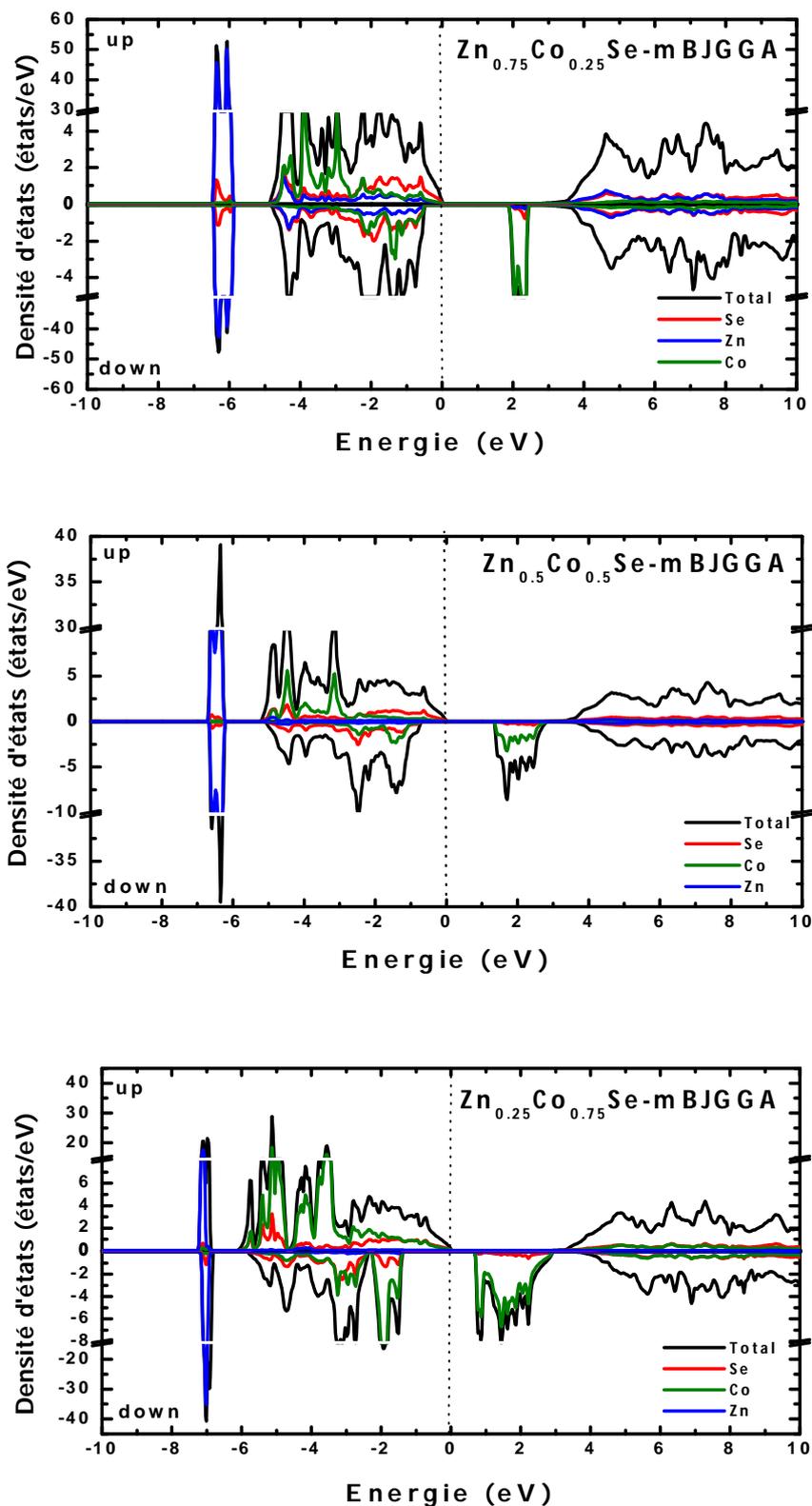


Figure (III.33): Densités d'états totale dépendante de spin du composé $Zn_{1-x}Co_xSe$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) avec l'approximation mBJ-GGA.

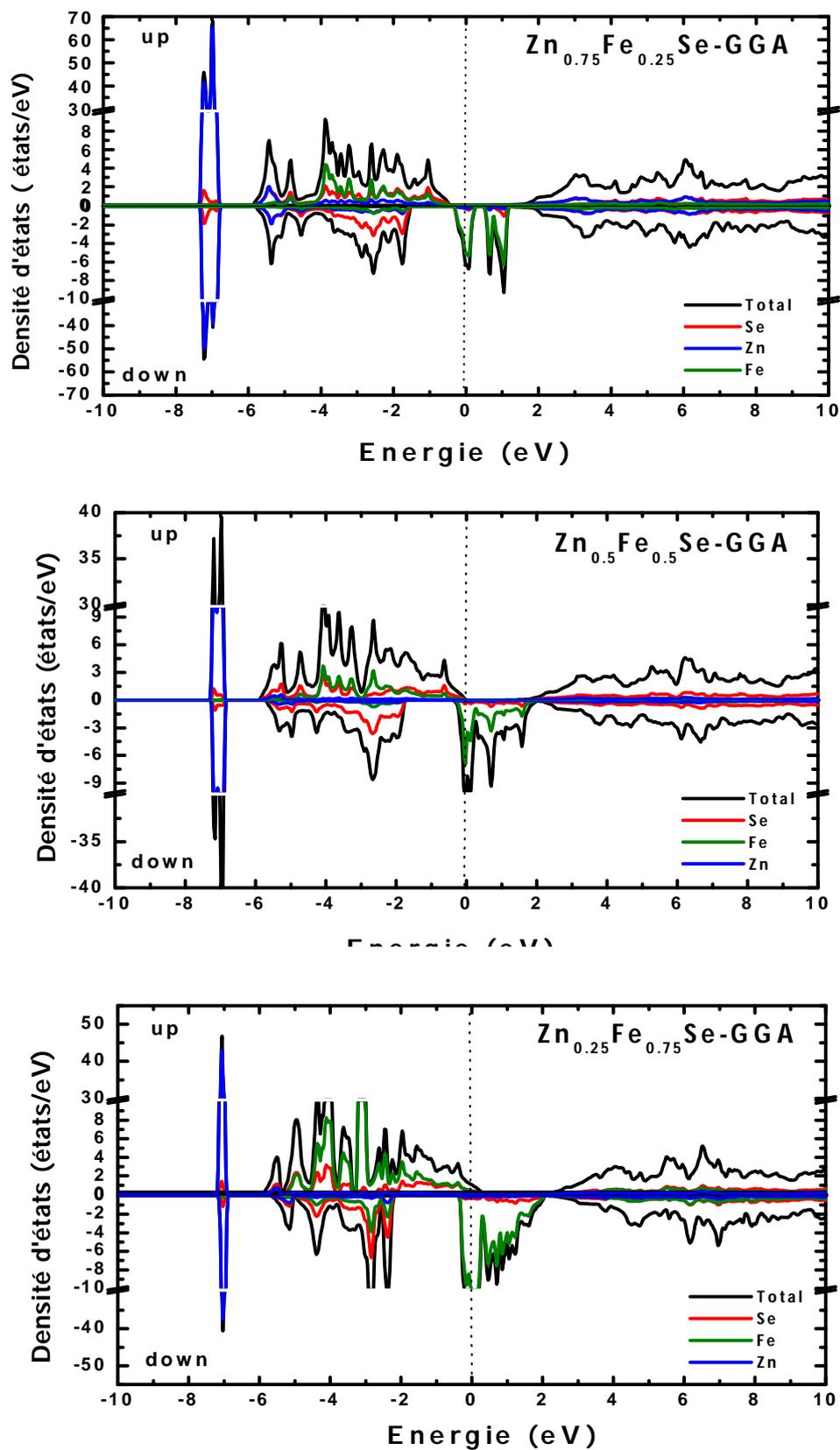


Figure (III.34): Densités d'états (Up et Dn) calculées pour les composés $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ($x = 0.25, 0.5 \text{ et } 0.75$) avec l'approximation GGA.

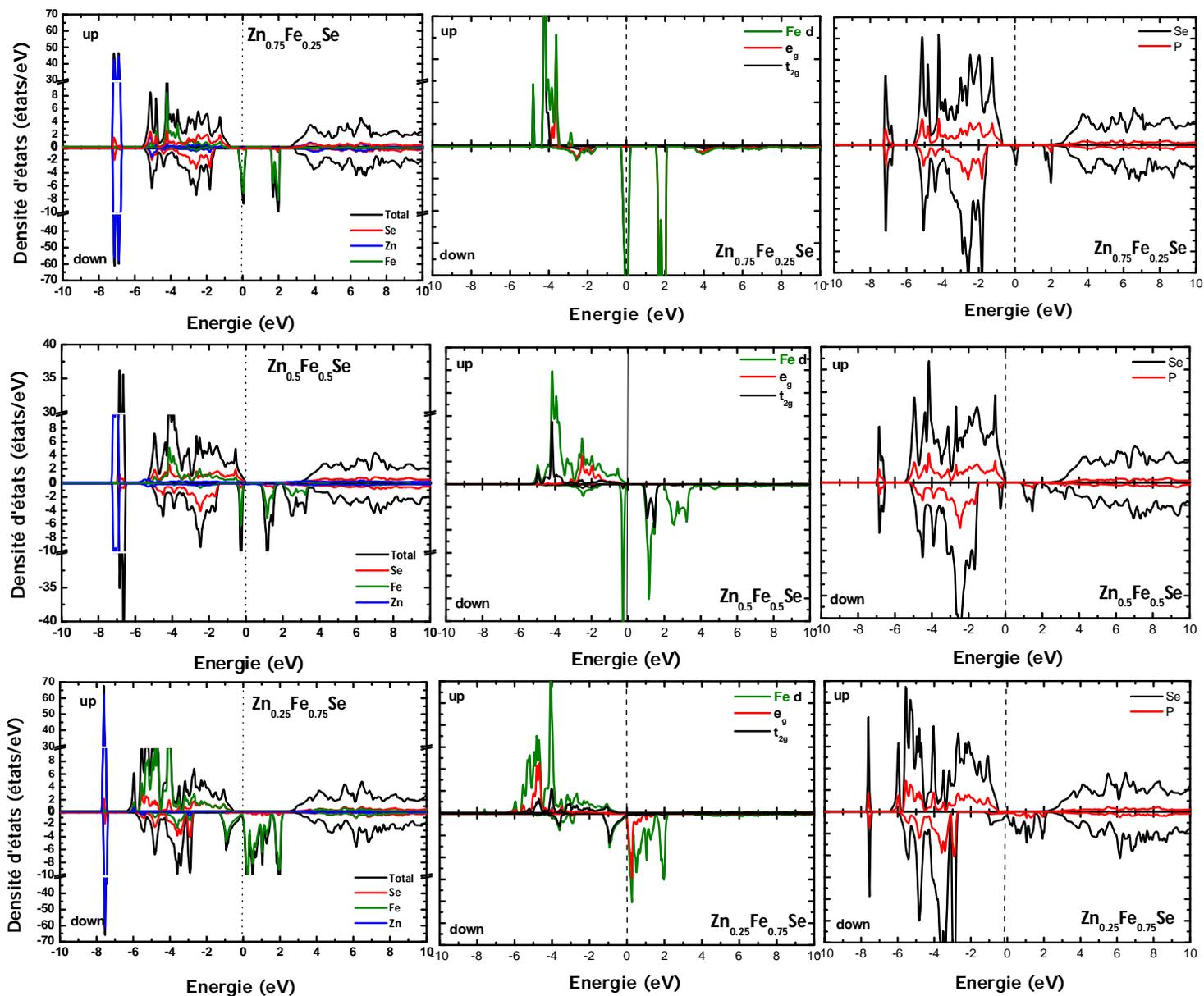


Figure (III.35) : Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) avec l'approximation mBJ-GGA.

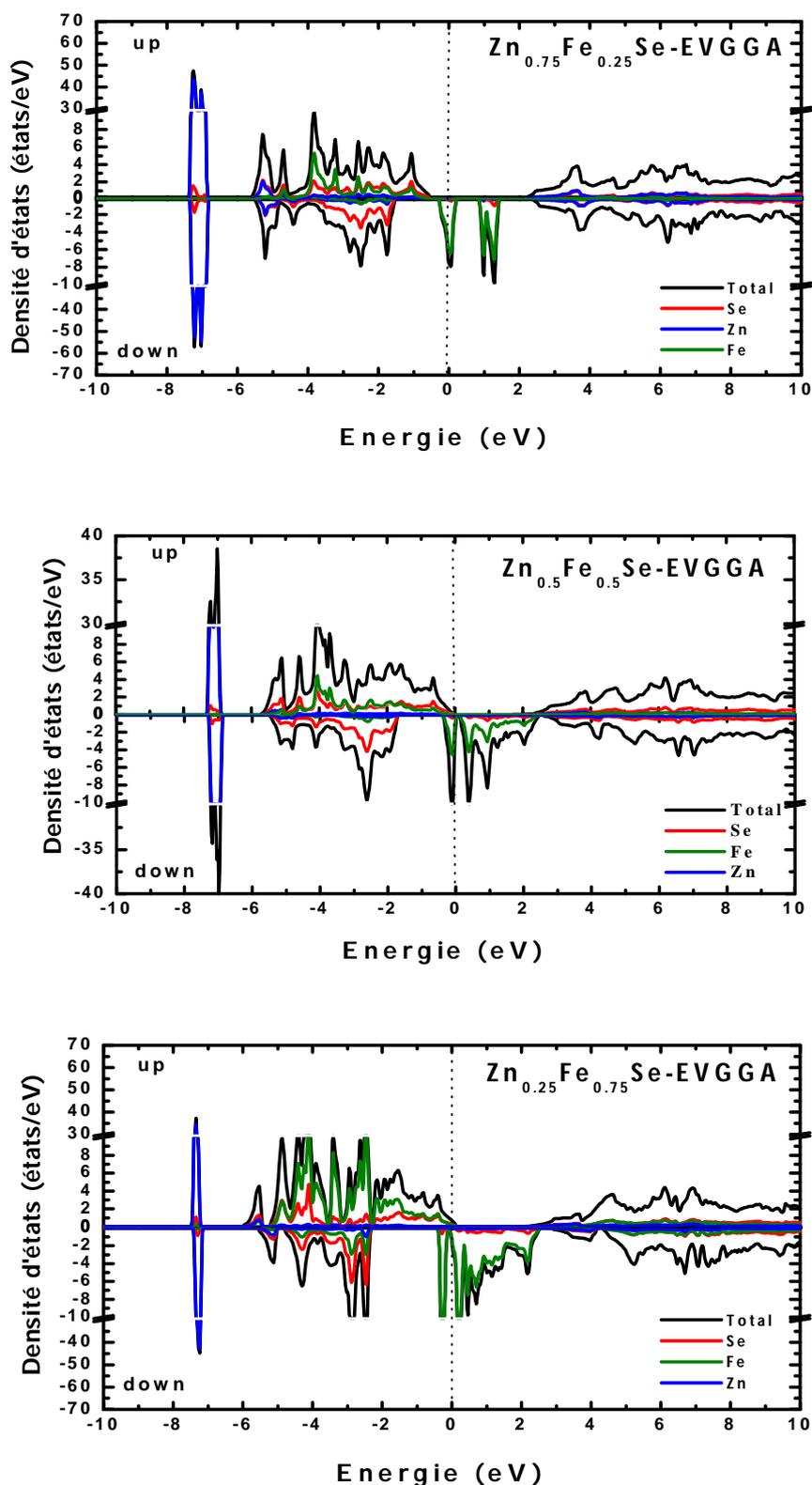
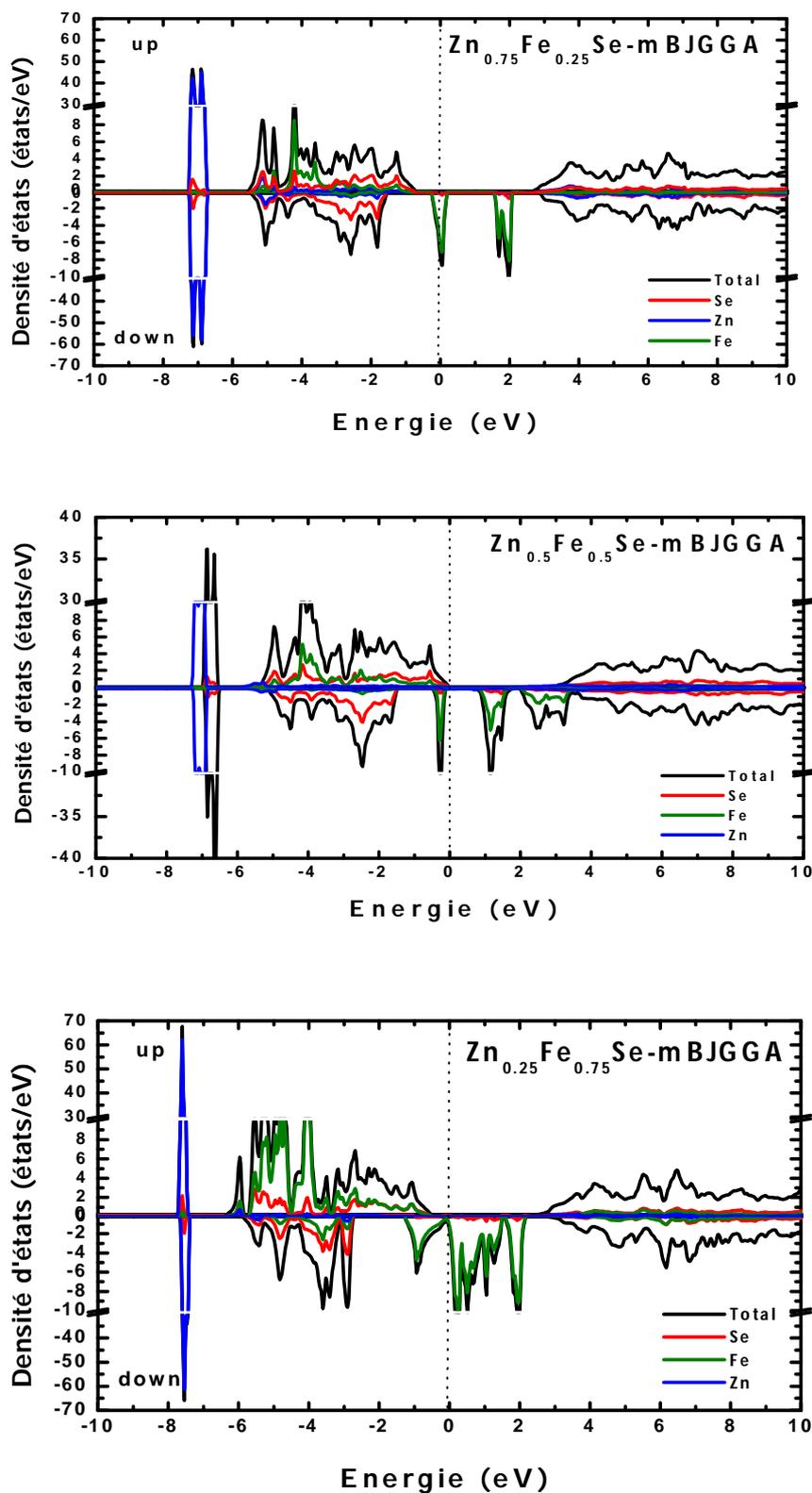


Figure (III.36) : Densités d'états (Up et Dn) calculées pour les composés $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) avec l'approximation EV-GGA.



Figure(III.37): Densités d'états (Up et Dn) calculées pour les composés Zn_{1-x}Fe_xSe (x = 0.25, 0.5 et 0.75) avec l'approximation mBJ-GGA.

4. 5. Propriétés magnétiques

Les matériaux magnétiques jouent un rôle très important dans les recherches actuelles dans divers domaines et surtout en application de « *la spintronique* ».

Le ferromagnétisme se définit comme la capacité d'un matériau à s'aimanter très fortement sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Afin de comprendre comment certains éléments chimiques où certains alliages peuvent posséder cette faculté si particulière, il faut tout d'abord s'intéresser au magnétisme à l'échelle atomique. Pour certains atomes, ce moment magnétique atomique est non-nul. Ainsi sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, le moment magnétique de ces atomes va s'orienter selon la direction du champ appliqué [49]. On appelle ce phénomène le paramagnétisme.

4.5.1 Différents types de magnétisme :

- Diamagnétisme.
- Paramagnétisme.
- Ferromagnétisme.
- Antiferromagnétisme.

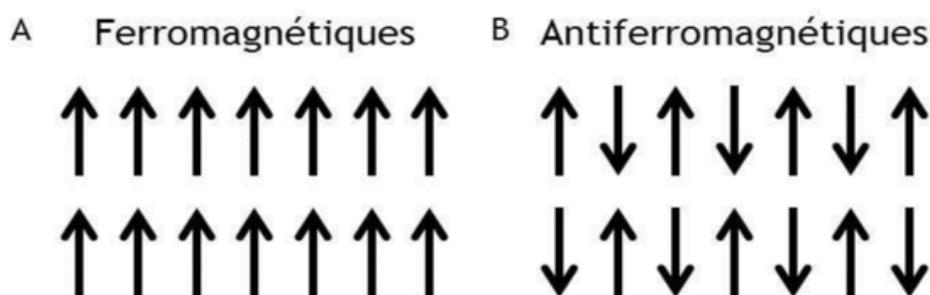


Figure (III.38) : (A) Ferromagnétisme, (B) Antiferromagnétisme

4.5.2. Moment magnétique

Le moment magnétique est défini comme la différence entre l'intégrale des densités d'états ascendants et descendants. Ceci explique les moments magnétiques totaux et locaux plus élevés, ce qui est attribué au décalage des états d de la bande de valence du canal des spins minoritaires vers des niveaux d'énergie plus élevés.

La meilleure façon d'étudier les propriétés magnétiques est de calculer la densité d'états électronique (DOS). Un moment magnétique apparaît lorsque la densité de spin up ou down est majoritaire par rapport à l'autre. Pour cela, on a calculé d'abord l'énergie totale des composés $Zn_{1-x}TM_xSe$ (TM= Mn, Co et Fe).

Nous avons calculé le moment magnétique total et le moment magnétique pour chaque atome correspondant à chaque composé. Nous présentons les moments magnétiques totaux et partiels calculés par unité de formule (en magnéton de Bohr μ_B) obtenue pour les différents composés étudiés.

Les résultats sont résumés dans le Tableau (III.9) en utilisant l'approximation GGA et mBJ-GGA. À partir du tableau ci-dessous on remarque que le dopage du ZnSe par les métaux de transition (Mn, Co et Fe) a provoqué un changement significatif des propriétés magnétiques du ZnSe qui est devenu magnétique. Alors que le dopage du ZnSe par Mn, Co et Fe apporté un changement de ses propriétés magnétiques car Mn, Co, Fe ont une couche *d* remplie partialement ce qui permet d'avoir une différence entre les spins haut et bas.

Tableau (III.9) : Valeurs calculées du moment magnétique total et des moments magnétiques partiels en (μ_B) dans les composés $Zn_{1-x}TM_xSe$ (X=Mn, Co et Fe) à ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75).

		m_s (μ_B)							
		Nos calculs							
x		TOT		Zn		Mn		Se	
		GGA	mBJ	GGA	mBJ	GGA	mBJ	GGA	mBJ
$Zn_{1-x}Mn_xSe$	0.25	1.250	1.250	0.027	0.020	4.240	4.381	0.035	0.029
	0.5	2.500	2.500	0.051	0.039	4.319	4.439	0.064	0.055
	0.75	3.750	3.750	0.073	0.053	4.394	4.472	0.086	0.074
x		TOT		Zn		Co		Se	
$Zn_{1-x}Co_xSe$	0.25	0.750	0.750	0.013	0.006	2.276	2.549	0.055	0.031
	0.5	1.500	1.500	0.020	0.013	2.364	2.556	0.096	0.060
	0.75	1.540	2.250	0.028	0.029	1.749	2.531	0.058	0.095
x		TOT		Zn		Fe		Se	
$Zn_{1-x}Fe_xSe$	0.25	1.000	1.000	0.019	0.012	3.324	3.511	0.061	0.045
	0.5	2.000	2.000	0.043	0.034	3.360	3.511	0.112	0.075
	0.75	2.903	3.000	0.051	0.049	3.374	3.575	0.146	0.136

On constate que les moments magnétiques totaux augmentent en augmentant la fraction x de $Zn_{1-x}Mn_xSe$, $Zn_{1-x}Co_xSe$ et $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75). Cette augmentation dépend du nombre d'électrons de valence qui provoque un décalage d'énergie des densités partielles. Les moments magnétiques totaux calculés des composés $Zn_{1-x}Mn_xSe$ sont respectivement de 1.25, 2.5 et 3.75 μ_B . Cependant, pour $Zn_{1-x}Co_xSe$ les moments magnétiques sont de 0.75, 1.5 et 1.54 μ_B alors qu'ils se révèlent être de 1.0, 2.0 et 2.90 μ_B pour le composé $Zn_{1-x}Fe_xSe$ à $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 respectivement. Il est intéressant de noter que les moments magnétiques totaux augmentent par rapport à x dans tous les composés.

Selon la théorie du champ cristallin (Figure.III.39, a) [50,51] les états d de l'élément TM dans les composés ternaires se divisent en deux états e_g et t_{2g} : l'état e_g de plus basse énergie et l'état t_{2g} de plus haute énergie, dans lesquels les électrons se répartissent comme suit $Mn^{2+}(d^5-e^2_g t^3_{2g}), Co^{2+}(d^7-e^4_g t^3_{2g})$ et $Fe^{2+}(d^6-e^3_g t^3_{2g})$. Les MTs dans les composés ternaires ont la configuration tétraédrique comme indiqué sur la Figure (III.39.b).

La règle de Hund dit que les métaux de transition portent un moment magnétique de spin égal au nombre d'électrons non appariés dans leur état de valence. Les dopants Mn, Co et Fe modifient le nombre d'états de spin up et de spin down dans la bande de valence du composé ZnSe, ils ajoutent 5 états de spin up à la bande de valence mais 0,1 et 2 états de spin down sont ajoutés à la bande de valence par Mn, Fe et Co respectivement ce qui fait que les états spin up des anions deviennent plus occupés que les états spin down et les moments magnétiques induits des anions sont parallèles à ceux des dopants.

Un moment magnétique localisé est induit puisque les états de spin up de Mn, Fe et Co sont remplis et les états de spin-down sont vides pour Mn mais partiellement remplis pour Fe et Co.

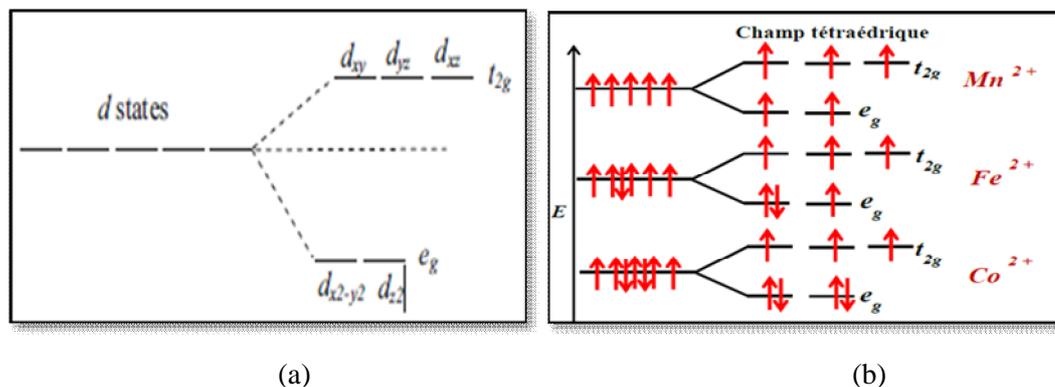


Figure (III.39) : (a) champ cristallin de l'orbitale d dans la configuration tétraédrique. (b) ions Mn^{2+} , Fe^{2+} et Co^{2+} dans un champ tétraédrique.

4.5.3. Couplage d'échange

On n'a pas observé la présence d'états électroniques de type ' d ' provenant du manganèse (Mn) et cobalt (Co) au niveau de Fermi. En effet, aucun pic n'a été repéré (pour le cas des spins majoritaires et pour le cas des spins minoritaires) sur les courbes de densité d'états électronique DOS, indiquant le caractère semi-conducteur ferromagnétique des deux composés ternaires.

L'origine du ferromagnétisme dans les DMSs n'est pas encore tout à fait expliquée ni comprise. Cependant, les mécanismes connus peuvent être utilisés pour décrire les interactions existantes. Deux types d'interactions sont à évoquer: interactions magnétiques $sp-d$ entre les porteurs délocalisés et les électrons des impuretés magnétiques et interactions $d-d$ entre les électrons des ions magnétiques.

Pour l'étude de l'interaction $sp-d$ il est pratique de considérer le semi-conducteur magnétique dilué constitué de deux sous-systèmes électroniques en interaction mutuelle: le premier sous-système correspond aux électrons sp des bandes de valence et de conduction du semi-conducteur et le second système correspond aux électrons $3d$ provenant des moments localisés provenant des ions de l'élément de transition. Ces deux sous-systèmes sont couplés par l'interaction d'échange $sp-d$ qui modifie ainsi leurs propriétés physiques intrinsèques.

Les porteurs délocalisés sont soit dans la bande conduction principalement composée des orbitales s des cations soit dans la bande de valence composée essentiellement des orbitaux p des anions. Les porteurs localisés sont des électrons d dans le cas des métaux de transition.

Les courbes de densités d'états électroniques montrent l'existence d'une forte hybridation entre les états dégénérés $3d-t_g$ de Fe et les états $Se-p$ avec une faible contribution des états $3d-e_g$. Cette hybridation est plus étendue dans les composés

$Zn_{1-x}Fe_xSe$ que dans les composés $Zn_{1-x}Mn_xSe$, $Zn_{1-x}Co_xSe$ et elle est responsable de la création du gap HM.

Les interactions d'échange $sp-d$ entre les deux types de porteurs constituent la caractéristique essentielle de ces semi-conducteurs ferromagnétiques.

De même, il existe aussi une interaction d'échange $s-d$ entre les électrons de la bande de conduction de symétrie s et les électrons $3d$ localisés du l'élément de transition.

Afin d'éclaircir la nature de l'interaction magnétique et le rôle important des bandes de conduction et de valence dans le couplage d'échange de splitting de spin dans nos composés, nous avons calculé les constantes d'échange $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$.

Relatives aux hybridations respectives $s-d$ et $p-d$. Ces constantes d'échange peuvent être déterminées avec les expressions mathématiques données par les équations suivantes [52] :

$$N_0 \alpha = \frac{\Delta E_c}{x \langle S \rangle} \quad (III-6)$$

$$N_0 \beta = \frac{\Delta E_v}{x \langle S \rangle} \quad (III-7)$$

où $\Delta E_c = E_c(\downarrow) - E_c(\uparrow)$ et $\Delta E_v = E_v(\downarrow) - E_v(\uparrow)$ sont les splittings de spin de la bande de conduction et de la bande de valence, respectivement, x est la concentration de Mn, Co et Fe et $\langle S \rangle$ est la moitié de l'aimantation calculée par ion de Mn, Co et Fe et fournie parmi les grandeurs de convergence.

Les Valeurs calculées des constantes d'échange $N_{0\alpha}$ (eV) et $N_{0\beta}$ (eV) des composés $Zn_{0.75}Mn_{0.25}Se$, $Zn_{0.5}Mn_{0.5}Se$ et $Zn_{0.25}Mn_{0.75}Se$ sont: $N_{0\alpha}$ (eV) = -0.68, -0.54, et -0.46 respectivement et $N_{0\beta}$ (eV) = -1.91, -1.55 et -1.25 respectivement.

Les valeurs trouvées montrent que les états des bandes de conduction et des bandes de valence se comportent de manière identique (sont négatives) au cours du processus d'échange de splitting et que le couplage d'échange $p-d$ entre la bande de conduction du ZnSe et l'impureté magnétique Mn, Co et Fe est ferromagnétique.

Le signe négatif de $N_{0\alpha}$ et de $N_{0\beta}$ confirme le mécanisme de double échange dans nos composés et confère aux composés le caractère ferromagnétique (FM).

Remarquons également que la valeur de $N_{0\beta}$ est plus négative que celle de $N_{0\alpha}$ ce qui indique que l'énergie d'échange est due en grande partie aux spins minoritaires.

On note aussi une diminution des grandeurs $N_{0\alpha}$ (eV) et $N_{0\beta}$ (eV) avec l'augmentation de la concentration du dopant (Mn)

De plus, nous avons calculé l'énergie de splitting de spin $\Delta_x(d)$ d'état Fe-3d des $\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Se}$, $\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Se}$ et $\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Se}$; définie comme étant la séparation entre les pics de spin majoritaire et de spin minoritaire.

Le fer est un métal de transition dont la propriété ferromagnétique est la plus caractéristique; il appartient aux métaux à bande d incomplète, sa configuration électronique est type $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$, donc les orbitales d sont presque moitié remplies, pour un ion libre de fer la configuration $3d^6$.

Les courbes de densités d'états électroniques montrent l'existence d'une forte hybridation entre les états dégénérés $3d-t_{2g}$ de Fe et les états Se- p avec une faible contribution des états 3d- e_g .

Nous avons constaté que l'énergie d'échange du splitting de spin Δd_x de Fe-3d définie comme étant la séparation entre les pics correspondant aux spins up et down ($\Delta d_x = d_{\uparrow} - d_{\downarrow}$) est de 3.20 eV, 3.48 eV et 4.9 eV pour $\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Se}$, $\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Se}$ et $\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Se}$ respectivement.

Ces résultats sont un bon indicateur de l'existence du ferromagnétisme dans les composés et confirme le comportement HM de nos composés.

4. 6. Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques sont très importantes pour expliquer certaines caractéristiques des composantes en particulier à des températures et pressions élevées et permet d'une part de progresser sur la compréhension et la prédiction des comportements de matériaux existants ou nouveaux (stabilité chimique et thermique, stabilité et comportement mécanique et microstructures,...) et d'autre part de fournir des données essentielles pour l'optimisation des procédés d'élaboration de ces mêmes matériaux et l'analyse de leur futur comportement dans leur environnement.

Pour déterminer les propriétés thermodynamiques sous température et pression nous avons effectué des calculs ab-initio en appliquant l'approximation quasi-harmonique de Debye [53] mis en œuvre dans le programme de Gibbs. Ce programme a été élaboré par Blanco et ses collaborateurs. La méthode du calcul utilisé dans Gibbs2 est bien décrite dans la référence [54]. Les seules données nécessaires pour faire le calcul avec ce code sont les résultats obtenus par les calculs ab-initio (l'énergie en fonction de volume $E(V)$). Dans la suite, nous allons présenter et discuter les résultats obtenus concernant l'évolution du volume V , capacité calorifique à volume constant C_V , la température de Debye (C_D) et le module de compressibilité B

des composés $Zn_{1-x}TM_xSe$ (TM=Mn, Co et Fe) en fonction de la température et la pression donc cette méthode nous permet d'avoir les propriétés de l'état fondamental.

4. 6.1. Modèle de Debye

En physique statique et en physique du solide, le modèle de Debye est une explication, développée par *Peter Debye* en 1912, du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Il consiste à étudier les vibrations du réseau d'atomes formant le solide, autrement dit les phonons. Il rejoint également la loi de Dulong et Petit à haute température.

4. 6.2. Loi de Dulong et Petit

La loi de Dulong et Petit stipule qu'à haute température, la capacité thermique molaire d'un solide tend vers une valeur constante et indépendante de la nature du solide, égale à $3R$ (en $J.K^{-1}.mol^{-1}$) où R est la constante des gaz parfaits. Elle est nommée d'après les physiciens français *Louis Dulong* et *Alexis Thérèse Petit* pour leurs travaux expérimentaux sur la chaleur spécifique en 1819.

4. 6.3 Formalisme du Modèle Quasi Harmonique de Debye

L'équation d'état EOS (Equation Of State) et le potentiel chimique sont des propriétés thermodynamiques principales d'un solide. L'EOS d'une phase cristalline donnée détermine son comportement vis à vis des changements des paramètres macroscopiques, notamment la pression P et la température T . Le potentiel chimique μ (équivalent à la fonction molaire de Gibbs G_m) est la grandeur régissant la stabilité et la transition de la phase. Théoriquement, la détermination de l'EOS et du potentiel chimique par les méthodes du premier principe sont également deux objectifs principaux de la physique et de la chimie des cristaux. Pour les obtenir, on doit faire attention au concept de l'état d'équilibre thermodynamique.

Selon la thermodynamique standard, si le système est tenu à une température fixe T et subit une pression hydrostatique constante P , l'état d'équilibre est celui qui réduit au minimum l'énergie de Gibbs (non equilibrium Gibbs energy) de cette phase [55].

Dans notre étude, les propriétés thermiques de nos composés ont été déterminées en utilisant le modèle quasi harmonique de Debye [41], cette approximation, mise en oeuvre dans le code Gibbs. Dans ce modèle quasi harmonique, l'énergie de Gibbs (II-91, III-8) (non equilibrium Gibbs energy)

$G^*(V; P, T)$ peut être écrite sous la forme :

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V); (T)] \quad (\text{III-8})$$

où $E(V)$ est l'énergie totale pour la cellule unitaire, PV correspond à la condition de la pression hydrostatique constante, $\theta(V)$ est la température de Debye, et A_{vib} est le terme lié aux vibrations, qui peut être écrit en utilisant le modèle de Debye de la densité d'état (II-92, III-9) des phonons [56] comme suit :

$$A_{vib}(\theta; T) = nk_B T \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) D(\theta/T) \right] \quad (\text{III-9})$$

Où n est le nombre d'atomes par cellule unitaire, $D(\theta/T)$ représente l'intégrale de Debye et pour un solide isotrope, θ est donné par [57] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} [6\pi^2 V^{1/3} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (\text{III-10})$$

Où

M : la masse moléculaire par cellule unitaire.

B_S : est le module de compressibilité adiabatique. Dans le modèle de Debye, B_S le module de compressibilité isotherme T_B , approximé par la compressibilité statique:

$$B_S \cong B_T V \left(\frac{d^2 E}{dV^2} \right) \quad (\text{III-11})$$

$f(\sigma)$ est tirée à partir des le facteur de Poisson est σ est égale à 0.25 [58]. Par conséquent, la fonction de Gibbs $G^*(V; P, T)$ peut être minimisée par rapport au volume V .

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} \quad (\text{III-12})$$

La résolution de l'équation (III-12) donne l'équation d'état thermique (*EOS*) $V(P, T)$. La capacité calorifique C_V et le coefficient de dilatation thermique α sont exprimés comme suit :

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (\text{III-13})$$

$$S = nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (\text{III-14})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{III-15})$$

γ : est le paramètre de Gróneisen, qui est défini par :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{III-16})$$

Le calcul des quantités thermiques en fonction de la pression et de la température dès nos composés à partir du modèle quasi harmonique de Debye utilisant les données E-V (énergie totale E et volume V) de la cellule primitive comme des données d'entrée dans le programme de Gibbs. Ces valeurs E et V sont

déterminées dans la partie précédente des propriétés structurales à l'état fondamental $T=0$ et $P=0$ dans le cadre de l'approximation (GGA) en utilisant le code *Wien2k*.

4. 6.4 Effet de la température et de la pression

En utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye dans lequel la température de Debye ne dépend que du volume du cristal ; $\Theta_D(V)$, nous avons pu calculer les propriétés thermiques pour différentes températures et pressions pour nos composés à partir des données à l'équilibre E-V calculées pour $T = 0$ et $P = 0$, dans le cadre de l'approximation (PBE-GGA) en utilisant le code *Wien2k*. Les propriétés thermiques sont déterminées dans l'intervalle de température allant de 0 à 600 K, Quant à l'effet de pression, il est étudié dans l'intervalle de 0 à 8 GPa.

4. 6.4.1. Le Volume

Dans les Figures (III.40, III.41) nous présentons la variation du volume en fonction de la température et de la pression pour différentes valeurs des composés DMSs, $Zn_{1-x}Mn_xSe$, $Zn_{1-x}Co_xSe$ et $Zn_{1-x}Fe_xSe$. Nous pouvons remarquer que le volume augmente avec l'augmentation de la température et le volume décroît avec la croissance de la pression pour une température donnée. Il est bien connu que les effets de la température et la pression sur les composés sont opposés, la température peut provoquer l'expansion et la pression peut supprimer cet effet.

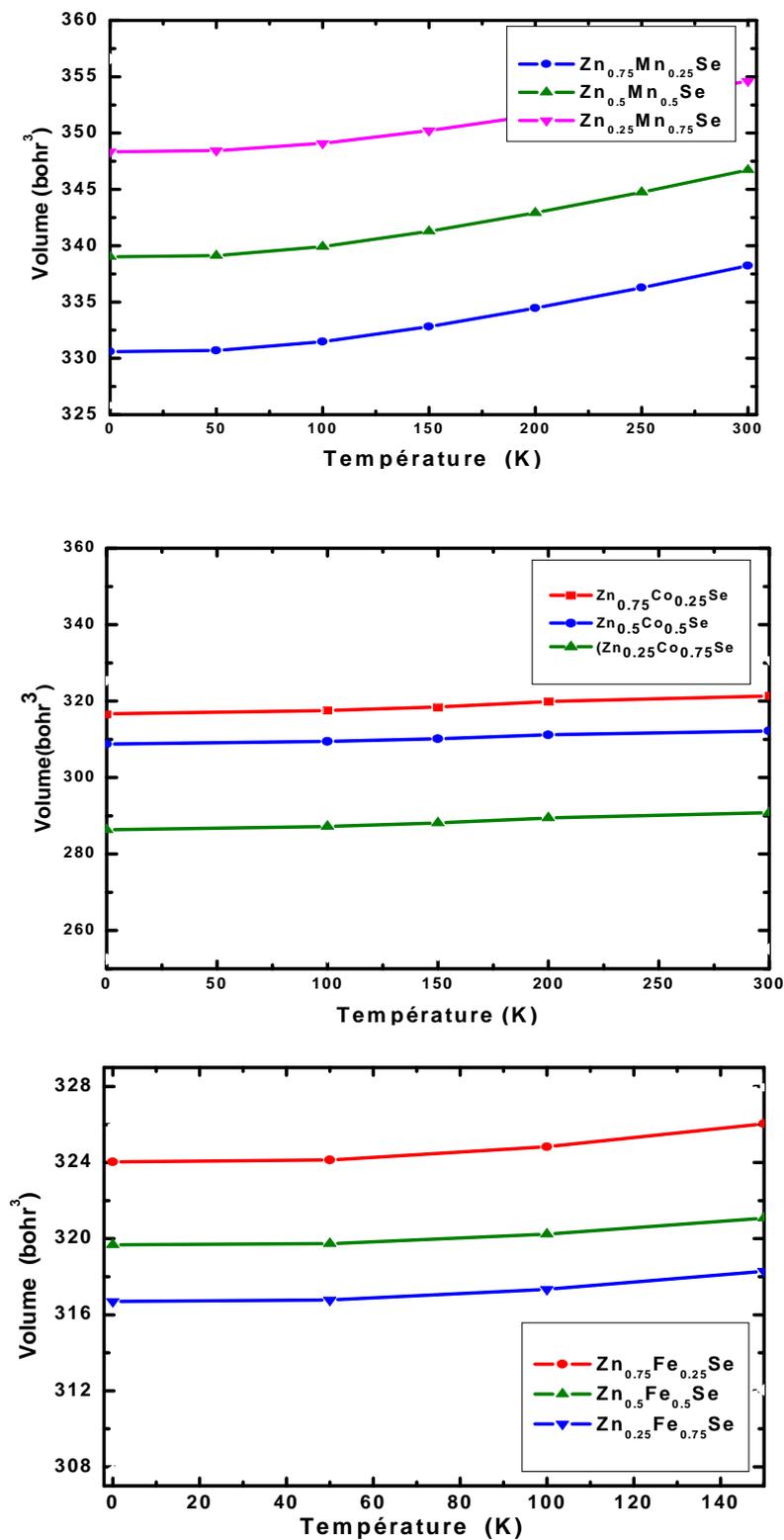
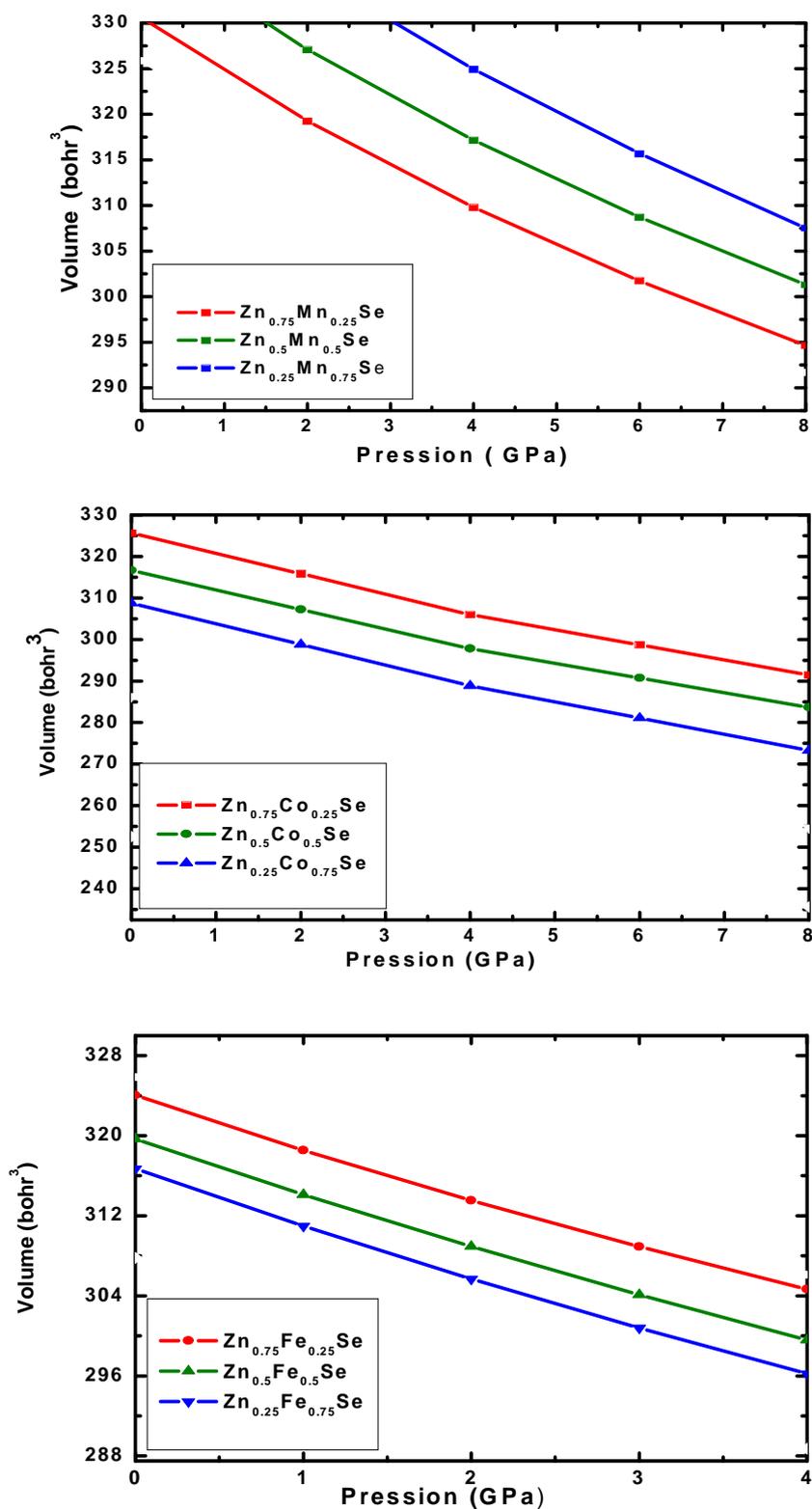


Figure (III.40): Variation du volume en fonction de la température



Figure(III.41) : Variation du volume en fonction de la pression.

4.6.4.2. Module de compressibilité

Le module de compressibilité est une propriété qui définit la résistance au changement de volume lorsqu'il est comprimé. C'est une mesure de l'énergie requise pour produire une déformation donnée.

L'effet de la température de 0K à 500k sur le module de compressibilité B est illustré sur la Figure (III.42).

Nous notons que la valeur du module de compressibilité calculée à partir du modèle quasi harmonique de Debye pour chacun de nos composés est diminué linéairement lorsque la température augmente à une pression donnée et augmente lorsque la pression augmente à une température donnée.

On peut déduire aussi que le remplacement de Fe et Co par Mn mène à un composé plus rigide puisque la rigidité d'un cristal augmente avec son module de compressibilité et une liaison plus rigide.

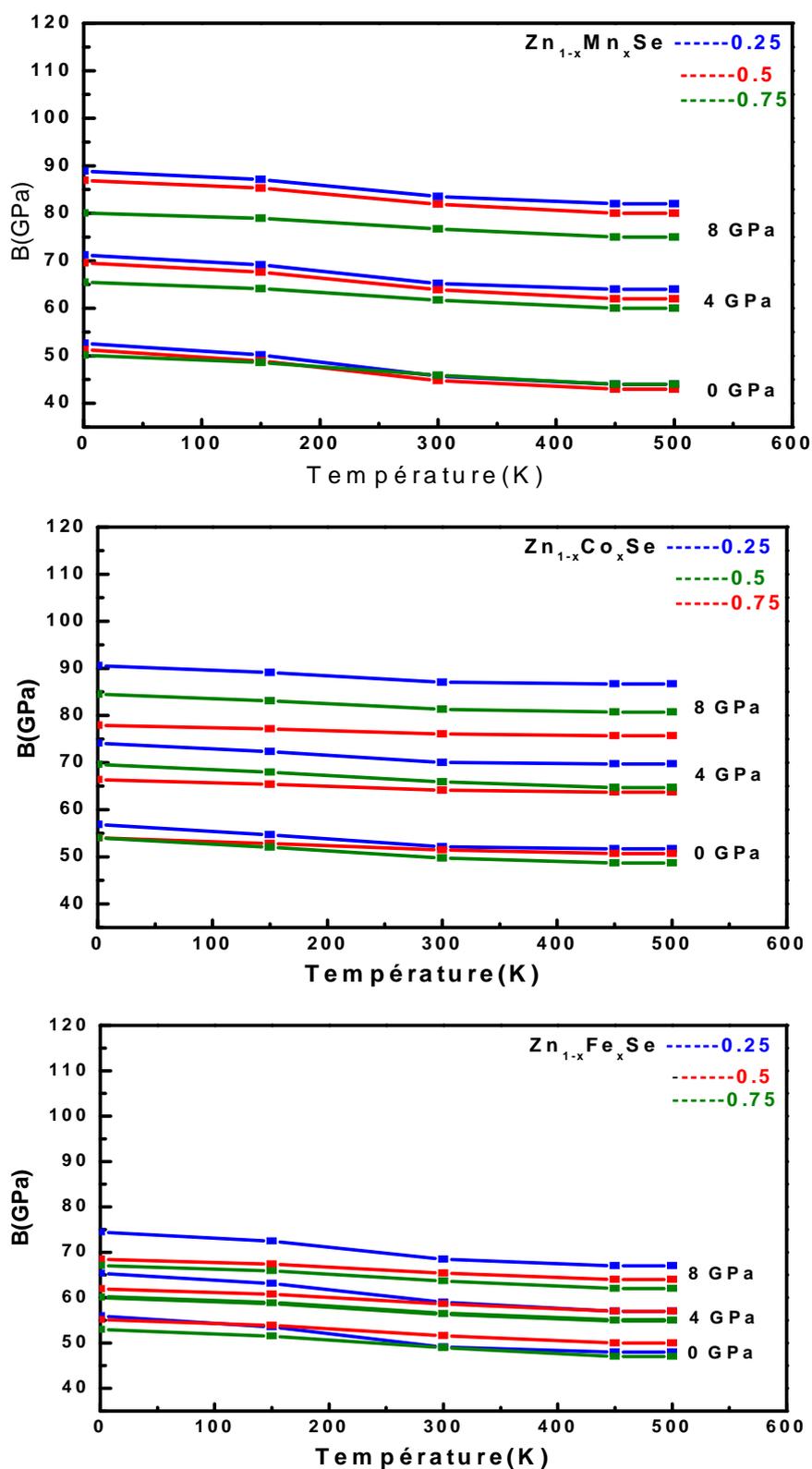


Figure (III.42): Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions.

4. 6.4.3. La capacité calorifique à volume constant C_v et à pression constante C_p

La capacité calorifique d'un solide est donnée par une relation déduite des mouvements vibratoires du réseau cristallin. La connaissance de la capacité calorifique d'une substance ne fournit pas seulement une donnée essentielle de ses propriétés vibrationnelles mais elle est également nécessaire dans beaucoup d'applications.

La variation de la capacité calorifique à volume constant C_v des l'alliages ternaire $Zn_{1-x}TM_xSe$ (TM= Mn, Co et Fe) en fonction de la température est présentée dans la Figure (III.43).

La variation de C_v avec la température comme illustré sur la Figure montre une croissance de C_v avec l'augmentation de la température. Pour des températures supérieures à 300 K on constate une variation lente et la courbe tend vers une valeur limitée. La Figure (III.43) aussi présente l'évolution de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de pression. Les valeurs de C_v diminuent quand la pression augmente et ne convergent pas vers une valeur constante.

La capacité calorifique C_v des systèmes étudiés révèlent deux comportements différents en fonction de la température dans la gamme considérée.

D'après la Figure (III.43) lorsque la température augmente C_v augmente considérablement aux basses températures, elle est proportionnelle à T^3 selon la relation simplifiée de Debye [59].

$$C_v \frac{12\pi^4}{5} NK_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 = aT^3$$

Avec $N = n \cdot \Gamma_A$, où n : est nombre d'atomes dans la formule chimique, Γ_A est le nombre d'Avogadro, k_B est la constante de Boltzmann. Ceci est dû aux approximations an harmonique puis l'augmentation devient lente aux températures élevées jusqu'à atteindre la limite de Dulong et Petit [65] comme prévu par la théorie.

La capacité calorifique à pression constante C_p Figure (III.44) comme déjà observé pour la C_v à la même allure pour tous les composés et alliages étudiés ainsi que le même comportement du C_v a basse température. Par contre et à haute température C_p change différemment de C_v sa valeur continue d'augmenté surtout à pression nulle avec l'augmentation de la température et celle-ci diminue légèrement à l'application d'une haute pression.

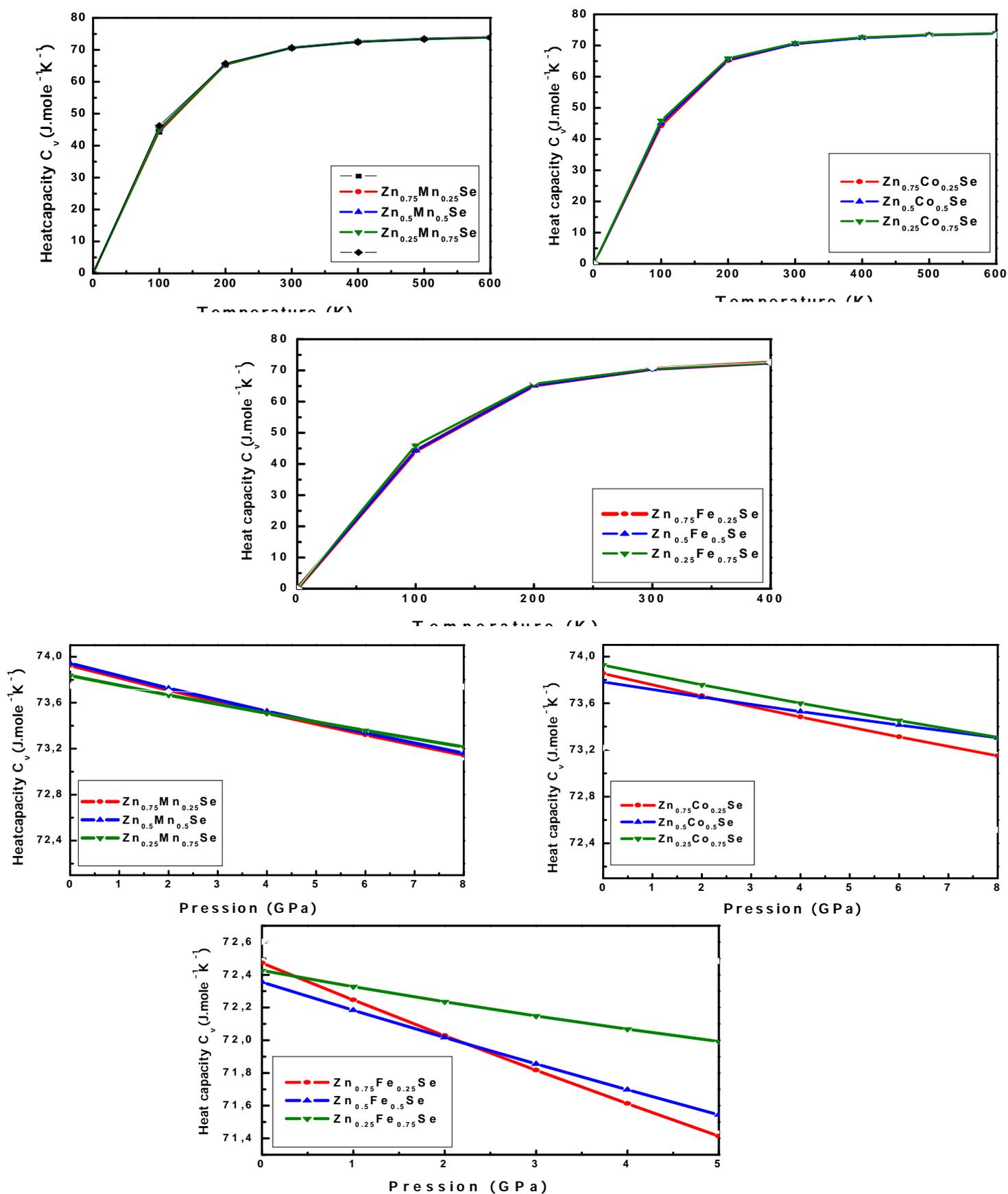


Figure (III.43) : Variation de la capacités calorifiques à volume constante C_v avec la température et avec la pression des composés $\text{Zn}_{1-x}\text{TM}_x\text{Se}$.

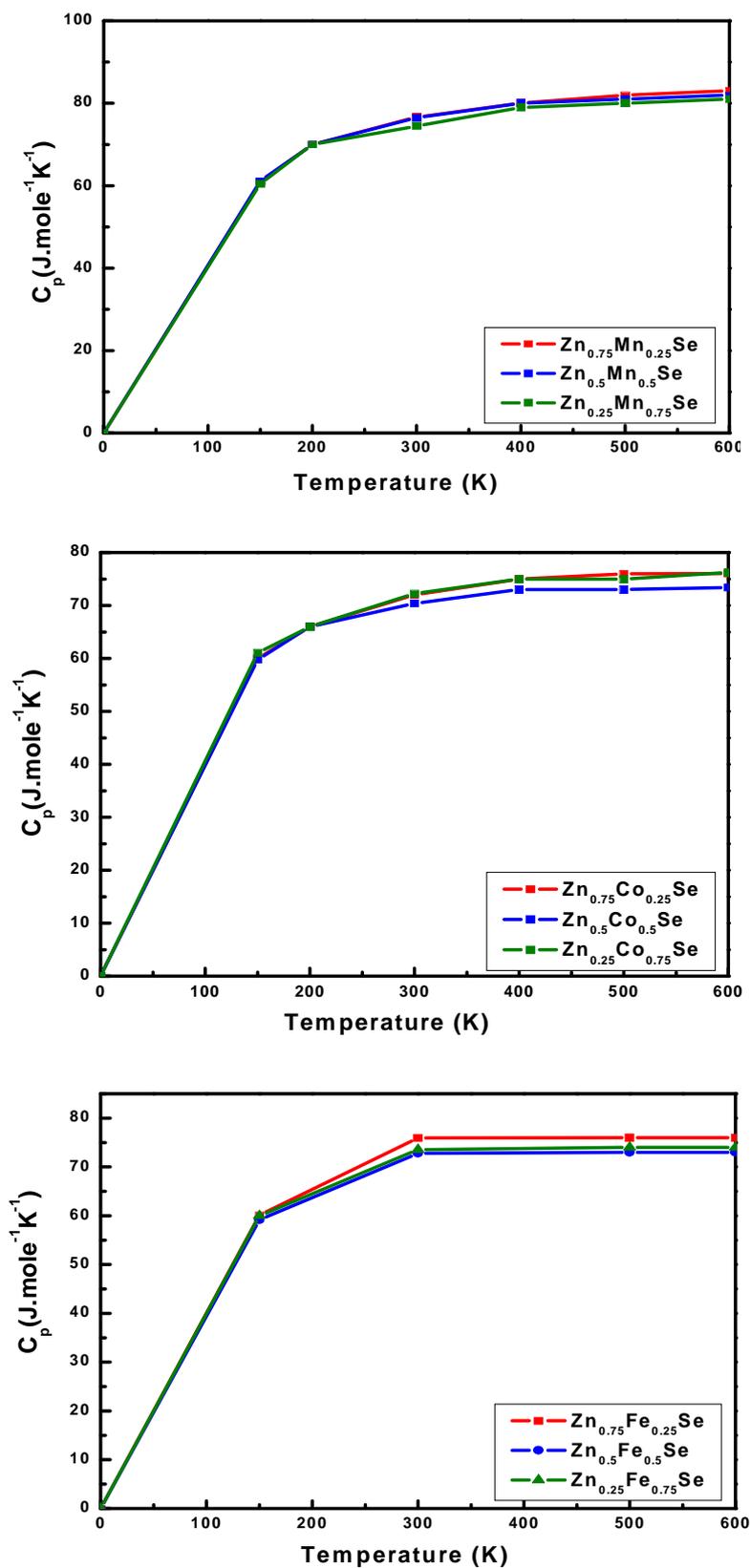


Figure (III.44) : Variation de la capacité calorifique à pression constant C_p en fonction de la température.

4. 6.4.4. L'entropie

La dispersion de l'énergie et de la matière est décrite par l'entropie, elle est désignée par le symbole S . Sur une échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme une mesure du désordre d'un système. La variation de l'entropie S par rapport à la température de 0K à 300k et à la pression est présentée dans le Tableau (III.10) Nous montrons que S augmente fortement avec l'augmentation de la température et diminue avec l'augmentation de pression.

Les résultats de calcul de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour les trois composés sont illustrés dans le tableau suivant. On remarque que l'entropie augmente presque linéairement avec l'augmentation de la température et diminue avec chaque valeur de pression donnée.

Tableau (III.10): Variation de l'entropie en fonction de pressions et de température des composés $Zn_{1-x}TM_xSe$ (TM = Mn, Co et Fe).

Zn _{1-x} Mn _x Se type										
X	P(GPa)	0			4			8		
		T (K)	0	150	300	0	150	300	0	150
0.25		0.00	48.46	96.71	0.00	39.98	85.33	0.00	34.34	77.60
0.5	S	0.00	48.93	97.18	0.00	40.37	85.76	0.00	34.68	78.01
0.75		0.00	48.79	96.11	0.00	41.50	86.71	0.00	36.42	79.98
Zn _{1-x} Co _x Se type										
0.25		0.00	47.14	81.15	0.00	39.90	72.08	0.00	34.85	65.61
0.5	S	0.00	48.17	81.72	0.00	42.70	75.08	0.00	38.69	70.12
0.75		0.00	49.56	83.88	0.00	42.55	75.25	0.00	37.58	69.01
Zn _{1-x} Fe _x Se type										
0.25		0.00	46.91	94.65	0.00	42.54	88.79	0.00	39.05	84.07
0.5	S	0.00	46.67	93.08	0.00	43.57	89.12	0.00	40.97	85.76
0.75		0.00	48.11	95.05	0.00	44.46	90.63	0.00	44.17	86.92

4.6.4.5. La température de Debye θ_D

La température de Debye θ_D est un paramètre fondamental important et lié à de nombreuses propriétés physiques des solides, telle que la chaleur spécifique et la température de fusion. Elle était un paramètre typique de chaque matériau qui correspond qualitativement à la température caractéristique à laquelle les phonons de plus haute énergie commenceront à être excités [60].

La température de Debye est généralement lié à la force des liaisons chimiques et elle est proportionnelle à la vitesse du son qui augmente avec la dureté du matériau [61]. La Figure(III.45) montre la variation de la température de Debye en fonction de pressions et températures des composés $Zn_{1-x}TM_xSe$ ($x = Mn, Co$ et Fe). Le mesure de la température de Debye a été faites à différentes températures (entre 0 et 600 K) et à des pressions différentes.

On constate que lorsque la pression appliquée varie de 0 à 8 GPa, la température de Debye augmente, alors qu'à une pression donnée, la température de Debye (θ_D) diminue légèrement avec l'augmentation de la température. Généralement, les composés avec un module de compressibilité et dureté élevée ont une température de debye élevé.

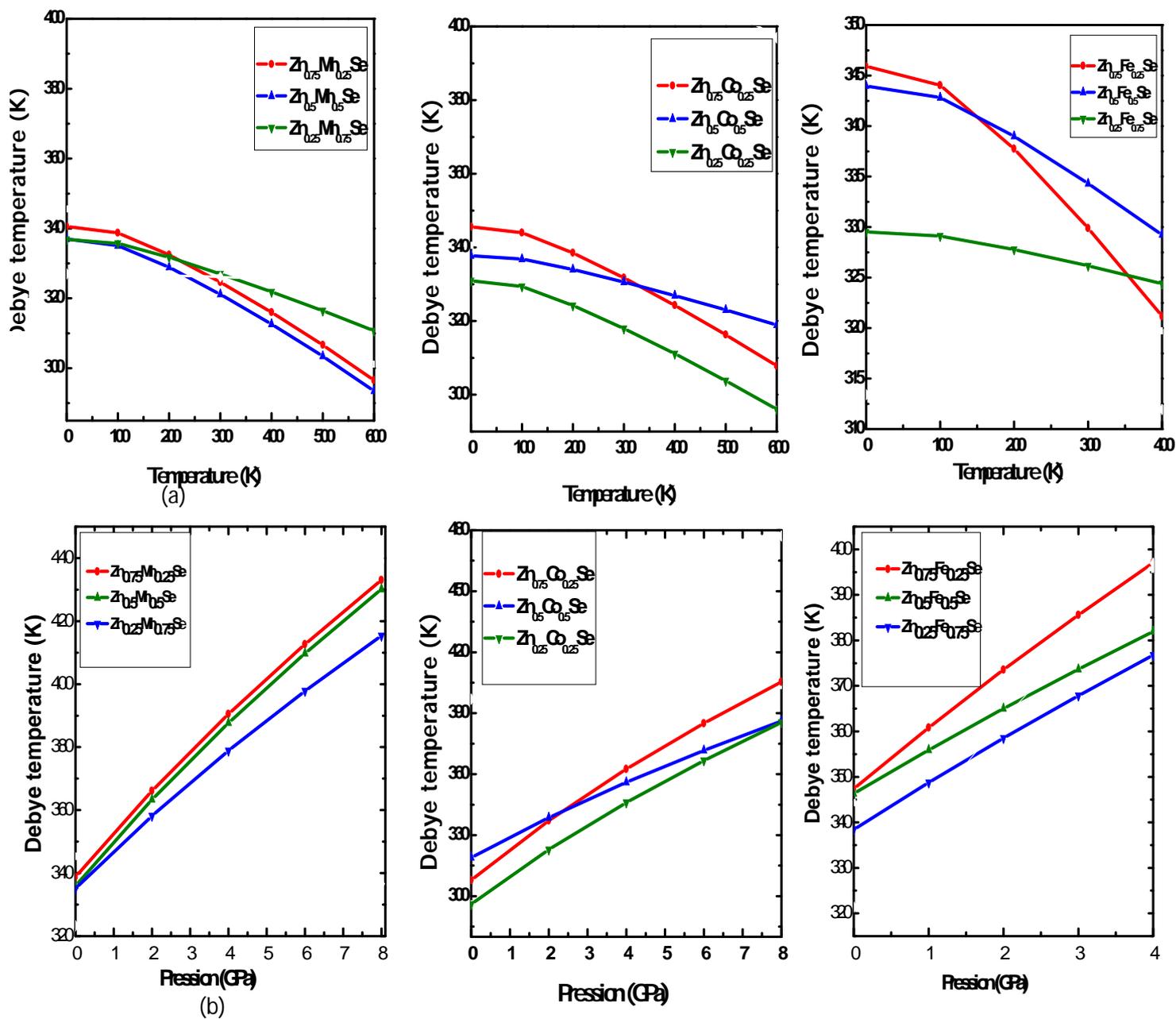


Figure (III. 45): Variation de la température de Debye en fonction de la température (a) et de la pression (b) du composé $Zn_{1-x}TM_xSe$ (TM= Mn, Co et Fe).

4. 7. Propriétés élastiques et mécaniques

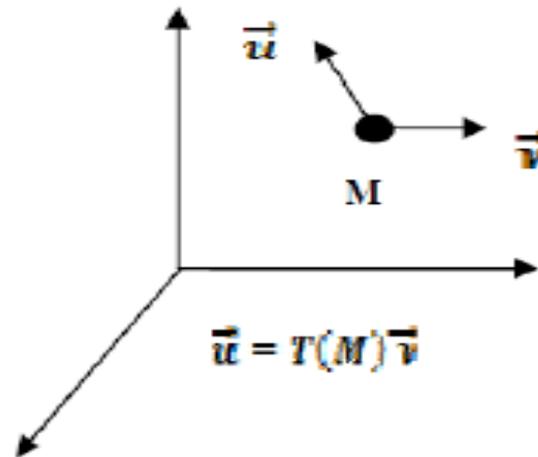
4. 7.1. Introduction

Les propriétés élastiques des solides sont des prés liés à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, telles que l'équation d'état (eos), la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye et le point de fusion. À partir des constantes élastiques, on peut obtenir des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope de la liaison et de la stabilité structurale.

La théorie de l'élasticité traite le comportement des matériaux qui ont la propriété de reprendre leurs dimensions et leurs formes lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimées [62]. L'élasticité est une propriété générale des matériaux solides qu'est fut énoncée par Hooke en 1660: la déformation est proportionnelle à l'effort appliqué, la proportionnalité qu'existe entre l'effet (la déformation) et la cause (la contrainte). Cette proportionnalité comporte que l'effet disparaît si la cause cesse: physiquement, si on décharge, le corps reprend exactement sa forme et ses dimensions d'origine. Dans les matériaux cristallins, la déformation est associée à de légères variations des distances interatomiques, mais elles entraînent des variations considérables de l'énergie de cohésion. Les propriétés élastiques d'un solide dépendent de constantes élastiques, où ces constantes établissent un lien entre le comportement mécanique et dynamique d'un cristal, ainsi elles donnent des informations importantes sur la nature des forces qui opèrent dans le solide. En particulier, les constantes élastiques sont des grandeurs macroscopiques reliant dans les solides homogènes, qui fournissent des informations sur la stabilité, la rigidité et l'anisotropie des matériaux. La connaissance des propriétés élastiques joue un rôle important en fournissant des informations précieuses sur la stabilité structurale et les propriétés mécaniques d'un matériau. Sa stabilité élastique est représentée non seulement par son module de compressibilité B mais également par ses constantes élastiques C_{ij} .

4.7.2. Tenseurs

Un tenseur est un opérateur liant dans un même repère deux grandeurs physiques (par exemple \vec{u} et \vec{v} dans la Figure (III.46) en un même point M d'un espace de dimension d . Ses composantes dans un repère donné ne dépendent que du M [63].



Figure(III.46): Tenseur $T(M)$ liant deux grandeurs physiques (\vec{u} et \vec{v}) dans un repère donné.

Le Rang d'un tenseur caractérise son nombre d'indices :

$T^{(0)}$ Tenseur de Rang 0: Scalaire à d^0 , composante $T(M)$. $T^{(1)}$ Tenseur de Rang 1: Vecteur à d^1 , composantes $T_i(M)$. $T^{(2)}$ Tenseur de Rang 2: Matrice à d^2 composantes $T_{ij}(M)$. $T^{(n)}$ Tenseur de Rang n : Matrice à d_n , composantes $T_{ij\dots n}(M)$.

4.7.2.1 Tenseur des contraintes

La notion de contrainte résulte de la considération des forces intérieures qui naissent dans un objet lorsqu'on le déforme. Une contrainte est une force divisée par une surface, est donc homogène à une pression et exprimée en pascals. Le tenseur des contraintes noté σ , est une matrice 3×3 symétrique [64].

Les neuf composantes σ_{ij} du tenseur de contrainte sont représentées sur la Figure(III.47).

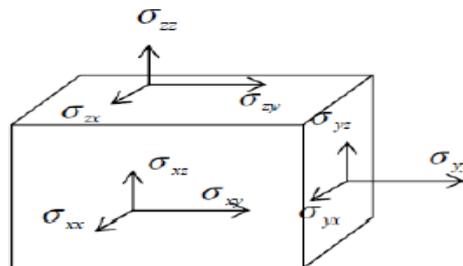


Figure (III.47) : Composantes normales et tangentielles d'un tenseur de contraintes[65].

Dans cette notation, le premier indice (i) indique la direction de la force et le deuxième indice (j) indique la normale au plan sur lequel s'applique la force.

Les composantes σ_{ij} sont appelées contraintes normales, car elles agissent perpendiculairement aux différentes faces du cube (Figure.III.47). Les éléments σ_{ij} avec $i \neq j$ sont les contraintes tangentielles puisqu'elles agissent sur les plans des surfaces. Les composantes de la contrainte ont la dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume. Le tenseur des contraintes est symétrique et il s'écrit :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{III-17})$$

4.7.2.2. Tenseur de déformation

Sous l'action de forces appliquées, les corps solides se déforment . Ils changent de forme et de volume. Les déformations d'un objet sont mesurées généralement à partir d'une position initiale qui est la position de repos de l'objet dans laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet. Pour représenter les déformations que subit un matériau sous l'action d'une contrainte supposons que trois vecteurs orthogonaux \vec{x} , \vec{y} , \vec{z} de longueur unité soient liés au solide non déformé. Une petite déformation uniforme du solide fait changer l'orientation et la longueur des axes. Les nouveaux axes peuvent être exprimés en fonctions des anciens [66] :

$$\begin{cases} \vec{x}' = (\mathbf{1} + \varepsilon_{xx})\vec{x} + \varepsilon_{xy}\vec{y} + \varepsilon_{xz}\vec{z} \\ \vec{y}' = \varepsilon_{yx}\vec{x} + (\mathbf{1} + \varepsilon_{yy})\vec{y} + \varepsilon_{yz}\vec{z} \\ \vec{z}' = \varepsilon_{zx}\vec{x} + \varepsilon_{zy}\vec{y} + (\mathbf{1} + \varepsilon_{zz})\vec{z} \end{cases} \quad (\text{III-18})$$

Si la déformation est uniforme, le point initialement en $\vec{r} = x\vec{x} + y\vec{y} + z\vec{z}$ occupera la position $\vec{r}' = x'\vec{x}' + y'\vec{y}' + z'\vec{z}'$

Le déplacement R de la déformation est défini par :

$$\vec{R} = \vec{r}' - \vec{r} = x(\vec{x}' - \vec{x}) + y(\vec{y}' - \vec{y}) + z(\vec{z}' - \vec{z}) \quad (\text{III-19})$$

Soit, d'après (III-18) :

$$\vec{R} = (x\varepsilon_{xx} + y\varepsilon_{yx} + z\varepsilon_{zx})\vec{x} + (x\varepsilon_{xy} + y\varepsilon_{yy} + z\varepsilon_{zy})\vec{y} + (x\varepsilon_{xz} + y\varepsilon_{yz} + z\varepsilon_{zz})\vec{z} \quad (\text{III-20})$$

Sous une forme plus générale :

$$\vec{R} = \mathbf{u}(\mathbf{r})\vec{x} + \mathbf{v}(\mathbf{r})\vec{y} + \mathbf{w}(\mathbf{r})\vec{z} \quad (\text{III-21})$$

A partir des équations (III-20) et (III-21), un développement de \vec{R} en série Taylor avec $\vec{R}(\mathbf{0}) = \vec{\mathbf{0}}$ donnera alors [66] :

$$x\varepsilon_{xx} \approx x \frac{\partial u}{\partial x} \quad \text{et} \quad x\varepsilon_{yx} \approx y \frac{\partial u}{\partial y} \quad \dots\dots\text{etc} \quad (\text{III-22})$$

On définit [67] la déformation ε de la manière suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \quad (\text{III-23})$$

Avec $(x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z)$ et $(u_1 = u, u_2 = v, u_3 = w)$

$$\text{Donc:} \quad \varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}, \quad \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z} \quad (\text{III-24})$$

$$\varepsilon_{yx} = \varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right), \quad \varepsilon_{zx} = \varepsilon_{xz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right), \quad \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right)$$

Le tenseur des déformations est un tenseur symétrique d'ordre 2 servant à décrire l'état de déformation local résultant de contraintes. Les composantes sont notées ε_{ij} , avec

Les termes diagonaux ε_{ij} sont les allongements relatifs dans la direction i (selon l'axe x_i).

Les autres termes ε_{ij} ($i \neq j$) sont les demi-variations de l'angle droit (en supposant un petit volume de matière cubique avant déformation).

Donc le tenseur de déformation s'écrit comme suit :

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{III-25})$$

Après la description des déformations, nous verrons ensuite comment relier le tenseur des contraintes au tenseur de déformation par la loi de comportement.

4.7.3. Loi de comportement

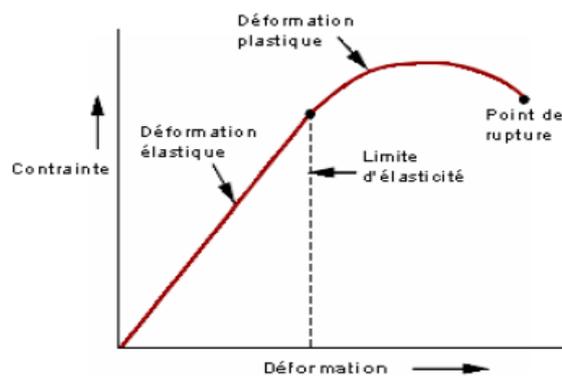
Par convention, on s'intéresse à la contrainte en fonction de la déformation, $\sigma = f(\varepsilon)$, c'est-à-dire les efforts à exercer pour imposer une déformation donnée.

L'essai le plus courant est l'essai de traction simple, réalisé sur des pièces, faites dans le matériau que l'on souhaite tester. Le dispositif utilisé pour l'essai va exercer une force de traction (contrôlée) de part et d'autre de l'éprouvette, dont la section (connue) permet de déduire σ aux bords.

La dépendance entre déformation et contrainte n'est pas simple Figure(III.48). En fait, on devine qu'elle dépend de nombreux paramètres, par exemple la température.

On y constate clairement sur cette figure deux comportements, pour de petites déformations, on observe une relation de proportionnalité entre les déformations et les contraintes, relation que nous précisons plus tard. Le comportement du matériau ne dépend pas du temps et les déformations sont réversibles: lorsque l'on cesse d'exercer des efforts sur la pièce, elle reprend sa forme d'origine.

Certains matériaux, cependant, conservent cette réversibilité mais avec une dépendance non linéaire entre déformations et contraintes. Le comportement devient ensuite plastique si l'on augmente la déformation jusqu'en un point donné appelé la limite élastique. Si on relâche la contrainte dans ce cas le matériau fera revenir dans une nouvelle position d'équilibre, différente de la première, mais selon une pente égale à celle de son comportement élastique.



Figure(III.48): Comportement d'un matériau ordinaire sous l'effet d'une contrainte uni-axiale (traction).

4.7.3.1. Loi de Hooke

En 1678, Robert Hooke publie l'article qui contient les résultats des expériences de Hooke sur les corps élastiques. C'est le premier article publié dans lequel les propriétés élastiques des matériaux sont discutées. La loi de Hooke est une loi de comportement des solides soumis à une déformation élastique de faible amplitude. Elle a été énoncée par Robert Hooke, par la phrase en latin (expériences datant de 1675). Ce qui signifie « telle extension, telle force », ou bien en termes modernes « l'allongement est proportionnel à la force ». Hooke désirait obtenir une théorie des ressorts, en soumettant ces derniers à des forces croissantes successives. De sa loi deux aspects sont importants :

1. La linéarité.
2. L'élasticité.

Ces deux aspects ne sont pas identiques, la linéarité exprime « l'allongement est proportionnel à la force », l'élasticité exprime que cet effet est réversible et permet donc de revenir à l'état initial tel un ressort soumis à de faibles forces. L'élasticité a une limite, qui est indépendante de la notion de linéarité, Hooke n'a considéré que la phase élastique et linéaire, donc proportionnelle et réversible.

4.7.3.2. Matrice des constantes et des compliances élastiques

Les constantes élastiques exigent la connaissance de la courbe de l'énergie en fonction de la déformation de la maille élémentaire. Les matériaux à structure cristalline cubique possèdent trois constantes élastiques indépendantes: C_{11} , C_{12} et C_{44} . Donc, un ensemble de trois équations est nécessaire pour les calculer. Les matériaux cubiques possèdent trois constantes élastiques indépendantes, le C_{11} , C_{12} et C_{44} ; ce système peut être exprimé comme combinaison linéaire de C_{11} et C_{12} .

Dans les systèmes cubiques, il n'y en a plus que trois éléments indépendants non nuls: C_{11} , C_{12} et C_{44} . La matrice $[C]$ s'écrit dans ce cas [68].

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{III-26})$$

La matrice des compliances élastiques $[S]$ qui a la même forme de $[C]$, est reliée réciproquement à la matrice $[C]$ par la relation de Hooke, elle s'écrit donc de cette forme [69] :

$$\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{III-27})$$

Les équations explicites pour les composantes S_{ij} en fonction des termes C_{ij} sont données par [70] :

$$\begin{cases} S_{11} = \frac{(C_{11} + C_{12})}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \\ S_{12} = \frac{(-C_{12})}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \\ S_{44} = \frac{1}{C_{44}} \end{cases} \quad (\text{III-28})$$

Le but de calcul des compliances élastiques S_{ij} est de les utiliser ensuite pour le calcul de certains paramètres mécaniques, tels que le module de Young et le coefficient de Poisson.

4.7.4. Propriétés mécaniques

La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par Born et Huang [71,72] qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en une série de puissance (power series) des contraintes, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques, tout en considérant l'énergie positive. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie (critère de Born). Une matrice est positivement définie si ses déterminants d'ordre successifs qui la composent sont tous positifs. La condition de stabilité dynamique ou mécanique d'un réseau implique que la variation d'énergie sous toute petite déformation est positive. Cette condition peut être formulée en termes des constantes élastiques C_{ij} .

Pour le système cubique, ces critères sont donnés par les relations suivantes:

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad , \quad C_{11} - C_{12} > 0 \quad , \quad C_{44} > 0 \quad , \quad C_{11} > 0 \quad (\text{III-29})$$

Et le module de compression β_0 doit satisfaire le critère :

$$C_{12} < \beta < C_{11} \quad (\text{III-30})$$

Ces critères sont satisfaits à la pression nulle étudiée, donc tous ces composés sont mécaniquement stables.

L'anisotropie présente la dépendance des propriétés d'un matériau avec la direction de la mesure. Elle est définie par le facteur d'anisotropie A ou encore le rapport de Zener Z qui est le rapport des deux constantes C_{44} et C_s , C_s est la constante de cisaillement dans le cas isotrope, elle est donnée par la relation suivante:

$$C_s = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (\text{III-31})$$

Pour les systèmes cubiques, le facteur d'anisotropie est donné par la relation suivante [73]:

$$A = Z = \frac{c_{44}}{c_5} = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}}. \quad (\text{III-32})$$

Pour un cristal isotropie, on a $A=1$ et l'écart par rapport à 1 est une mesure du degré d'anisotropie. Si $A < 1$ le cristal est plus rigide le long de la direction $\langle 100 \rangle$ du cube, alors que si $A > 1$, il est plus rigide le long des axes $\langle 111 \rangle$ [65]. Le facteur d'anisotropie des composés étudiés est reporté dans le Tableau (III.12). Il a été trouvé que $A \neq 1$ pour les trois composés, indiquant ainsi qu'ils sont élastiquement anisotropes.

La connaissance des constantes élastiques nous permet de calculer la compressibilité B , les modules d'Young et de cisaillement E et G , ainsi que le coefficient de Poisson σ qui sont des paramètres importants dans les applications technologiques et fournissent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau, peuvent être calculés à partir des formules ci-dessous:

$$\beta = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III-33})$$

$$G = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \right] \quad (\text{III-34})$$

$$E = \frac{9\beta G}{3\beta + G} \quad (\text{III-35})$$

$$\sigma = \frac{3\beta - 2G}{2(3\beta + G)} \quad (\text{III-36})$$

4.7.5. Méthodes de calcul *ab-initio* des modules d'élasticité

Comme nous l'avons vu, un monocristal peut être anisotrope élastiquement. Concernant les polycristaux, il s'agit d'un ensemble de grains cristallins dont les orientations sont réparties plus ou moins aléatoirement dans l'espace. De fait, si les cristaux (grains) sont intrinsèquement anisotropes, le comportement du polycristal sera forcément hétérogène.

Idéalement, afin de modéliser parfaitement l'élasticité d'un polycristal, il faudrait connaître l'orientation et la forme de chaque grain, ainsi que leurs interactions en tout point.

Evidemment, un calcul englobant toutes ces informations serait beaucoup trop long à mettre en oeuvre. Le seul moyen pour établir les modules d'élasticité des polycristaux à partir des calculs *ab-initio*, est de calculer d'abord les constants élastiques mono cristallins C_{ij} puis transformer ces données à des quantités macroscopiques utilisant des méthodes permettant de calculer la moyenne basant sur la mécanique statique. Les modèles les plus basiques supposent des hypothèses fortes comme:

- Modèle de Reuss.
- Modèle de Voigt.

Les méthodes les plus rudimentaires sont celles de Voigt-Reuss-Hill [74,75], celles utilisées dans la présente thèse.

4.7.5.1. Méthode de Voigt (Voigt, 1928)

Dans le cas de l'hypothèse de Voigt [76], la déformation est supposée constante dans tout le polycristal et égale à la déformation macroscopique appliquée à l'échantillon. Ceci revient à prendre une moyenne sur les modules élastiques C_{ij} .

$$C^{voigt} = \bar{C} \quad (\text{III-37})$$

où la barre indique une moyenne sur tout l'espace des orientations. Dans cette approche, le module de compressibilité et le module de cisaillement sont exprimés en fonction des C_{ij} par les expressions générales suivantes [76]:

$$B^{voigt} = (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23})/9 \quad (\text{III-38})$$

$$G^{voigt} = [C_{11} + C_{22} + C_{33} - (C_{12} + C_{13} + C_{23})]/15 + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})/15 \quad (\text{III-39})$$

4.7.5.2. Méthode de Reuss (Reuss, 1929)

Dans l'hypothèse de Reuss [77], la contrainte est supposée constante dans tout le polycristal et égale à la contrainte macroscopique. La moyenne est prise sur les coefficients de déformabilité S_{ij} .

$$S^{Reuss} = \bar{S} \quad (\text{III-40})$$

Dans l'approche de Reuss, les deux modules d'élasticité B et G sont données en fonction des constantes de déformabilités comme suit:

$$(B^{Reuss})^{-1} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \quad (\text{III-41})$$

$$(G^{Reuss})^{-1} = [4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{23} + S_{13} + S_{12}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})]/15 \quad (\text{III-42})$$

4.7.5.3. Méthode de Hill (1952)

Hill [78,75] a montré que la méthode de Voigt et celle de Reuss donnent les limites entre lesquelles se situent les modules élastiques réels du polycristal ; le module d'un solide polycristallin est forcément compris entre les deux modules (celui de Voigt et celui de Reuss). Le module de Voigt étant la limite supérieure et le module de Reuss la limite inférieure. Il a aussi observé que la valeur moyenne de ces quantités donne des résultats proches des valeurs mesurées expérimentalement. Les valeurs réelles des constantes d'élasticité isotropes:

$$C^{iso} = C^{Hill} = (C^{voigt} + C^{Reuss})/2 \text{ et } S^{iso} = S^{Hill} = \frac{S^{voigt} + S^{Reuss}}{2} \quad (\text{III-43})$$

Les modules d'élasticité réels, B et G , approximés par la moyenne de Hill sont donné par:

$$B^{iso} = B^{Hill} = (B^{voigt} + B^{Reuss})/2 \text{ et } G^{iso} = G^{Hill} = (G^{voigt} + G^{Reuss})/2 \quad (\text{III-44})$$

Pour les systèmes possédant la symétrie cubique B et G , dans l'approche de Voigt sont donnés par les expressions suivantes:

$$B^{voigt} = (C_{11} + 2C_{22})/3 \text{ et } G^{voigt} = (C_{11} + C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (\text{III-45})$$

Dans l'approche de Reuss, ces deux modules sont exprimés en fonction des S_{ij} comme suit:

$$B^{Reuss} = [3(S_{11} + 2S_{12})]^{-1} \text{ et } G^{Reuss} = 5(4S_{11} - 4S_{12} + 3S_{44})^{-1} \quad (\text{III-46})$$

B^{Reuss} et G^{Reuss} , pour les systèmes cubiques, peuvent être exprimés en C_{ij} comme suit

$$B^{Reuss} = (C_{11} + 2C_{12})/3 \text{ et } G^{Reuss} = 5(C_{11} - C_{12})C_{44}/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})] \quad (\text{III-47})$$

4.7.6. Résultats et discussions

Les constantes élastiques sont des paramètres important qui déterminent la réponse du cristal aux forces externes et jouent un rôle important pour déterminer la résistance, la fragilité (ductilité) et la dureté des matériaux. Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} à pression nulle sont regroupées dans le Tableau (III.11) pour la structure zinc blende.

Pour faire une comparaison, nous avons rapporté les données expérimentales et théoriques disponibles éditées précédemment. Mais il n'existe pas de résultats expérimentaux sur les propriétés élastiques des composés qui ont fait objet de notre étude mais des résultats théoriques existent dans la littérature et concernent le composé binaire hôte ZnSe. Il est bien connu qu'un cristal cubique n'a que trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} sont calculées en utilisant un

calcul numérique des premiers principes en calculant les composantes du tenseur des contraintes ε pour les petites déformations. Nous avons utilisé la méthode développée récemment par Charpin et All intégrée dans le code Wien2K [13].

Les matériaux étudiés sont caractérisés par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , signifiant qu'ils sont plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.

Les constantes élastiques sont positives et satisfont les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques: $(C_{11}-C_{12}) > 0$; $(C_{11}+2C_{12}) > 0$; $C_{11} > 0$; $C_{44} > 0$. Le module de compressibilité satisfait aussi la condition $C_{12} < B < C_{11}$ et par conséquent nos composés sont considérés stables.

Il peut être remarqué que C_{11} décroît en valeurs lorsque l'on passe de 0.25 à 0.75 pour $\text{Zn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}$, $\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Se}$ et de $x=0.25$ et 0.5 pour $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Se}$. Les constantes élastiques sont inversement proportionnelles au paramètre de maille et ainsi les distances entre les atomes. Les constantes élastiques obtenues par ZnSe en particulier C_{11} , C_{12} sont inférieure par rapport aux données expérimentales et théoriques [28]

Tableau (III.11): Valeurs calculées des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} (en Gpa)

Alliages	C_{11} (Gpa)			C_{12} (Gpa)			C_{44} (Gpa)		
	Nos calculs	Exp	theo	Nos calculs	Exp	theo	Nos calculs	Exp	theo
ZnSe	59.84	82.8 ^a 85.9 ^e	82.45 ^b 84.0 ^c 91.2 ^d	22.46	46.2 ^a	42.71 ^b 49 ^c 58.2 ^d	31.84	41.2 ^a	35.5 ^b 55.8 ^c 42.0 ^d
Zn _{0.75} Mn _{0.25} Se	45.34			11.93			18.21		
Zn _{0.5} Mn _{0.5} Se	38.65			3.38			12.75		
Zn _{0.25} Mn _{0.75} Se	36.48			-2.07			7.51		
Zn _{0.75} Co _{0.25} Se	52.76			19.26			24.64		
Zn _{0.5} Co _{0.5} Se	49.76			13.91			18.94		
Zn _{0.25} Co _{0.75} Se	56.81			23.03			20.34		
Zn _{0.75} Fe _{0.25} Se	53.14			30.05			18.88		
Zn _{0.5} Fe _{0.5} Se	50.03			19.73			13.59		
Zn _{0.25} Fe _{0.75} Se	41.86			17.45			7.68		

^aRef [79] ^bRef [23], ^cRef [28], ^dRef [80] ^eRef[81]

Nos résultats concernant la compressibilité B le facteur d'anisotropie (A), le module de Young (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson (σ) des composés $Zn_{1-x}TM_xSe$ à $x=0.25$, 0.5 et 0.75 en utilisant l'approximation GGA sont donnés dans le Tableau (III.12).

On sait que la valeur du rapport B/G est utilisée comme critère qui permet la séparation entre la ductilité et la fragilité [86 ,87] des matériaux. Lorsque ce rapport $B/G \geq 1.75$ on peut considérer le matériau comme ductile sinon il est fragile. Par conséquent, selon le Tableau (III.12) tous les composés sont fragiles sauf le composé $Zn_{0.25}Co_{0.75}Se$ est ductile.

Afin de vérifier la crédibilité de ce rapport B/G on peut déterminer par voie expérimentale le rapport de Poisson σ . Si $B/G \geq 1.75$, si $\sigma > 0.26$ (1/3) le matériau est ductile, sinon il est fragile.

On peut classer le composé ZnSe et le composé $Zn_{1-x}Co_xSe$ ($x=0.75$) parmi les matériaux ductiles puisque leurs valeurs de B/G est supérieure à 1,75.

L'anisotropie élastique de tout cristal peut être caractérisée par le rapport d'anisotropie de Zener A qui exprime le rapport des deux coefficients extrêmes d'élasticité et de cisaillement. Lorsque A est égal à l'unité, les propriétés élastiques sont isotropes, mais elles peuvent différer de l'isotropie si A est supérieur ou inférieur à l'unité. Dans notre cas, la déviation de l'unité est notée, ce qui confirme l'anisotropie mécanique de ces composés.

Les matériaux étudiés sont anisotropes en général en raison de le fait que les valeurs de A soient supérieures à 1. Cependant, A est inférieur à 1 pour les composés $Zn_{1-x}Mn_xSe$ à 0.5 et 0.75 et donc moins rigides.

Le module de Young E et le coefficient de Poisson σ sont également des paramètres importants dans les applications technologiques [54,77]. Ils définissent la rigidité d'un matériau. Le module de Young diminue lorsque nous passons de 0.25 à 0.75. Le coefficient de Poisson σ indique le type de forces interatomiques, où le matériau a une liaisons ionique si σ est compris entre 0.17 et 0.28 [79].

Le coefficient de Poisson σ donne la nature des liaisons entre les atomes. Pour une liaison covalente, la valeur de σ est assez faible ; elle est définie comme étant égale à 0.1, pour les liaisons ioniques et métalliques les valeurs de coefficient de Poisson σ sont égales à 0.25 et 0.33 respectivement.

Les valeurs calculées du coefficient de Poisson pour nos matériaux sont compris entre 0.17 à 0.26 ce qui conduit à un caractère covalent pour le composé $Zn_{1-x}Mn_xSe$ et $Zn_{1-x}Fe_xSe$ et de 0.21 à 0.26 ce qui conduit à un caractère ionique pour le composé $Zn_{0.25}Co_{0.75}Se$.

Nous informe aussi sur le caractère malléable (ductile) ou fragile des matériaux lorsque σ est supérieur à 0.33 on parle d'un matériau ductile. Au contraire, si σ est inférieur à 0.33 le matériau est fragile. à partir du Tableau(III.12) on peut déduire que $Zn_{1-x}TM_xSe$ (Mn, Co et Fe) sont des matériaux fragiles. Ces résultats sont confirmés par la pression de Cauchy (C_P) et l'indice de ductilité de Pugh (B/G). La pression de Cauchy est définie comme la différence entre les deux constantes élastiques ($C_{12}-C_{44}$). Si cette pression est positive, il s'agit d'un matériau ductile et fragile si la pression est négative. Pour la plupart des composés la pression de Cauchy calculée est négative,

ce qui confirme clairement la nature fragile. Un autre indice de fragilité est le rapport (B/G).

Dans le cas des alliages ternaires, il n'existe pas d'autres travaux similaires afin de pouvoir faire une comparaison, donc on considère ces résultats des constantes élastiques comme une base de référence servant d'avantage les futures projets. Selon les critères de la stabilité de Born, tous les composés sont mécaniquement stables.

Tableau(III.12): Module de compression β_0 (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson σ et rapport β/G des trois composés $Zn_{1-x}TM_xSe$ dans la phase zinc-blende.

Composées	ZnSe			$Zn_{1-x}Mn_xSe$			$Zn_{1-x}Co_xSe$			$Zn_{1-x}Fe_xSe$			Theo ZnSe
	X	0.25	0.5	0.75	0.25	0.5	0.75	0.25	0.5	0.75			
Our work													
A	1.703	1.08	0.72	0.390	1.47	1.05	1.20	1.75	1.08	1.02		0.91 ^{ac} ,	
$B_v/B_R/B_H$	34.92	23.671	15.142	10.775	30.431	25.868	34.295	30.303	25.741	19.079		1.78 ^b	
β/G	262.43	221.183	202.282	178.663	239.237	224.8	226.358	254.088	229.87	220.214		60.7 ^c	
E_v	63.607	42.112	33.323	26.606	52.179	44.880	48.035	58.612	45.991	39.831			
E_R	60.253	42.053	32.696	22.813	50.695	44.855	47.701	55.237	45.935	39.869			
E_H	61.942	42.082	33.010	24.759	51.440	44.867	47.868	56.937	45.962	39.869		88.3 ^c	
σ_V	0.196	0.195	0.133	0.088	0.214	0.210	0.266	0.177	0.202	0.151		72.25 ^b	
σ_R	0.212	0.196	0.140	0.147	0.222	0.211	0.268	0.196	0.202	0.151			
σ_H	0.204	0.196	0.136	0.117	0.218	0.210	<u>0.267</u>	0.186	0.202	0.151		0.25 ^c 0.276 ^b	
G_v	26.582	17.609	14.703	12.222	21.487	18.533	18.963	24.886	19.128	17.310		40.5 ^c	
G_R	24.848	17.578	14.339	9.944	20.737	18.520	18.807	23.089	19.099	17.309		29.7 ^c	
G_H	25.715	17.593	14.521	11.083	21.112	18.526	18.885	23.987	19.113	17.309		35.1 ^c	
B/G	1.357	1.345	1.042	0.972	1.441	1.396	1.815	1.263	1.346	1.102			

^cRef [23], ^bRef [27]

$A > 1$ rigide

$B/G \geq 1.75$

fragile/ductile

Bibliographique

- [1] C.X. Shan¹, Z. Liu, X.T. Zhang, C.C. Wong, S.K. Hark, *Nanotechnology*, 17, 5561 (2006).
- [2] A.Qteish and A Muñoz .Printed in the UK,*J. Phys.:Condens. Matter* 12,1705-1713(2000)
- [3] G. Jacopin, « Nanofils de semiconducteurs à grande énergie de bande interdite pour des applications optoélectroniques », Thèse de Doctorat, Université Paris-sud, (2012).
- [4] Sowa, H. Relations between the zinc-blende and the NaCl structure type. *Acta*
- [5] Abedalhasan BREIDI Thèse de Doctorat, Université PAULVERLAINE METZ.L'UNIVERSITÉ LIBANAISE (2011).
- [6] Hull S and Keen D A , *Phys. Rev. B* 50 5868, 1994
- [7] Mujica A, Needs R J andMuñoz A ,*Phys. Rev. B* 52 8881, 1995
- [8] McMahan M I, Nelmes R J, Allan D R, Belmonte S A and Bovornratanaraks T , *Phys. Rev. Lett.* 80 5564, (1998).
- [9] D.D. Koelling, B.N. Harmon, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 10 ,3107. (1977)
- [10] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.*147.71. (2002)
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 ,864. (1964)
- [12] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 ,1133. (1965)
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat, Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, (2011).
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 .3865. (1996)
- [15] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47. 13164. (1993)
- [16] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 .226401. (2009)
- [17] J. M. Drolot, J. P. Bailon, J. Masounave, des matériaux, édition de l'école polytechnique de Montréal
- [18] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30, 5390 (1944).
- [19] Mujica A, Muñoz A and Needs R J . *Phys. Rev. B* .57 .1344. 1998.
- [20] Karzel.H .*et al Phys. Rev. B* 53 11 425 (1996).
- [21] Qteish A and Parrinello M .*Phys. Rev. B* at pres. 2000.
- [22] O.Zakharov, A Rubio, X Blase, M L Cohen and S G Louie, *J. Phys. Rev. B* 50(15) (1994)
- [23] P.K.Saini,DSingh andDS Ahlawat, *Chalcogenide Lett.* 11, 405 (2014)

- [24] R. Khenata, A Bouhemadou, M Sahnoun, A H Reshak, H Baltache and M Rabah, *Comput. Mater. Sci.* 38, 29 (2006)
- [25] M.I. Mc Mahon, R.J. Nelmes, D.R. Allan, S.A. Belmonte, T. Bovomratanaraks, *Phys. Rev. Lett.* 80, 5564 (1998)
- [26] M.Bilal, M Shafiq, I Ahmad and I Khan, *J. Semicond.* 35, 072001 (2014)
- [27] D.Varshney,USharma and NKaurav, *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 075204 (2008)
- [28] B. N. Brahmi , A. E. Merad, M. R. Boufatah ,CNPA VIII, Béjaia 11-13 novembre (2008).
- [29] H Venghaus, *Phys. Rev. B* 19, 3071 (1979)
- [30] P Dufek, P Blaha and K Schwarz, *Phys. Rev. B* 50, 7279 (1994).
- [31] W.H.Strehlow and E.L.Cook, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2, 163 (1973)
- [32] M. Baranowski, J. W. Allen, and G. L. Pearson, *Phys. Rev.* 160, 627 (1967).
- [33] Y. M. Lu, C. M. Chang, S. I. Tsai, T. S. Wey, *Thin Solid Films*, 56, 447–448 (2004).
- [34] M. Surma, and M. Godlewski, *Phys. Rev. B*, **50**, 8319 (1994).
- [35] M. Surma, A. J. Zakrzewski, and M. Godlewski, *Phys. Rev. B*, **52**, 11879 (1995).
- [36] I. T. Sorokina, *Opt. Mater.* **26**, 395 (2004).
- [37] Y. Zhang, Y. Shen , X. Wang, L. Zhu, B. Han, L. Ge, Y. Tao, A. Xie. *Materials Letters* , 78(1), 35 (2012).
- [38] E. M. Olano, C. D. Grant, T. J. Norman, E. W. Castner, and J. Z. Zhang, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5, 1492 (2005).
- [39] A. K. Burger, J. O. Chattopadhyay, Ndap, X. Ma, S.H. Morgan, C.I. Rablau, C. H. Su, S. Feth, R.H. Page et K.I. Schaffers , *Journal of Crystal Growth*, 225, 249 (2001).
- [40] Y. Xiao-Li, W. Dong-Qing, C. Yan, J. Guang-Fu, Z. Qing-Ming, G. Zi-Zheng, *Comput. Mater. Sci.* 58 125; (2012)
- [41] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* 158 57 (2004).
- [42] F.soltani, H.baaziz , Z charifi, Fel haj hassan and H hamad *Pramana .J. Phys.* 019-1775-6 (2019).
- [43] L Vegard, *Z. Phys.* 5, 17 (1921).
- [44] H .Yahi and A Meddour, *J. Magn. Magn. Mater.* 401, 116 (2016)
- [45] F.Benkabou, H Aourag and M Certier, *Mater. Chem. Phys.* 66, 10 (2000)

- [46] Tanveer, W., Mahmood, Q., Faridi, M. A., Yaseen, M., Ramay, S. M., & Mahmood, A.. Study of Electronic, Mechanical, Magnetic, and Optical Properties of Mg_{0.75} TM_{0.25}S/Se (TM= Fe, Co, Ni): A First Principle Approach. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 1-11. (2017)
- [47] Mahmood, Q, Hassan, M., & Noor, N. A. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(50), 506001 (2016).
- [48] M. Sachs., *Solid State Theory*, (New York, McGraw-Hill Book Company,).159-160; 238-242 (1963).
- [49] S. I. Tomonaga, university of Chicago press, 1997. ISBN 0-226-80794-0 (1997)
- [50] V. Vleck, J. H. Theory of the variations in paramagnetic anisotropy among different salts of the iron group. *Physical Review*, 41(2), 208 (1932).
- [51] B. H. Termaufspaltung in kristallen. *Annalen der Physik*, 395(2), 133-208 (1929).
- [52] S. Sanvito, P. Ordejon, N.A. Hill, *Phys. Rev. B*63 165206 (2001).
- [53] E. Francisco, M.A. Blanco and G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B.* 63, 94107 (2001).
- [54] A. Otero-de-la-Roza, and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 182, 1708 (2011).
- [55] A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, I.P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, Academic Press, (1971).
- [56] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, *Phys. Rev. B* 66 144112 (2002).
- [57] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct. Theochem.* 368 245 (1996).
- [58] J.P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, Cambridge University Press, Oxford, , 39 (2000).
- [59] P. Debye. *Ann. Phys*, 39 789 (1912).
- [60] J. R. Christman, *Fundamentals of Solid State Physics* (New York: Wiley), (1988).
- [61] P. Ravindran, L. Fast, P. A. Korzhavyl, B. Johansson, J. Wills and O. Eriksson, *J. Appl. Phys.* 8 84 (1998).
- [62] V. Trinite, *Thèse de Doctorat en physique*, Ecole Polytechnique, France (2006).
- [63] J. R. Barber, 2nd edition, Kluwer Academic Publishers, New York (2004).
- [64] R. E. Newnham, Oxford University Press, (2005).
- [65] J. F. Nye, Clarendon, Oxford, (1972).
- [66] C. Kittel, 8th edition John Wiley & Sons, New York, (2005).

- [67] V. Trinite, Thèse de Doctorat en physique, Ecole Polytechnique, France (2006).
- [68] N. Labгаа, Thèse de Doctorat en physique du solide, Université Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [69] M. Grundmann, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2006).
- [70] S. Adachi, John Wiley & Sons, New York, (1992).
- [71] M. Born, Proc. Cambridge Philos. Soc 36, 160 (1940).
- [72] M. Born et K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [73] C. Zener. Elasticity and anelasticity of metals. Chicago: University of Chicago Press (1948).
- [74] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik. Leipzig: Teubner; (1928).
- [75] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London 65, 396 (1952).
- [76] E. Schreiber, O. L. Anderson et N. Soga, Elastic constants and their measurement (Mc Graw-Hill, Inc. USA) (1973).
- [77] A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech. 9, 49 (1929).
- [78] R. Hill, Proc. Phys. Soc. A 65, 349 (1952).
- [79] P. Ravindran, L. Fast, P. A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills and O. Eriksson, J. Appl. Phys. 84, 4891 (1998).
- [80] Y. A. Burenkov, S. Y. Davydov and S. P. Nikanorov, *Phys. Solid State* 17, 1446 (1975).
- [81] H. Y. Wang, J. Cao, X. Y. Huang and J. M. Huang *Condens. Matter Phys.* 15, 13705 (2012)
- [82] S. F. Pagh, *Philos. Mag.* 45, 823 (1954).
- [83] F. Peng, D. Chen and X. D. Yang, *Solid State Commun.* 149, 2135 (2009)
- [84] Z. Charifi, H. Baaziz, Y. Saeed, Ali. Reshak and F. Soltani, *Phys. Status Solidi B* 249, 18 (2011).

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre travail a été conçu dans le but d'étudier les différentes propriétés physiques des semi-conducteurs magnétiques dilués: ($Zn_{1-x}Mn_x$ Se, $Zn_{1-x}Co_x$ Se et $Zn_{1-x}Fe_x$ Se) à différentes concentrations en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans la théorie de la fonctionnelle de la densité polarisée en spin (SP-DFT) ; qui est une méthode de calcul ab initio dotée de performantes capacités pour décrire efficacement les systèmes magnétiques, en particulier les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) implémentée dans le code Wien2K.

Nous avons commencé par l'étude des propriétés structurales et électroniques du semi-conducteur hôte ZnSe dans la phase zinc blende (ZB). L'étude de volume d'équilibre pour ce composé avec les deux approximations GGA et LDA nous a donné des paramètres de réseaux proches à ceux trouvés expérimentalement par la GGA et légèrement inférieurs à ceux trouvés par la LDA pour cela on a adopté l'approximation GGA.

Les valeurs des autres paramètres tels que le module de compressibilité B et sa dérivée B' ainsi que l'énergie de cohésion E_{coh} , ont été aussi déterminées. Pour les alliages ternaires, il n'existe pas de travaux pour faire la comparaison. L'influence du dopant TM (TM = Mn, Co et Fe) sur les différentes propriétés du binaire dans la maille cristalline de ZnSe au site de l'atome Zn à conduit à une diminution des paramètres de réseau avec l'augmentation de la concentration x pour les $Zn_{1-x}Co_x$ Se et $Zn_{1-x}Fe_x$ Se et donc à une augmentation de la dureté de nos composés étudiés et l'inverse pour $Zn_{1-x}Mn_x$ Se.

De plus, les énergies de cohésion calculées à différentes concentrations montrent que l'introduction des dopants TM (TM = Mn, Co et Fe) dans nos composés renforce leurs cohésions par l'effet des orbitaux localisés $3d$.

Concernant l'étude des propriétés électroniques, l'analyse des bandes d'énergies électroniques et des densités d'états électroniques calculées en spins polarisés a montré que les trois composés ternaires sont soit des semi-conducteurs ferromagnétiques, soit des demi-métaux ferromagnétiques. Ce comportement ferromagnétique semi-conducteur en spins polarisés des ternaires peut leur conférer d'excellentes propriétés magnétiques. Ces résultats sont un bon indicateur aux expérimentateurs en matière d'orientation dans leurs travaux de recherche sur ces matériaux.

Le gap des bandes énergétiques est calculé par les trois approximations GGA, EV-GGA et mBJ-GGA, alors que la nature métallique domine la partie des « Spin-Up ». Une amélioration progressive de ce gap dans la partie minoritaire est obtenue en utilisant les trois approximations respectivement la plupart des composées étudiées montre une polarisation de spin parfaite (100%) au niveau de fermi en utilisant l'approximation mBJ-GGA.

Les paramètres d'échange $\Delta x(d)$ et $\Delta x(pd)$ sont estimés à partir des courbes de la densité d'états partielle (PDOS), dont l'objectif est de décrire le processus de l'échange qui est due à l'effet de Mn-3d, Fe-3d et Co-3d où le signe négatif de $\Delta x(pd)$ prouve que le potentiel effectif est plus attractif pour les spins minoritaires en comparaison avec les spins majoritaires. La similarité de signe entre les constantes d'échange $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ indique que les électrons de la bande de valence et ceux de la bande de conduction interagissent de manière identique durant le processus d'échange.

La densité des états totale et partielle montre que les pics sont dû aux électrons d des métaux de transition Mn, Co et Fe. Le moment magnétique total des spins des alliages $Zn_{1-x}Mn_xSe$ est supérieur à celui de la $Zn_{1-x}Fe_xSe$ et $Zn_{1-x}Co_xSe$. Cette augmentation du moment magnétique est due à la forte électronégativité des atomes du Mn. Le moment magnétique total de ces alliages est principalement dû aux atomes des éléments de transition Mn, Fe et Co, la réduction du moment magnétique atomique de l'atome de transition dopant est observé à partir de son propre moment atomique libre. Cette réduction est due à l'hybridation entre les états $3d$ de l'élément de transition et les états p de l'anion, ainsi cette hybridation génère des petits moments magnétiques locaux sur les sites non-magnétiques pour les anions et les cations.

Les propriétés thermodynamiques sont prédites par le modèle quasi harmonique de Debye dans la gamme de pression de 0 à 8 GPa et de température de 0 à 600 K. Cette étude nous a permis d'avoir une idée globale sur l'effet de la température et de la pression sur certains paramètres macroscopiques comme le paramètre cristallin, le module de compressibilité, les capacités calorifiques C_v et C_p et la température de Debye.

On a évalué les constantes élastiques indépendantes à haute et à pression nulle, le module de compressibilité B et le module de cisaillement G . De plus, on a effectué les estimations numériques d'un ensemble de paramètres élastiques (module d'Young E , rapport de Poisson) de nos composés dans le cadre de l'approximation de Voigt-

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

Enfin, les composés $Zn_{1-x}TM_x$ Se (TM= Mn, Co et Fe à $x= 0.25, 0.5$ et 0.75) et à cause de leurs semi-conductivités et demi-métallicité ferromagnétiques peuvent être considérés comme de bons candidats pour des applications dans les dispositifs spintroniques et les appareils électroniques. Les résultats de ce travail sont prometteurs pour de futures recherches expérimentales.