



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la

Recherche Scientifique

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie Électrique

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme

DE DOCTORAT EN SCIENCE

Spécialité : Électronique

Par

ZITOUNI ALI

***Etude des propriétés optoélectroniques
et magnétiques du semiconducteur CdTe
à désordre corrélé***

Soutenue le : 19 /11 / 2014

Devant le jury composé de :

Président	Mr. Abdelkader BOUKORTT	Pr.	Université de Mostaganem
Examineur	Mr. Hocine AIT KACI	Pr.	Université U.S.T.O - Oran
Examineur	Mr. Bousif ABBAR	Pr.	Université de Sidi Bel Abbas
Examineur	Mr. Bachir BOUHAFS	Pr.	Université de Sidi Bel Abbas
Examineur	Mr. Redouane DJELTI	M.C.A	Université de Mostaganem
Rapporteur	Mr. Samir BENTATA	Pr.	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2014 / 2015

Dédicace

Grâce à mon "Dieu" Je dédie ce modeste travail :

Aux plus chères personnes dans ma vie :

Mes très chers parents.

Mon encadreur M. **Samir BENTATA** pour ses conseils techniques et son aide illimitée.

Ma femme et mes enfants «**Chaima, Ikram, Aboubakr essedik** et **Mohamed nour el islam** ».

Mes frères et mes sœurs chaqu'un son nom.

Toute ma famille.

Et mes amis.

A. ZITOUNI

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Technologie et Propriétés du Solide (LTPS) Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.

*Je tiens tout d'abord à remercier particulièrement mon encadreur M. **Samir BENTATA**, professeur à l'université de Mostaganem, Doyen de la FST, Chef d'équipe de Modélisation et Simulation pour m'avoir accueilli dans son équipe, et avoir encadré ce travail, et qui m'a beaucoup soutenu durant ces années de recherche.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à M. **Abdelkader BOUKORTT**, professeur à l'université de Mostaganem qui a accepté de présider le jury de cette thèse.*

*Je veux remercier vivement aussi l'ensemble des membres du jury ; tout d'abord M. **Bachir BOUHAFS**, professeur à l'université de Sidi Bel Abbes, et directeur du laboratoire (LMSSM), M. **Bousif ABBAR**, professeur à l'université de Sidi Bel Abbes, M. **Hocine AIT KACI**, professeur à l'université d'USTO, et M. **Redouane DJELTI**, Maître de conférences classe A à l'université de Mostaganem pour avoir accepté d'être des examinateurs de ma thèse, qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.*

Enfin, Je remercie également tous mes collègues du laboratoire, grâce aux quels ce travail a pu être effectué dans une ambiance agréable et sereine.

Merci à Dieu

Summary

In this work, we performed ab-initio calculations using the method of plane waves full potential linearized augmented (FP- LAPW) based on the theory of density functional theory (DFT) to determine the structural, electronic and magnetic properties of CdTe, CdCoTe, CdFeTe and CdMnTe compounds in the cubic phase. We used the generalized gradient approximation (GGA) to treat the term of the exchange and correlation potential. The results obtained show that the test compounds are half- metals in direct gap majority spins against by the compounds possess an indirect gap in the minority spin.

Keywords:

ab-initio calculation, DFT, GGA, structural properties, semi-metallic

Résumé

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs ab-initio en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés CdTe, CdCoTe, CdFeTe et CdMnTe. On a utilisé pour cela l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation pour les propriétés électroniques. Tout cela est effectué avec le code WIEN2K. Les résultats obtenus montrent que les composés étudiés sont des demi-métaux à gap direct pour la direction du spin majoritaire.

Mots clés : calcul ab-initio, DFT, GGA, propriétés structurales, demi- métallique

ملخص

في هذا العمل، أجرينا حسابات *ab-initio* منذ البداية باستخدام طريقة تقريب الأمواج المستوية الخطية (FP-LAPW) على أساس نظرية تابعة الكثافة (DFT) لتحديد الخواص البنيوية، الإلكترونية و المغناطيسية للمركبات CdTe، CdCoTe، CdFeTe و CdMnTe في الطور المكعب. استخدمنا تقريب التدرج المعمم (GGA) لإيجاد كمون التبادل و الارتباط. النتائج التي تم الحصول عليها تشير إلى أن المركبات المدروسة هي مركبات أنصاف معادن في الإتجاه الدوراني لأكثرية الإلكترونات وهي تملك فجوة غير مباشرة في هذا الإتجاه.

الكلمات المفتاحية :

حساب *ab-initio*، DFT، GGA، الخواص البنيوية، شبه معدنية

Introduction générale	1
-----------------------	---

Chapitre I

Généralités sur les semiconducteurs

I. Introduction	6
I.1 Généralités sur les semiconducteurs	6
I.1.1 Définition d'un semiconducteur	6
I.1.2 Bandes d'énergie	6
I.1.3 Notion de gap direct, gap indirect	9
I.1.3.1 Gap direct	9
I.1.3.2 Gap indirect	9
I.1.4 Types de Semiconducteurs	10
I.1.4.1 Semiconducteur intrinsèque	10
I.1.4.2 Semiconducteur extrinsèque	10
I.1.4.2.1 Semiconducteur extrinsèque type n	10
I.1.4.2.2 Semiconducteur extrinsèque type p	11
I.1.5 Jonction P-N	12
I.2 Les semiconducteurs II-VI	13
I.2.1 Le tellure de cadmium CdTe	14
I.2.2 Structure cristalline du CdTe	14
I.2.2.1 La structure Sphalérite (Blende de Zinc)	15
I.2.2.2 La structure Würtzite (hexagonale)	15
I.2.3 La structure de bande	16
I.2.4 Propriétés électriques	18
I.2.5 Propriétés optiques	19
I.2.6 Applications des semi conducteurs	19
I.3 Conclusion	21

Chapitre II

Systemes unidimensionnels

II. Introduction	24
II.1 Les systemes desordonnes	25
II.1.1. Definition	25
II.1.2 Modele d'Anderson	25
II.1.3 Les differents types de desordre	26
II.1.3.1 Desordre structural ou spatial	26
II.1.3.2 Desordre topologique	27
II.1.3.3 Desordre compositionnel	27
II.2 Les etats electroniques dans un systeme ordonne et desordonne	27
II.3 La theorie d'echelle de la localisation d'Anderson	31
II.4 Conclusion	33

Chapitre III

Formalismes et methodes de calculs

III Theorie de la Fonctionnelle de la densite	36
III.1 Introduction	36
III.2 Equation de Schrödinger	36
III.3 Approximation de Born-Oppenheimer	38
III.4 Approximation de Hartree	38
III.5 Approximation de Hartree-Fock	38
III.6 Fondements de la theorie de la fonctionnelle de la densite (DFT)	40
III.6.1 Theoremes de Hohenberg et Kohn	41
III.6.1.1 <i>Premier theoreme de Hohenberg et Kohn</i>	41
III.6.1.2 <i>Deuxieme theoreme de Hohenberg et Kohn</i>	41
III.6.2 Approche de Khon et Sham	42
III.6.3 Fonctionnelles d'echange-corrélation	44
III.7 Approximations utilisees en DFT	44
III.7.1 Approximation de la densite locale (LDA)	45

III.7.2	Approximation du gradient généralisé (GGA)	46
III.7.3	Résolution des équations de Kohn-Sham	47
III.8	Méthode des Ondes Planes Linéarisées Augmentées (FP-LAPW)	48
III.8.1	Introduction	48
III.8.2	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	49
III.8.3	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	52
III.8.4	Développement en orbitales locales	54
III.8.4.1	La méthode LAPW+LO	54
III.8.4.2	La méthode APW+lo	55
III.8.5	Le concept de la méthode FP-LAPW	56
III.8.6	Les rôles des énergies de linéarisation (E_ℓ)	56
III.8.7	La résolution de l'équation de Poisson	57
III.9	Le code Wien2k	60
III.10	Conclusion	62

Chapitre IV

Résultats et Discussions

IV.1	Introduction	66
IV.2	Théorie des alliages	66
IV.2.1	Introduction	66
IV.2.2	Définition d'un alliage	66
IV.2.3	Classification des alliages	67
IV.2.4	La dépendance en composition des propriétés physiques des alliages	67
	$A_xB_{1-x}C$	
IV.2.5	Préparation des Alliages	68
IV.3	Détails de calcul et description de la structure du composé	69
IV.3.1	Méthode de calcul	69
IV.3.2	Description de la structure	70
IV.4	Propriétés structurales	73
IV.5	Propriétés électroniques	77
IV.5.1	Structure de bande électronique	77
IV.5.2	Densité d'états électroniques (DOS)	83

IV.5.3 Densité de charge	90
IV.6 Propriétés magnétiques	95
IV.7 Conclusion	96
Conclusion générale	98

Liste des figures

Chapitre I

Fig I.1 Diagramme des bandes d'énergie des semi-conducteurs	7
Fig I.2 Schéma théorique établi selon la théorie des bandes d'énergie indiquant suivant les cas la position respective de la bande de valence et de la bande d'énergie	9
Fig I.3 Transitions électroniques entre les extrémas des bandes de valence et de conduction	10
a) Semiconducteur à gap direct (GaAs).	
b) Semiconducteur à gap indirect (Si).	
Fig I.4 Silicium dopé au Phosphore	11
a) $T=0$ °K. b) $T\neq 0$ °K.	
Fig I.5 Silicium dopé au Bore	11
a) $T=0$ °K. b) $T\neq 0$ °K.	
Fig I.6 Jonction PN en polarisation directe et inverse.	12
Fig I.7 a) structures Sphalérite (group d'espace $F\bar{4}_3m$).	15
b) structure würtzite de CdTe (group d'espace $P\bar{6}_3mc$).	
Fig I.8 Première zone de Brillouin d'un réseau blende de zinc.	17
Fig I.9 Structure de bande électronique de CdTe déterminée par la méthode du pseudo-potential empirique incluant le couplage spin-orbite.	17
Fig I.10 Transitions électroniques entre les extremums des bandes de valence et de conduction:	18
a) Semiconducteur à gap direct, (les transitions sont verticales radiatives).	
b) Semiconducteur à gap indirect, les transitions sont obliques (non radiatives).	

Chapitre II

Fig II.1 (a) Ondes de Bloch, (b) Localisation d'Anderson.	26
Fig II.2 Les différents types de désordre dans un système unidimensionnel	27
Fig II.3 (a) Etat propre de Bloch	28
Fig II.3 (b) Etat propre dans un système faiblement désordonné	28
Fig II.3 (c) Etat propre dans un système suffisamment (fortement) désordonné.	29
Fig II.4 Schéma représentant la notion de front de mobilité	30
Fig II.5 Schéma représentant les seuils de mobilité	30
Fig II.6 Variation de la fonction $\beta(g)$ en fonction de $\ln(g)$ pour différentes dimensions dans le cas d'un système désordonné.	32

Chapitre III

Fig III.1 Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	47
Fig III.2 Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques	49
Fig III.3 Organigramme du programme WIEN2K	60

Chapitre IV

Fig IV.1 La structure cristalline de CdTe.	70
Fig IV.2 La structure cristalline de CdCoTe.	70
Fig IV.3 La structure cristalline de CdFeTe.	71
Fig IV.4 La structure cristalline de CdMnTe.	71
Fig IV.5 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CdTe.	73
Fig IV.6 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CdCoTe.	73
Fig IV.7 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CdFeTe.	74
Fig IV.8 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CdMnTe.	74
Fig IV.9 Structure de bandes de CdTe dans la structure cubique phase Zinc-Blende	78
Fig IV.10 Structure de bandes de CdCoTe dans la structure cubique phase Zinc-Blende : a) spin haut (spin majoritaire). b) spin bas (spin minoritaire).	79
Fig IV.11 Structure de bandes de CdFeTe dans la structure cubique phase Zinc-Blende : a) spin haut (spin majoritaire). b) spin bas (spin minoritaire).	80
Fig IV.12 Structure de bandes de CdMnTe dans la structure cubique phase Zinc-Blende : a) spin haut (spin majoritaire). b) spin bas (spin minoritaire).	81
Fig IV.13 Densité d'état totale et partielle (DOS) du composé CdTe en utilisant la GGA.	86
Fig IV.14 Densité d'état totale et partielle (DOS) du composé CdCoTe en utilisant la GGA.	87
Fig IV.15 Densité d'état totale et partielle (DOS) du composé CdFeTe en utilisant la GGA.	88
Fig IV.16 Densité d'état totale et partielle (DOS) du composé CdMnTe en utilisant la GGA.	89
Fig IV.17 Contours de La densité de charge de CdTe dans la phase cubique pour les spins majoritaire et les spins minoritaire calculée par GGA suivant le plan (010).	91

- Fig IV.18** Contours de La densité de charge de CdCoTe dans la phase cubique pour les spins majoritaire et les spins minoritaire calculée par GGA suivant le plan (010). 92
- Fig IV.19** Contours de La densité de charge de CdFeTe dans la phase cubique pour les spins majoritaire et les spins minoritaire calculée par GGA suivant le plan (010). 93
- Fig IV.20** Contours de La densité de charge de CdMnTe dans la phase cubique pour les spins majoritaire et les spins minoritaire calculée par GGA suivant le plan (010). 94

Liste des Tableaux

Tableau I.1 Morceau t du tableau périodique des éléments chimiques de Mendeleïev.	13
Tableau .I.2 Les valeurs des grandeurs cristallographiques et énergétiques.	16
Tableau I.3 Paramètres de maille de composés semiconducteurs II-VI	18
Tableau IV.1 Paramètre du réseau (a), module de compression (B), sa dérivée (B') et l'énergie de gap, calculés par la GGA dans la phase (FM) pour les composés CdTe, CdCoTe, CdFeTe et CdMnTe	75
Tableau IV.2 Moment magnétique total et partiel des CdCoTe, CdFeTe et CdMnTe en phase FM en utilisant l'approximation GGA.	94

La Physique des Matériaux a joué et continue de jouer un rôle fondamental dans le développement de notre société moderne en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques. L'électronique, le stockage de données, les communications, les capteurs et les transducteurs requièrent l'utilisation de matériaux aux propriétés spécifiques qui à travers leur comportement particulier, vont pouvoir jouer un rôle actif au sein des dispositifs et y assurer une certaine fonction. L'existence même de nombreux dispositifs ainsi que l'évolution récurrente de leurs performances (rapidité, sensibilité, diminution de taille) reposent souvent de manière cruciale sur la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés uniques ou exacerbées.

Les matériaux cristallins ont été largement étudiés depuis la naissance de la mécanique quantique. Le système parfaitement ordonné permet de classer les fonctions d'onde correspondantes en ondes de Bloch. Traduisant la périodicité du potentiel cristallin, ces états permis sont uniformément étendus le long de toute la structure [1].

Dans la nature, le désordre existe à différents degrés : de la présence aléatoire de quelques impuretés dans un réseau hôte, à la génération intentionnelle de défauts dans les alliages et autres structures amorphes [2]. La présence d'un désordre dans le milieu de propagation, brise la symétrie de translation du système ordonné et peut provoquer en conséquence le confinement spatial de certains états de Bloch dans une région finie de l'espace.

Pour un désordre suffisamment important, tous les états de Bloch disparaissent donnant lieu à des états localisés dans des régions finies de l'espace. Initialement conducteur à l'ordre parfait, le matériau perd ses propriétés de conduction métalliques à partir d'un seuil critique de désordre et devient isolant. C'est la localisation d'Anderson [3].

Depuis l'établissement de la théorie d'échelle en 1979 par Abrahams et al [4], il est bien connu que tous les états électroniques des systèmes désordonnés à température nulle à une et deux dimensions sont localisés.

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

Pendant plus d'une décennie, les semiconducteurs II-VI ont un intérêt croissant dû à leur application en optoélectronique, électronique quantique, aérospatiale et énergie solaire. De ce fait leur rôle dans les futures industries ne cessera de prendre de plus en plus d'importance [5]. Les semiconducteurs II-VI à larges bandes interdites sont des émetteurs

efficaces dans la gamme spectrale bleu-UV et ils promettent d'être des systèmes probables pour remplacer des matériaux comme le GaN dans la fabrication des diodes laser [6].

En dépit de quelques similitudes, chacun des semi-conducteurs II-VI possède ses propres propriétés physiques. Pendant que les composés semiconducteurs II-VI de grands gaps d'énergies sont proportionnés aux demandes d'affichages et de lasers, les semi-conducteurs II-VI de gaps d'énergies plus petits sont les matériaux importants pour la fabrication des détecteurs infrarouges [7].

Les nanostructures des semi-conducteurs II-VI possèdent quelques propriétés uniques. Duan et *al.* [8] ont prouvé que les nano-fils de CdS fonctionnent comme cavités optiques de Fabry-Perot et ils ont employé ces nano-fils en tant que lasers. Le CdSe est le matériau le plus étudié dans le domaine des nanostructures à cause de ces propriétés, et les possibilités de son utilisation dans les diodes laser [9], nano-détecteur [10], et les étiquettes biologiques [11].

Les semiconducteurs II-VI tel que CdTe sont de type zinc blende. Cette structure apparentée à celle du diamant (Si, Ge, etc...), est constituée de deux sous réseaux cubique à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre le long de la direction [111] d'un quart de diagonale. Chaque sous réseau étant occupé par les éléments d'un groupe donné soit II ou VI. Dans la structure zinc blende un atome de type donné est entouré de quatre atomes de l'autre type et forme avec ceux-ci des liaisons covalentes partiellement ioniques [12].

Les composants modernes de l'électronique font intervenir la croissance de plusieurs matériaux ensembles selon des schémas et combinaisons plus ou moins complexes selon le but à atteindre.

Cette étude s'inscrit dans le cadre de l'étude des semiconducteurs magnétiques dilués DMS (Diluted Magnetic Semiconductors), plus spécifiquement le CdTe avec l'introduction d'un désordre corrélé par le biais des métaux de transitions telles que Co, Fe et Mn. Les DMS ont été employés à partir des années soixante lorsque ces semiconducteurs présentaient une phase magnétique.

Les DMS sont des alliages semiconducteurs obtenus par substitution d'un élément métallique par un élément de transition, et présentant un comportement ferromagnétique à basse température. Les DMS ont commencé à voir le jour dans les années 70 avec l'introduction d'impuretés magnétiques (Co, Fe, Mn) dans une matrice de semiconducteur à base de II-VI.

Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) jouent un rôle important car ils permettraient d'intégrer certains composants de la spintronique dans les technologies de la microélectronique classique. Pour cela, les DMS doivent être ferromagnétiques à température

ambiante comme cela semble être le cas de certains composés de type II-VI pour lesquels des interactions ferromagnétiques à température ambiante ont été rapportées sans en démontrer clairement l'origine intrinsèque.

Le CdTe a un coefficient d'absorption optique élevé, ce qu'il le rend idéal pour la recherche dans les piles solaires et d'autres dispositifs photoélectriques [13].

L'objectif de notre travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé CdTe ordonné et des alliages CdCoTe, CdFeTe et CdMnTe à désordre corrélé. Plusieurs méthodes théoriques peuvent être utilisées pour calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la matière. Nous avons utilisé la méthode *ab-initio* [14] qui permet de décrire les propriétés physico-chimiques à l'état fondamental. Elle donne des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales.

Parmi ces méthodes *ab-initio*, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [15] est l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2k [16], qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par *Hohenberg, Kohn et Sham* dans les années 60 et 70.

De manière générale, l'utilisation de la DFT pour ce travail s'effectue d'abord à travers l'optimisation de structures et de calculs d'énergies totales, réalisés dans le but de connaître la stabilité d'une phase, de confronter le résultat du calcul à l'expérience

La rédaction de cette thèse s'articule autour de quatre chapitres :

Dans le premier chapitre nous donnons une généralité sur les semiconducteurs en situant quelques propriétés et applications.

Dans le second chapitre nous présentons les caractéristiques et les propriétés d'un système électronique désordonnés. Un aperçu sur l'évolution des connaissances de base et de la théorie d'échelle de la localisation est évoqué, dans le but de décrire le phénomène de délocalisation dans les systèmes désordonnés par corrélation de désordre.

Le troisième chapitre est consacré aux fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer, les équations de Kohn et Sham et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation. Nous avons abordé dans ce chapitre le principe de la méthode des ondes planes augmentée et linéarisées (FP-LAPW), avec une petite description du code WIEN2K.

Dans le quatrième chapitre on présente nos résultats obtenus avec les interprétations relatifs aux propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés CdTe, CdCoTe, CdFeTe et CdMnTe.

À la fin du manuscrit, nous avons fait un récapitulatif de l'essentiel de ces résultats sous forme d'une conclusion générale tout en dégageant des perspectives pour la poursuite de cette recherche.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. Bloch, *Z. phys.* 52, 555(1928)
- [2] I. M. Lifchitz, S.A. Gradeskul, L.A. Pastur, *Introduction to the theory of disordered systems*, Wiley interscience publication, (1988)
- [3] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* 109, 1492 (1958)
- [4] E. Abrahams, P.W. Anderson, D.C. Licciardello et T.V. Ramakrishnan, *Phys. Rev. Lett.*42, 673 (1979).
- [5] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, *Hartree-Fock ab-initio treatment of crystalline systems*, Springer Verlag, (1986).
- [6] J. Gutowski, P. Michler, H.I. Ruckmann, H.G. Brunig, M. Rowe, K. Sebald and T. Voss, *Phys. Stat. Sol. B* 234, 70 (2002).
- [7] P. Y. Yu and M. Cardona *Fundamentals of Semiconductors and Materials Properties*, springer-Verlag (2001).
- [8] X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal and C.M. Lieber, *Nature* 421, 241 (2003).
- [9] V.L. Covin, M.C. Schlamp and A.P. Alivisatos, *Nature*, 370, 354 (1994).
- [10] P. T. Tran, E. R. Goldman, G. P. Anderson, J.M. Mauro and H. Mattousi, *Phys. Stat. Sol. B* 229, 427 (2002).
- [11] W. C. Chan, and S.M. Nie, *Science* 281, 2016(1998).
- [12] N. Kh. abrikosov, V.B. Bankina, L.V. Poretskaya, L. E. Shelimova, and E.V. Skudnova, *Semiconducting II-VI, IV-IV and V-VI Compounds*, P 2 (plenum, New York, 1969).
- [13] B.M. Basol, *Sol. Cells* 23, 69 (1988).
- [14] D. Singh, *Plane waves, pseudo potentiels and the LAPW method*, 67, (1994).
- [15] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 1133, 140, (1965).
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, an Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Austria, 2001.

I. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les propriétés générales des matériaux que nous allons étudier. Dans un premier temps, nous faisons un rappel d'ordre général sur les semiconducteurs, sont les matériaux de base des structures étudiées. Dans un deuxième temps, nous présentons les caractéristiques spécifiques de ces matériaux et nous allons présenter les domaines d'application. Nous insisterons spécialement sur les propriétés physiques.

I.1 Généralités sur les semiconducteurs

I.1.1 Définition d'un semiconducteur

Un semiconducteur est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique, quoique faible, est suffisamment importante. Dans un semiconducteur il existe deux types de conceptions : la conduction par électrons et la conduction par trous [1].

Lorsque dans un cristal certaines liaisons entre atomes se cassent, les électrons sont libres de se déplacer. L'emplacement de la liaison cassée est appelé trou. Sous l'effet du champ électrique les électrons se déplacent dans le sens inverse du champ et les trous se déplacent dans le sens du champ.

Les semiconducteurs sont principalement les éléments de la colonne IV du tableau de classification des éléments (Si, Ge) mais aussi des composés III-V (GaAs, GaN, AlAs, AlP, InP) ou II-VI (ZnS, CdS, CdSe, CdTe).

Le silicium est le matériau semiconducteur le plus utilisé commercialement, du fait de ses bonnes propriétés, et de son abondance naturelle même s'il existe également des dizaines d'autres semiconducteurs utilisés, comme le germanium, l'arséniure de gallium ou le carbure de silicium.

I.1.2 Bandes d'énergie

Bien que les électrons d'un atome isolé aient des niveaux d'énergie permis bien définis, le comportement de ces électrons dans un réseau cristallin périodique est différent. Si la distance entre les atomes est suffisamment petite, comme dans le cas du réseau cristallin du silicium, la présence des atomes voisins génère une sorte d'interférence entre les niveaux permis de chaque atome. Cela entraîne une multitude quasi continue d'états autour de chaque niveau permis de l'atome individuel. Cet ensemble d'états, très proches

entre eux, est plutôt considéré alors comme une bande d'énergie permise, avec une densité d'états associée.

Les niveaux d'énergie des électrons de valence et le niveau d'énergie d'ionisation génèrent ainsi deux bandes d'énergies permises particulièrement intéressantes, la bande de valence et la bande de conduction, séparées par une bande dépourvue de niveaux permis, nommée bande interdite (Figure I.1). La particularité de ces bandes permises tient au fait que les électrons peuvent circuler librement dans toute la maille cristalline et ainsi générer des courants de conduction électrique (s'agissant d'électrons partagés par les atomes du réseau cristallin) [2].

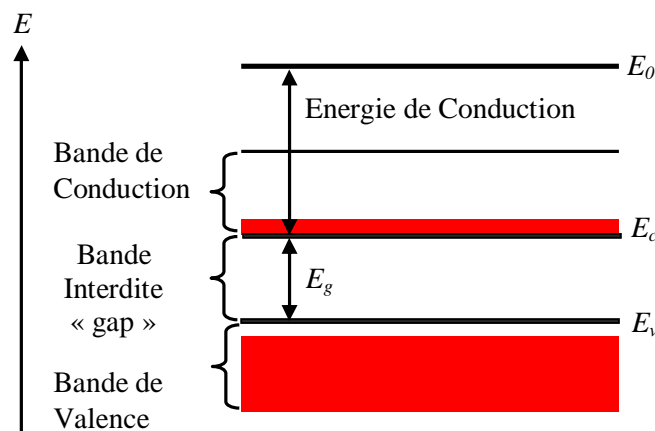


Fig I.1 Diagramme des bandes d'énergie des semiconducteurs.

A des températures très basses, la bande de conduction se trouve vide d'électrons et la bande de valence est complètement occupée, car l'énergie thermique n'est pas suffisamment importante pour ioniser les atomes du réseau cristallin. A des températures ambiantes un bon nombre des atomes ionisés ont déjà cédé leurs électrons à la bande de conduction, dans laquelle ils participent à la conduction électrique avec une charge négative.

La bande de valence, même quasiment pleine, présente un nombre de niveaux inoccupés (trous) égal au nombre d'électrons dans la bande de conduction (dans le cas d'un semiconducteur intrinsèque); ces niveaux inoccupés peuvent être occupés par un électron de valence d'un atome voisin et ainsi se déplacer dans le réseau cristallin, et participer à la conduction électrique comme s'ils étaient des particules chargées positivement.

La taille de la bande interdite donne des caractéristiques électriques importantes à chaque semiconducteur. Ces variations peuvent être décrites approximativement par la fonction universelle suivante [3] :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{aT^2}{(T+b)} \quad (\text{I.1})$$

Au voisinage de chacune des limites E_c et E_v , respectivement de la bande de conduction et de la bande de valence, la densité d'état permise $N(E)$ peut être estimée avec l'approximation parabolique suivante [4] :

$$N_c(E) = K_c (E - E_c)^{1/2} \quad (\text{I.2})$$

$$N_v(E) = K_v (E_v - E)^{1/2} \quad (\text{I.3})$$

K_c et K_v étant des constantes pratiquement indépendantes de la température.

Les matériaux semiconducteurs naturels, dits « intrinsèques », sont : le Silicium (Si) et le Germanium (Ge).

- Pour les conducteurs, la bande de valence et la bande de conduction se chevauchent. Les électrons peuvent donc passer directement dans la bande de conduction et circuler dans tout le solide. La conductivité est bonne.
- Pour les isolants, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un gap (bande interdite) de l'ordre de 6 eV. Cette valeur est trop élevée pour que les électrons passent dans la bande de conduction.
- Pour les semiconducteurs, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un gap plus faible, compris entre 0,5 et 4 eV, mais le plus souvent voisin de 1 eV. Si on apporte cette énergie aux électrons, certains pourront passer dans la bande de conduction et circuler dans le matériau. L'apport d'énergie peut se faire par chauffage, par application d'un champ électromagnétique ou par illumination (figure ci-dessous).

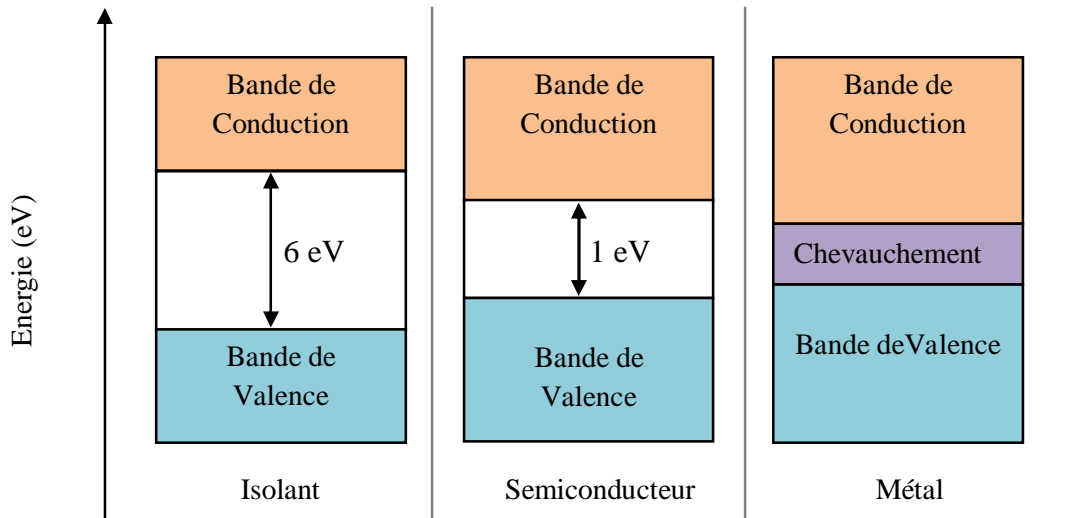


Fig I.2 Schéma théorique établi selon la théorie des bandes d'énergie indiquant suivant les cas la position respective de la bande de valence et de la bande d'énergie

I.1.3 Notion de gap direct, gap indirect

La famille des matériaux semiconducteurs, isolant à bande interdite de l'ordre de 1eV, peut être divisée en deux groupes : les matériaux à gap direct, comme la plupart des composés issus des colonnes III et V du tableau périodique des éléments chimiques, et les matériaux à gap indirect, comme le silicium (colonne IV).

I.1.3.1 Gap direct

Un semiconducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde (Fig I.3a).

I.1.3.2 Gap indirect

Un semiconducteur est à gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde \vec{k} . La distinction entre les semi conducteurs à gap direct et indirect est très importante notamment dans les processus radiatifs. Les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semiconducteurs à gap direct que dans les semiconducteurs à gap indirect (Fig I.3b).

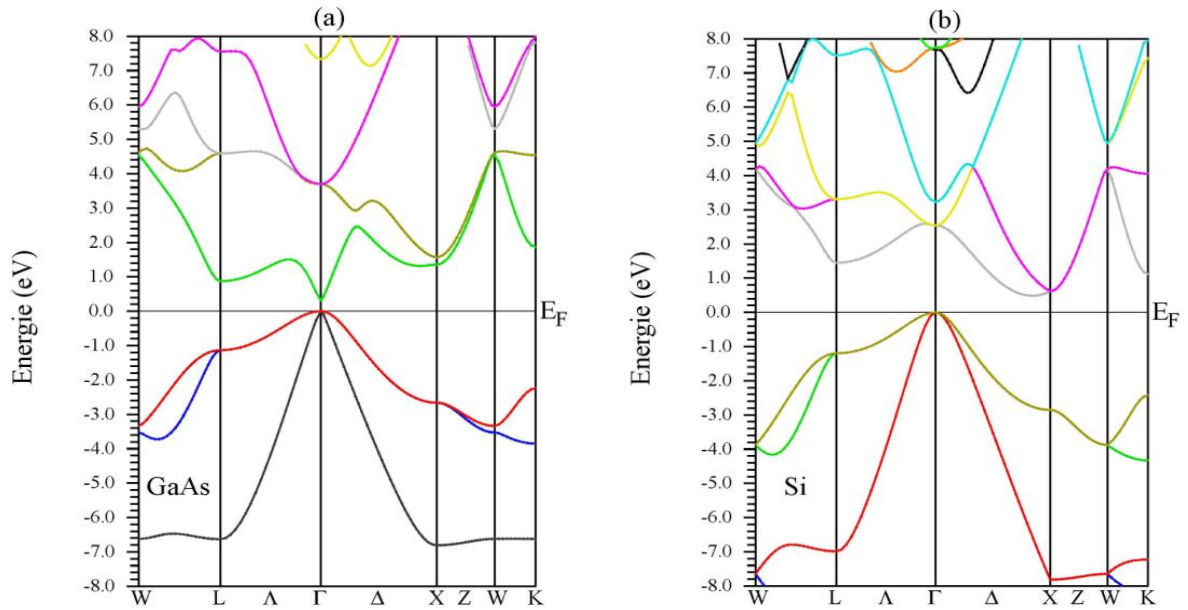


Fig I.3 Transitions électroniques entre les extrémums des bandes de valence et de conduction

- a) Semiconducteur à gap direct (GaAs).
 b) Semiconducteur à gap indirect (Si).

I.1.4 Types de Semiconducteurs

I.1.4.1 Semiconducteur intrinsèque

Un semiconducteur est dit intrinsèque si le nombre d'électrons est égal au nombre de trous. Le taux d'impuretés y est très faible (moins d'un atome pour 10^{13} atomes de l'élément semiconducteur).

I.1.4.2 Semiconducteur extrinsèque

Un semiconducteur est dit extrinsèque s'il comporte un taux d'impuretés très grand par rapport à celui du semiconducteur intrinsèque (un atome pour 10^5 atomes de l'élément semi conducteur). Selon la nature des impuretés. Il existe deux types des semiconducteurs extrinsèques [5] :

I.1.4.2.1 Semiconducteur extrinsèque type n

Considérons par exemple les semiconducteurs tétravalents tels que Si ou Ge. Ils cristallisent dans une structure où chaque atome est relié à quatre atomes voisins par des liaisons covalentes. Introduisons un atome ayant cinq électrons de valence (phosphore, arsenic, antimoine...). Il prend la place d'un atome du cristal.

Parmi les électrons de l'impureté, quatre participeront aux liaisons avec les voisins et le cinquième restera célibataire. L'atome d'impureté est associé un niveau d'énergie appelé niveau donneur qui se situe juste en dessous de la bande de conduction. Dans ce cas, le semiconducteur est dit de type n.

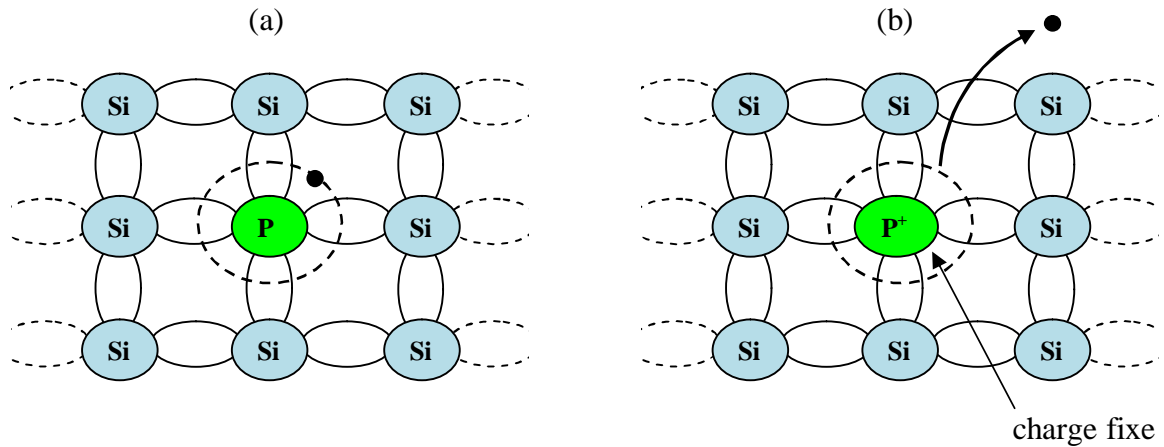


Fig I.4 Silicium dopé au Phosphore a) $T=0$ °K. b) $T\neq 0$ °K.

I.1.4.2.2 Semiconducteur extrinsèque type p

Si on introduit un atome d'impureté ayant trois électrons de valence (bore aluminium ou galium). Cet atome ne peut saturer que trois liaisons. Ainsi une liaison par atome d'impureté manque et correspond un niveau d'énergie situé au dessus de la bande de valence appelé niveau accepteur. Le semiconducteur est dit de type p.

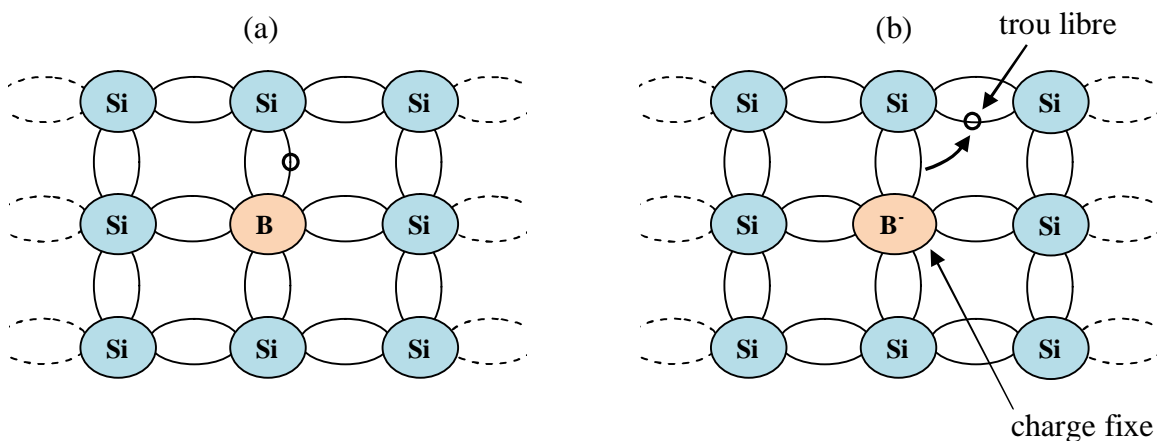


Fig I.5 Silicium dopé au Bore a) $T=0$ °K. b) $T\neq 0$ °K.

I.1.5 Jonction P-N

Une jonction P-N est créée par la mise en contact d'un semiconducteur dopé n et d'un semiconducteur dopé p. La jonction entraîne l'égalisation des niveaux de Fermi par décalage des bandes. Si l'on applique une tension positive du côté de la région p, les porteurs majoritaires positifs (les trous) sont repoussés vers la jonction. En même temps les porteurs majoritaires négatifs du côté n (les électrons) sont attirés vers la jonction. Arrivés à la jonction, soit les porteurs se recombinent (un électron tombe dans un trou) en émettant un photon éventuellement visible (LED), soit ces porteurs continuent leur course au travers de l'autre semiconducteur jusqu'à atteindre l'électrode opposée : le courant circule, son intensité varie en exponentielle de la tension. Si la différence de potentiel est inversée, les porteurs majoritaires des deux côtés s'éloignent de la jonction, bloquant ainsi le passage du courant à son niveau. Ce comportement asymétrique est utilisé notamment pour redresser le courant alternatif.

La jonction P-N est à la base du composant électronique nommé diode, qui ne permet le passage du courant électrique que dans un seul sens. De manière similaire, une troisième région peut être dopée pour former des doubles jonctions N-P-N ou P-N-P qui forment les transistors bipolaires. Dans ce cas-là, les deux semiconducteurs de même type sont appelés les émetteurs et les collecteurs. Le semiconducteur situé entre l'émetteur et le collecteur est appelé la base, et a une épaisseur de l'ordre du micromètre.

Lorsqu'on polarise la jonction émetteur-base en direct, celle-ci est passante alors que la jonction base-collecteur est bloquée. Cependant la base est assez fine pour permettre aux nombreux porteurs majoritaires injectés depuis l'émetteur (fortement dopé) de la traverser avant d'avoir le temps de se recombiner. Ils se retrouvent ainsi dans le collecteur, produisant un courant contrôlé par ce courant de base.

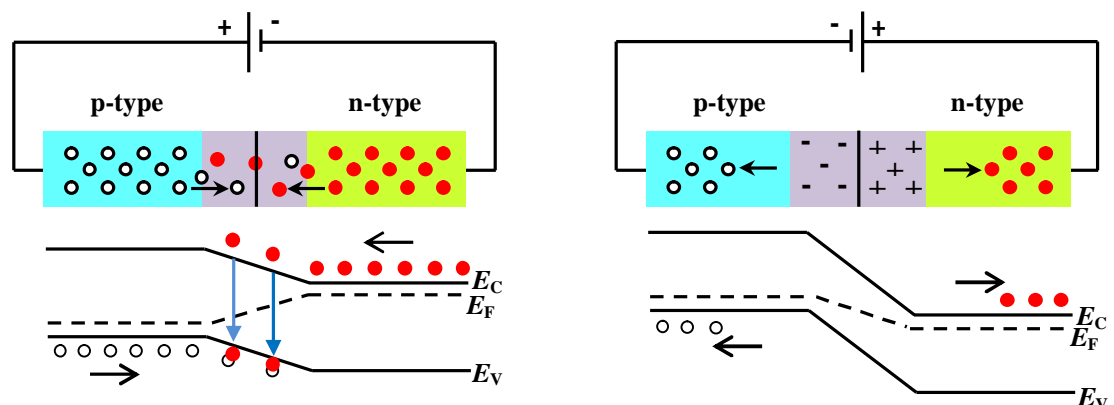


Fig I.6 Jonction PN en polarisation directe et inverse.

A côté des éléments purs Si et Ge, les semiconducteurs peuvent être aussi des composés :

- semiconducteurs II-VI formés d'éléments du groupe 2B et du groupe 6B (CdS, CdSe, CdTe ...).
- semiconducteurs III-V formés d'éléments du groupe 3B et du groupe 5B (GaN, GaAs, AlAs, AlP, InP).

I.2 Les semiconducteurs II-VI

Les semiconducteurs II-VI sont constitués par l'association des atomes de la colonne II avec ceux de la colonne VI de la table périodique des éléments chimiques (Tableau I.1) [6].

Les composés II-VI sont des semiconducteurs à gap direct. Ils ont en général une bande interdite assez large avec un gap supérieur à 2 eV [7,8].

Tableau I.1 Partie du tableau périodique des éléments chimiques de Mendeleïev.

							IIIA	IVA	VA	VIA
							¹⁰ ₅ B	¹² ₆ C	¹⁴ ₇ N	¹⁶ ₈ O
							²⁷ ₁₃ Al	²⁸ ₁₄ Si	³¹ ₁₅ P	³² ₁₆ S
VIB	VIIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	⁶⁹ ₃₁ Ga	⁷⁴ ₃₂ Ge	⁷⁵ ₃₃ As	⁸⁰ ₃₄ Se
⁵² ₂₄ Cr	⁵⁵ ₂₅ Mn	⁵⁶ ₂₆ Fe	⁵⁹ ₂₇ Co	⁵⁸ ₂₈ Ni	⁶³ ₂₉ Cu	⁶⁵ ₃₀ Zn	¹¹⁵ ₄₉ In	¹²⁰ ₅₀ Sn	¹²¹ ₅₁ Sb	¹³⁰ ₅₂ Te
⁹⁶ ₄₂ Mo	⁹⁸ ₄₃ Tc	¹⁰² ₄₄ Ru	¹⁰³ ₄₅ Rh	¹⁰⁶ ₄₆ Pd	¹⁰⁷ ₄₇ Ag	¹¹⁴ ₄₈ Cd	²⁰⁵ ₈₁ Tl	²⁰⁸ ₈₂ Pb	²⁰⁹ ₈₃ Bi	²¹⁰ ₈₄ Po
¹⁸⁴ ₇₄ W	¹⁸⁷ ₇₅ Re	¹⁹² ₇₆ Os	¹⁹³ ₇₇ Ir	¹⁹⁵ ₇₈ Pt	¹⁹⁷ ₇₉ Au	²⁰² ₈₀ Hg				

Métaux de transition	Métaux pauvres	Demi-métaux	Non-métaux
----------------------	----------------	-------------	------------

La dernière orbitale (s) des atomes du groupe II ne possède que deux électrons; tandis que la couche électronique périphérique des atomes du groupe VI renferme six électrons de valence dont deux sur l'orbitale (s) et quatre sur l'orbitale (p). Un matériau II-VI comportera donc des liaisons hybrides de type sp^3 où chaque cation (élément II) se retrouve dans un environnement tétraédrique d'anions (élément VI) et inversement.

Ces liaisons sont polaires, avec un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente [9].

I.2.1 Le tellure de cadmium CdTe

Le tellure de cadmium (CdTe) est un composé semiconducteur de la famille II-VI. Il cristallise soit dans la structure Sphalérite (Zinc Blende), soit dans la structure Wurtzite (hexagonale) (Fig I.7) [10]. Le CdTe appartient au groupe ponctuel $\bar{F}4_3m$.

La structure Sphalérite est cependant la plus stable à la pression atmosphérique et à température ambiante ($T = 300$ K), elle est constituée de deux sous-réseaux cubiques faces centrées (cfc), l'un constitué d'atomes Cd, l'autre d'atomes Te, décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale du cube. La maille élémentaire contient quatre molécules CdTe (Tableau. I.2).

Le cadmium a deux électrons de valence sur une orbitale (s), alors que le tellure a 6 électrons de valences ($5s^25p^4$), le matériau II-VI (CdTe) comportera donc des liaisons hybrides de type sp^3 , où chaque anion se retrouve dans un environnement tétraédrique de cation et inversement. Ces liaisons sont polaires, avec un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente.

I.2.2 Structure cristalline du CdTe

C'est un matériau binaire qui cristallise dans la structure cubique Zinc Blende: les atomes de cadmium et les atomes de tellure forment deux sous- réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la grande diagonale du cube.

Le CdTe peut cristalliser dans deux structures différentes: la structure Zinc Blende «Sphalérite» (Fig. I.7.a) et la structure hexagonale «Wurtzite» (Fig. I.7.b).

La structure cubique est la plus stable dans les conditions de température et de pression [10]. Dans cette structure, les atomes de cadmium et les atomes de tellure forment deux sous- réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la grande diagonale du cube.

On peut assister, sous certaines conditions, à des transitions de l'une à l'autre ou à l'existence des deux structures en même temps [11].

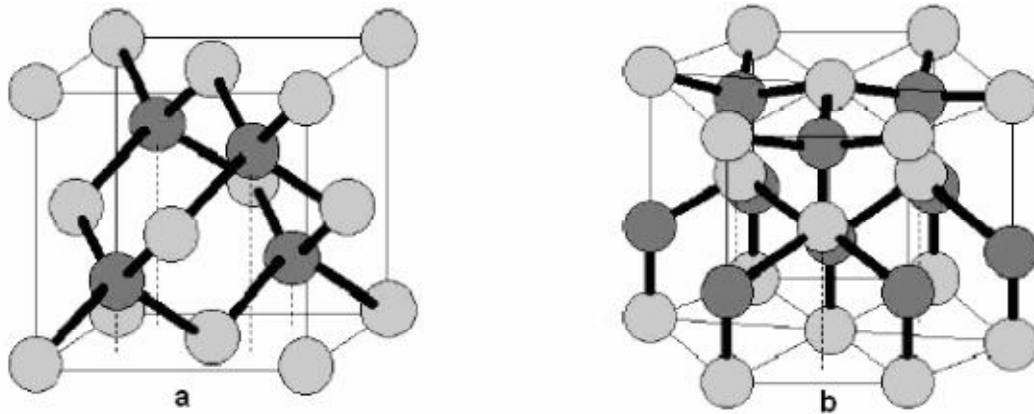


Fig I.7 a) structures Sphalérite (group d'espace $F\bar{4}_3m$).

b) structure würtzite de CdTe (group d'espace $P\bar{6}_3mc$) [12].

I.2.2.1 La structure Sphalérite (Zinc Blende)

La maille élémentaire comporte quatre molécules du composé II-VI : les atomes du groupe II situés à $(0,0,0)$; $(0,1/2,1/2)$; $(1/2,0,1/2)$; $(1/2,1/2,0)$, et les atomes du groupe VI occupent les positions $(1/4,1/4,1/4)$; $(1/4,3/4,1/4)$; $(3/4,1/4,1/4)$; $(1/4,3/4,3/4)$. Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre type, placés aux sommets d'un tétraèdre.

Cette structure est appelée zinc blende qui fait référence à la structure du ZnS.

Le groupe d'espace est $F\bar{4}_3m$. Dans le tableau I.2 sont reportées quelques données cristallographiques concernant CdTe [13].

I.2.2.2 La structure Würtzite (hexagonale)

La maille élémentaire est composée de deux molécules du composé II-VI. Les atomes du groupe II occupent les positions $(0, 0,0)$ et $(1/3,1/3,1/2)$ et les atomes du groupe VI occupent les sites $(0, 0, u)$ et $(1/3,2/3,1/2+u)$, avec $u=3/8$; un atome du groupe II est entouré de quatre atomes du groupe VI disposées aux sommets d'un tétraèdre. Le groupe d'espace est $P\bar{6}_3mc$.

Bien que le semiconducteur II-V à base de zinc se cristallise dans les deux structures, la plus stable est la sphalérite. Celle-ci se transforme en structure hexagonale dès que la température atteint 1020°C [14].

Tableau I.2 Les valeurs des grandeurs cristallographiques et énergétiques [15].

Grandeur	Valeur
Groupe d'espace	$F\bar{4}_3m$
Paramètre de maille de la structure CFC	$a = 6,481 \text{ \AA}$
Longueur de liaison (distance Cd-Te la plus courte)	$L = 2,806 \text{ \AA}$
Plan de clivage	(011)
Nombre de molécules CdTe par cellule	4
Numéro atomique de Cd	$Z_{\text{Cd}} = 48$
Masse atomique de Cd	$M_{\text{Cd}} = 112,4 \text{ g/mol}$
Energie de migration d'atome de Cd	$H_{\text{Cd}} = 5,6 \text{ eV}$
Numéro atomique de Te	$Z_{\text{Te}} = 52$
Masse atomique de Te	$M_{\text{Te}} = 127,6 \text{ g/mol}$
Energie de migration d'atome de Te	$H_{\text{Te}} = 7,8 \text{ eV}$

I.2.3 La structure de bande

Le tellure de cadmium CdTe est un semiconducteur à gap direct dont l'énergie est $E_g = 1,6 \text{ eV}$ [16], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au centre de la zone de Brillouin (point Γ sur la Fig I.8). La bande de valence de CdTe est essentiellement constituée de la couche p du tellure (de configuration $[Ne] 4d^{10}5s^25p^4$) que complète les deux électrons de la couche s du Cadmium (de configuration $[Kr] 4d^{10}5s^2$). La bande de conduction provient de l'orbitale s du Cadmium vidée de ses électrons.

L'absorption et l'émission de lumière peuvent alors se faire avec conservation du vecteur d'onde c'est-à-dire sans impliquer d'interaction avec d'autres quasi-particules comme les phonons.

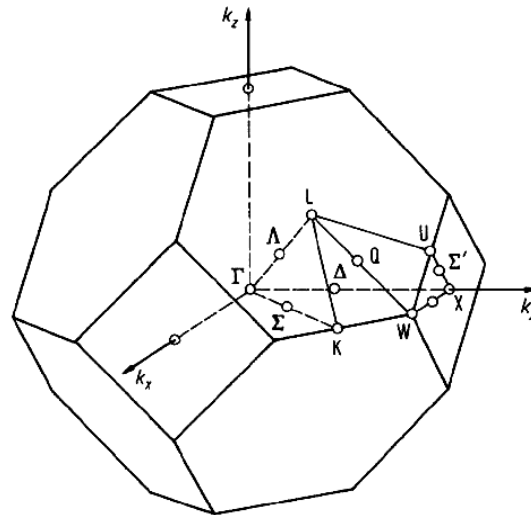


Fig I.8 Première zone de Brillouin d'un réseau blende de zinc [17].

La structure de bande est représentée sur la Fig. I.9

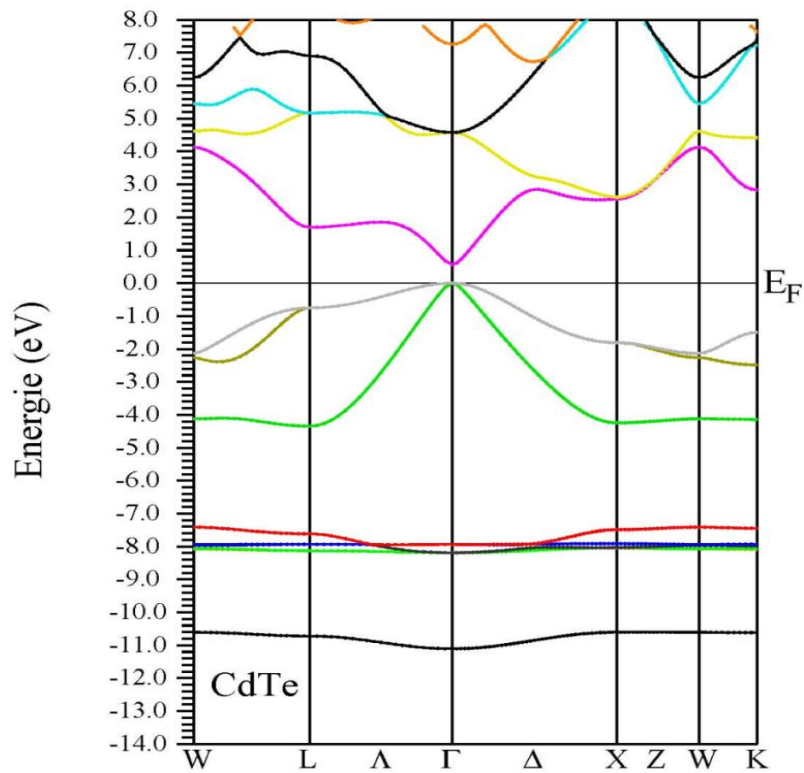


Fig I.9 Structure de bande électronique de CdTe.

Tableau I.3 Paramètres de maille de composés semiconducteurs II-VI [18]

Composé	Paramètres de maille		
	Sphalérite	Wurtzite	
	a (Å)	a (Å)	c (Å)
ZnO	4.871	3.249	5.206
ZnS	5.414	3.823	6.250
ZnSe	5.573	3.886	6.625
ZnTe	6.101	4.314	7.044
CdS	5.832	4.135	6.749
CdSe	6.050	4.300	6.6007
CdTe	6.482	4.583	7.484

I.2.4 Propriétés électriques

Le CdTe est un semiconducteur à gap direct [10], sa structure de bande, lui permet des transitions verticales radiatives entre la bande de valence et la bande de conduction (Fig I.10 a). Il présente une large bande interdite, d'environ 1.51eV à température ambiante, ce qui lui donne un seuil d'absorption optique dans le domaine de l'infrarouge.

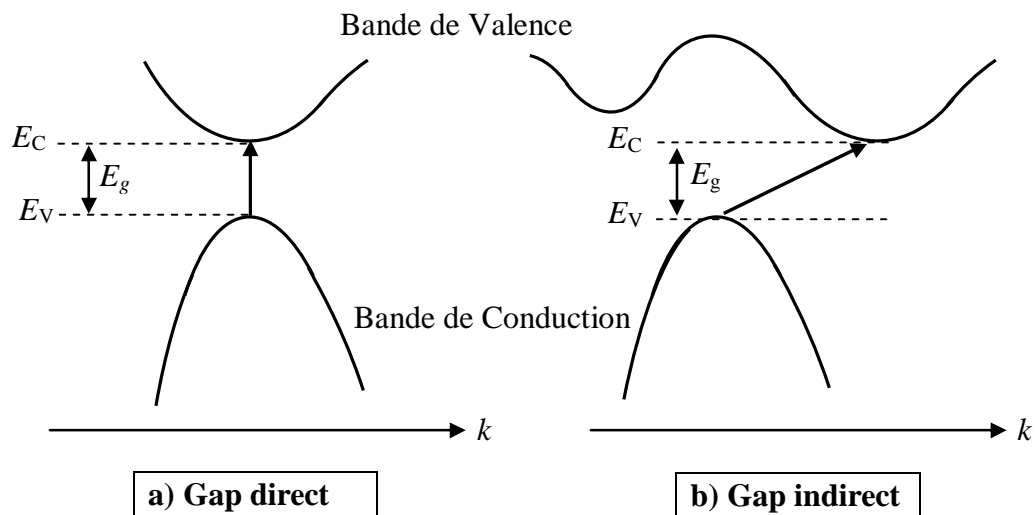


Fig I.10 Transitions électroniques entre les extrêmes des bandes de valence et de conduction: a) Semiconducteur à gap direct, (les transitions sont verticales radiatives).

b) Semiconducteur à gap indirect, les transitions sont obliques (non radiatives).

Le CdTe peut présenter les deux types de conductivité n ou p ; leur obtention, facile à contrôler, justifie les multiples applications de ce matériau dans le domaine de l'optoélectronique, notamment en détection infrarouge et en tant que substrat pour l'épitaxie des couches de CdHgTe. Le changement de type est aussi possible, notamment sous atmosphère de Cd [19].

I.2.5 Propriétés Optiques

Les propriétés optiques des semiconducteurs se manifestent sous forme d'interaction du rayonnement avec les électrons qui sont interprétés selon trois processus :

I.2.5.1 Absorption fondamentale

Lorsque le photon absorbé provoque un saut d'électron d'un état occupé de la bande de valence vers un état vide de la bande de conduction, on dit qu'il y a absorption.

I.2.5.2 Emission spontanée

Lorsqu'un électron de la bande de conduction retombe spontanément sur un état vide de la bande de valence, il y a émission spontanée.

I.2.5.3 Emission stimulée

Si le photon absorbé induit la transition d'un électron de la bande de conduction vers un état vide de bande de valence avec émission d'un photon, l'émission est dite stimulée.

I.2.6 Applications des semiconducteurs

Les semiconducteurs constituent un domaine d'application très important allant des dispositifs optoélectroniques, photovoltaïque, photonique à l'analyse biologique et le diagnostic médical [20].

I.2.6.1 Sources de la lumière

a) Diodes électroluminescentes

Les propriétés de fluorescence des semiconducteurs ouvrent des nouvelles voies dans le domaine de l'optoélectronique. Ils sont susceptibles d'être à la base de diodes électroluminescentes. Ils ont la possibilité d'être incorporés dans des structures mixtes pour réaliser des matériaux organique/inorganique.

b) Lasers

Le principe du laser est de convertir l'énergie de pompage en énergie lumineuse par un amplificateur optique intégré dans une cavité résonante.

I.2.6.2 Photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques convertissent la lumière en électricité avec l'exploitation de l'effet photovoltaïque. La découverte de l'effet photovoltaïque remonte à l'année 1839 quand le physicien français Edmond Becquerel [21] observa le changement de la tension d'une électrode de platine sous l'effet de l'illumination par la lumière. L'exploitation de cet effet a commencé à partir de 1950, lorsque les chercheurs de Bell Laboratoires aux Etats-Unis fabriquèrent la première cellule photovoltaïque au silicium cristallin. Les cellules solaires restant trop chères pour avoir une exploitation à grande échelle, le défi est aujourd'hui, de concevoir des matériaux moins onéreux. Une équipe de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne a développé un nouveau type de cellules basées sur des films semi conducteurs nanocristallins de dioxyde de titane TiO_2 [22]. L'absorption de la lumière est assurée par un colorant (S) bien choisi adsorbé chimiquement à la surface d'un semi-conducteur nanocristallin de TiO_2 .

I.2.6.3 Biologie

Les points quantiques sont utilisés en biologie comme des sondes fluorescences pour sonder les propriétés des molécules biologiques. En 1998 le group d'Alivistos effectua la première expérience sur l'emploi en biologie de nano agrégats semiconducteurs de CdSe/ZnSe de type cœur - coquille. La voie chimique a été utilisée par Chan et al. Pour synthétiser des points quantiques de CdSe [23]. L'intérêt particulier de l'application des points quantiques en biologie vient du fait qu'ils sont préparés dans un milieu aqueux qui leur donne la capacité de s'accrocher sur des molécules biologiques, telles que les protéines et les acides nucléique (ADN, ARN). Cette aptitude provient des ligands qui servent à faire des ponts entre les points quantiques et le milieu environnant. À cause de la nature cristalline des points quantiques ils présentent un avantage supplémentaire par rapport aux fluorophores organiques. Ces molécules sont capables d'émettre par fluorescence de lumière à des longueurs d'onde plus élevées, cependant ils sont sensibles au phénomène de photo destruction [24].

I.3 Conclusion

Les semiconducteurs II-VI sont à gap direct [18] et possèdent une bande interdite suffisamment élevée. Ces propriétés leur confèrent un intérêt particulier pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche UV et visible du spectre de la lumière.

Ils luminescent dans l'ultraviolet avec le MgTe, le rouge avec le CdTe, voire l'infrarouge grâce à l'incorporation de mercure. C'est en particulier dans l'infrarouge que les tellures ont trouvé leur principale application (domaine militaire). Les diodes électroluminescentes vertes à base de ZnTe et les diodes lasers jaunes-vertes à base de ZnSe sont des exemples de luminescence dans le visible [25].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Aouina, Mémoire de magister, « Rôle du rayonnement dans l'élaboration et l'étude de nano agrégats semi-conducteurs de ZnS », Université Constantine.
- [2] B. Benabdallah Nadia, Thèse de magister, université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen (2006)
- [3] S. M. SZE, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, 1981.
- [4] H. Mathieu, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Masson, Paris, 1996. ISBN: 2-225-85124-7.
- [5] H. Mathieu. «Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques», Dunod, Paris,
- [6] Vincent HUARD, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (2000).
- [7] Jonathan Coulombe, thèse de doctorat, Université de Montreal (2000).
- [8] Horst Stocker, Francis Jundt, Georges Guillaume, Toute la physique, Dunod, Paris (1999).
- [9] A. Arnoult, Thèse de doctorat université Joseph Fourier, Grenoble I (1998).
- [10] K. Zanio, semiconductors and semimetals, R. K. Willardson and C. Beer, Academic Press New York (1978).
- [11] R.B. Bylisma, P. M. Bridenbaugh, D.H. Olson, A.M. Glass, Appl. Phys. Lett., 51, 889, 1987.
- [12] K.S. Ramaiah, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson and A.K. Bhatnagar, Mat. Chem. And Phys. 68 : 22 (2001).
- [13] L. Börnstein. Semiconductors, volume III/17.B. Springer, Berlin, (1999).
- [14] J. Nanda, D.D. Sarma, N. Chandrasekharan, G. Hodes Chem. Mater. 12 (2000)1018.
- [15] A. J. Srauss, Rev. Phys. Appl. 167, (1977).
- [16] B. Gil, D.J. Dunstan, Semicond. Sci. Technol. 6 (1991) 428.
- [17] A.G. Rolo, M.I. Vasilevskiy, N.P. Gaponik, A.L. Rogach, and M.J. M. Gomes, phys. stat.sol.(b)229 ,No.1,433 –437 (2002) .
- [18] P. Faller, Thèse de doctorat, université Louis Pasteur, Strasbourg (1993).
- [19] F. A. Sellim, V. Swaminathan, F. A. Karoger, Physic. Stat. Sol., A29, 465, (1975)
- [20] B.Nabil BRAHMI, Thèse de doctorat, «Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc», Université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen (2013).

- [21] M.Graetzel, *Coord. Chem Re.* 111 (1991) 167.
- [22] P. V. Kamat, D. Meisel, *C. R. Chem.* 6 (2003) 999.
- [23] H. Okuyama, Y. Kishita, A. Ishibashi, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 2257.
- [24] J.O. Winter, *PHD Thesis, University of Texas* (2004)
- [25] F. Tinjoux, *Thèse de doctorat, université Joseph Fourier, Grenoble I* (2003).

II. Introduction

Peu après la découverte de la mécanique quantique, les physiciens ont commencé à l'appliquer aux électrons dans les solides. Ils se sont intéressés en premier lieu aux cristaux comportant peu de défauts structuraux dans lesquels, les électrons sont soumis en première approximation à un potentiel ayant la même périodicité de translation que le cristal. Grâce au théorème de Bloch [1], les états électroniques sont classés selon une structure de bandes, ce qui a permis d'expliquer le caractère isolant ou métallique de nombreux cristaux en fonction de l'appartenance ou pas du niveau de Fermi à la bande interdite [2].

Plus tard en 1958, P.W. Anderson [3] s'intéresse à la propagation des électrons dans un milieu désordonné, il montre que le désordre peut localiser spatialement les fonctions d'onde électroniques et rendre un matériau isolant, par le seul effet des interférences entre les fonctions d'onde. Ce résultat porte le nom de localisation d'Anderson. Depuis l'article fondateur d'Anderson, un nombre impressionnant d'études théoriques et numériques sur le phénomène de localisation ont vu le jour. Le modèle prédit l'existence d'une transition de phase entre un état localisé (isolant) et un état délocalisé (conducteur) pour le modèle d'Anderson à trois dimensions. Bien qu'effectivement des résultats expérimentaux confirment l'existence d'une transition de phase conducteur isolant (Métal-Isolant) pour ce modèle, des difficultés techniques associées aux expériences de physique du solide (échantillons de taille finie, décohérence...) ne permettent pas d'établir de façon précise les propriétés de la transition comme la valeur de l'exposant critique.

Au début des années soixante, Mott [4-9] à montrer que, dans la bande, les états localisés et délocalisés sont séparés en énergie. Les états en bord de bande ont une énergie cinétique plus faible que les états en milieu de bande. Ainsi les états en bord de bande sont plus facilement localisés que ceux en milieu de bande. L'énergie séparant les états localisés des états délocalisés est appelée bord de mobilité.

En 1979, Abrahams et al [10] proposèrent une théorie dite théorie d'échelle, dans laquelle ils montrent que tous les états électroniques sont localisés lorsque la dimension spatiale est inférieure ou égale à deux.

Ce chapitre reprend les approches de base établies dans le modèle d'Anderson, relatif au phénomène de la localisation dans les systèmes désordonnés. Nous discuterons l'évolution des notions fondamentales vers la théorie d'échelle de la localisation et plus particulièrement vers le phénomène de la localisation dans les systèmes unidimensionnels (1D) désordonnés

II.1 Les systèmes désordonnés

II.1.1. Définition

Les systèmes désordonnés sont des systèmes à différentes variables qui évoluent avec des échelles de temps différentes. Un exemple est celui des électrons qui se déplacent dans un milieu avec des impuretés à des positions aléatoires dans le matériau. Cela a l'air d'être un problème académique mais en fait, c'est le problème de la conduction de l'électricité, de la loi d'Ohm. On sait quand on fait passer du courant à l'intérieur d'un conducteur, qu'il y a une certaine résistance, mais si on essaye de comprendre cette résistance à partir des interactions microscopiques entre les atomes, c'est une affaire beaucoup plus compliquée qui demande des outils théoriques beaucoup plus sophistiqués [11].

La fonction d'onde de l'électron est donnée sous la forme d'une onde de Bloch :

$$\psi_{n,k}(\vec{r}) = \psi_{n,k}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (\text{II.1})$$

L'onde de Bloch est solution de l'équation de Schrödinger dans l'espace libre avec les conditions aux limites périodiques, et les effets du réseau peuvent être absorbés dans la masse effective de l'électron. La symétrie de la solution signifie que nous pouvons trouver la fonction d'onde de tout l'échantillon en répétant la solution d'une cellule unité.

Quand le désordre est introduit, la symétrie est perdue et des quantités physiques deviennent aléatoirement distribuées. La fonction d'onde doit être calculée pour plusieurs réalisations d'une petite cellule et des grandeurs physiques sont évaluées en prenant les moyennes sur les valeurs prévues.

II.1.2 Modèle d'Anderson

En 1958, Anderson s'intéresse à la propagation des électrons dans un milieu désordonné. Des défauts introduits dans la matrice cristalline (par exemple des défauts compositionnels comme l'ajout d'impuretés dans le cristal), jouent le rôle du désordre. Si l'intensité du désordre est suffisamment importante, les fonctions d'onde électroniques vont se localiser spatialement figure II.1.

Ce résultat, qui porte le nom de localisation d'Anderson, est un phénomène ondulatoire tout à fait général qui affecte aussi la propagation des ondes classiques (ondes sonores, lumineuses etc). Les modèles de désordre peuvent être construits de façons

différentes. Les systèmes amorphes et verres peuvent être obtenus à partir de la relaxation des paramètres de la structure (désordre spatial) tandis que les alliages sont obtenus à partir de la distribution aléatoire de plusieurs types d'atomes sur un réseau (désordre compositionnel).

Le désordre structural est synonyme aux deux types de désordre (spatial et compositionnel).

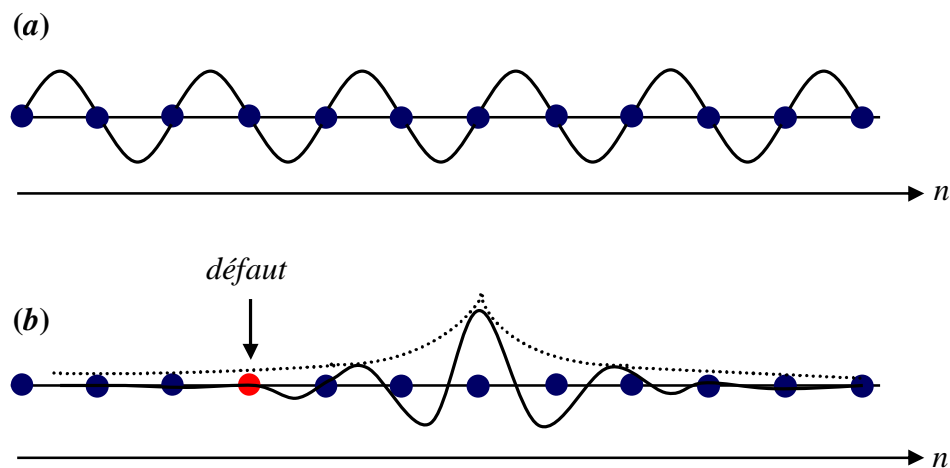


Fig II.1 (a) Ondes de Bloch, (b) Localisation d'Anderson.

Dans un réseau cristallin parfait. Les fonctions d'ondes électroniques sont délocalisées en ondes de Bloch Fig II.1 (a). L'ajout d'un défaut (l'atome de couleur rouge) localise les fonctions d'ondes : localisation d'Anderson.

Le modèle d'Anderson est un terme générique qui regroupe diverses variantes de l'équation de Schrödinger pour un potentiel aléatoire à une dimension.

II.1.3 Les différents types de désordre

Les matériaux désordonnés qui se trouvent abondamment dans la nature dans les phases amorphes caractérisés par l'absence apparente de l'ordre, présentent différents types de désordre :

II.1.3.1 Désordre structural ou spatial

Dans ce cas de désordre, les atomes sont de même type mais disposés aléatoirement. Ce type de désordre est typique aux atomes en mouvement thermique aléatoire ou des matériaux amorphes.

II.1.3.2 Désordre topologique

Quand les atomes sont disposés aléatoirement sur des sites fixes et le nombre de plus proches voisins est constant.

II.1.3.3 Désordre compositionnel

Dans ce cas de désordre, on a deux types d'atomes ou plus disposés sur des sites qui forment un arrangement régulier.

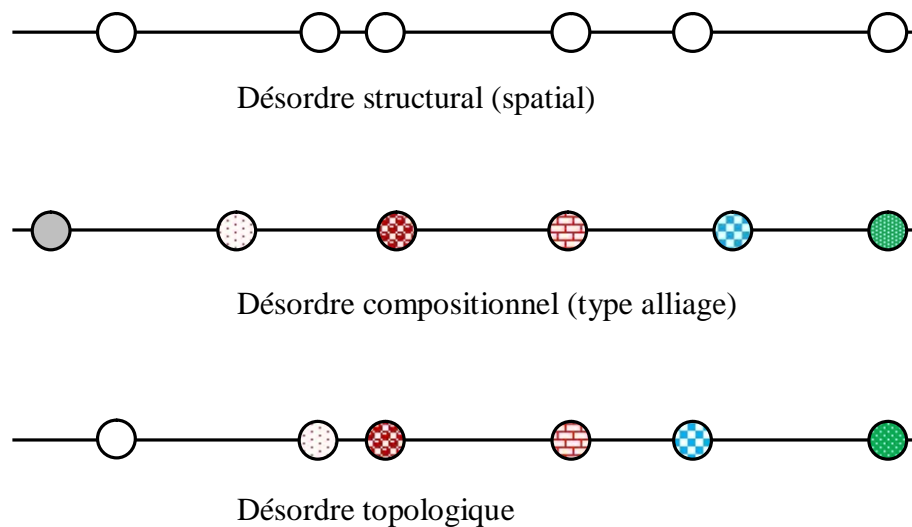


Fig II.2 Les différents types de désordre dans un système unidimensionnel

II.2 Les états électroniques dans un système ordonné et désordonné

Dans un cristal parfait, le théorème de Bloch permet de montrer que les états électroniques permis (qui reproduisent la périodicité du potentiel) sont étendus. Or dans le cas de systèmes désordonnés, ces états restent étendus en présence d'un faible désordre. La propagation de ces ondes prend un caractère diffusif conformément à la théorie de Bloch-Boltzmann dans les matériaux [12,13] (Fig II.3 (a) et (b)).

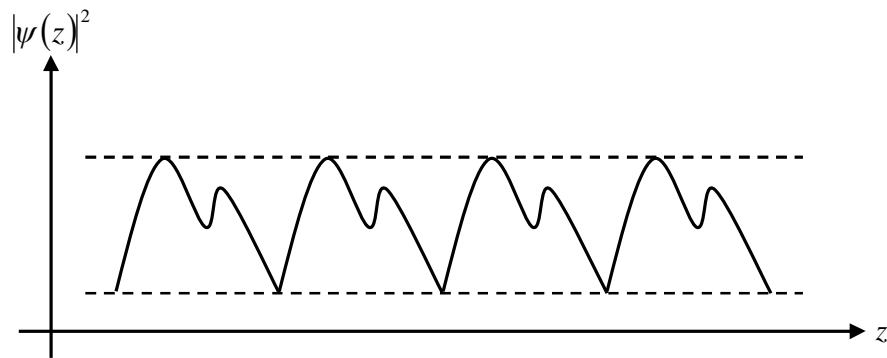


Fig II.3 (a) Etat propre de Bloch [14]

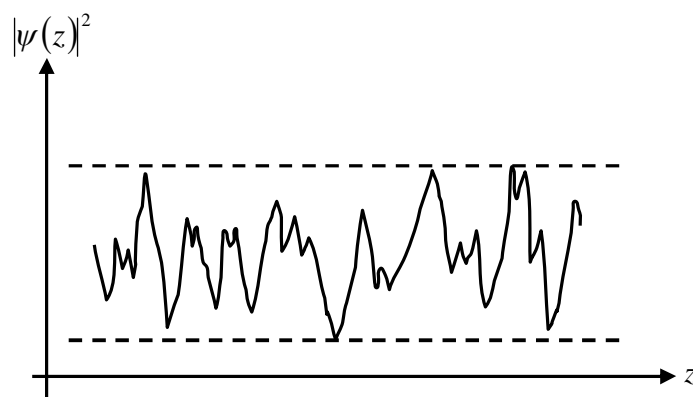


Fig II.3 (b) Etat propre dans un système faiblement désordonné [14]

Par contre, ceci n'est plus valable dans un système fortement désordonné. Anderson a montré qu'en présence d'un désordre suffisamment fort, les états électroniques deviennent localisés et présentent en conséquence une propagation limitée dans l'espace [15].

Contrairement aux considérations précédentes (pour lesquelles une onde dans un milieu désordonné était vue comme une onde de Bloch ayant perdu sa cohérence spatiale sur des longueurs de l'ordre du libre parcours moyen), ces états propres ont une probabilité de présence importante dans une région finie de l'espace. La fonction enveloppe décroît exponentiellement à partir de certaines positions et devient négligeable au delà d'une longueur caractéristique x , appelée longueur de localisation (Fig II.3 (c)).

Dans ces conditions, la fonction enveloppe s'écrit :

$$f(r) \propto e^{-\frac{|r-r_0|}{\xi}} \quad (\text{II.1})$$

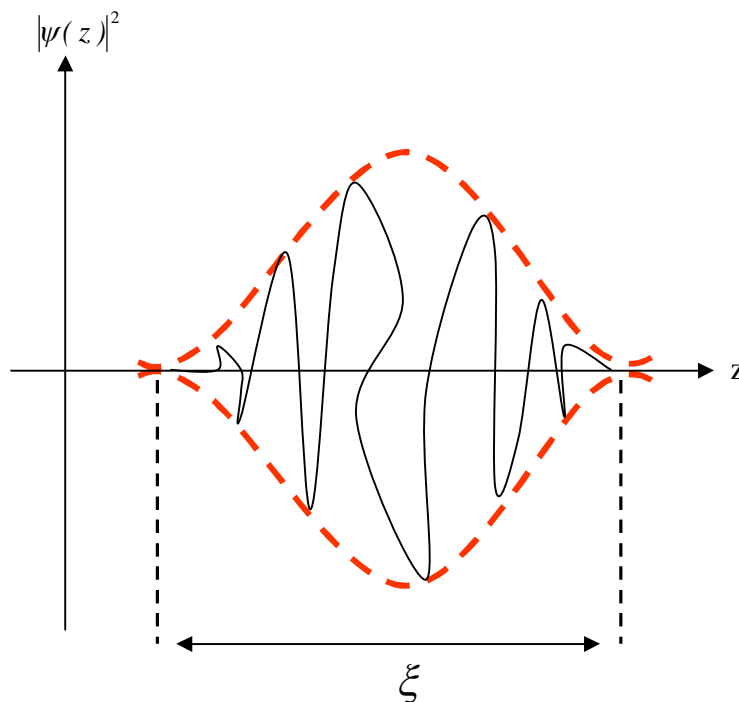


Fig II.3 (c) Etat propre dans un système fortement désordonné [14].

L'état électronique est d'autant plus localisé que ξ est petite. Ne pouvant surmonter les fluctuations aléatoires du potentiel désordonné et son incohérence spatiale, l'onde électronique se confine totalement sur une région finie de l'espace. Le caractère étendu ou localisé de l'onde dépend de trois paramètres principaux : La dimension spatiale du système, l'énergie de la particule ε_i et le taux de désordre W . Connaissant la nature de l'onde électronique dans les deux cas limite de l'ordre parfait et du désordre total, il est devenu intéressant de décrire les caractéristiques des ondes dans une situation intermédiaire. La nature des états se retrouvant affectée en passant d'un état localisé à un état étendu a permis l'émergence d'une conduction minimale σ_{\min} au front de mobilité. La présence d'états délocalisés dans cette zone à désordre intermédiaire est synonyme d'une transition de phase métal-isolant [11] (voir Fig II.4).

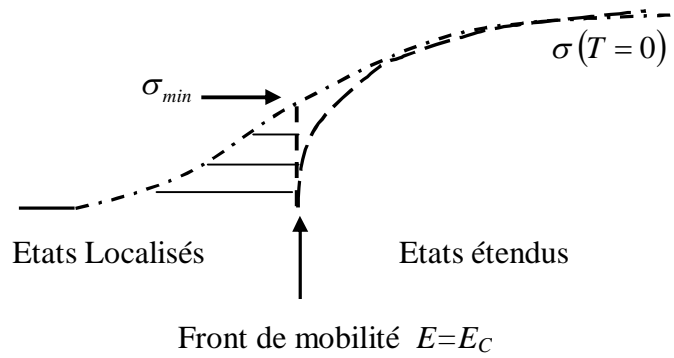


Fig II.4 Schéma représentant la notion de front de mobilité [16,17].

Dans les systèmes 3D :

$$\sigma_{min}^{3D} \approx \left(\frac{1}{3\pi^2} \frac{e^2}{\hbar} \frac{1}{a} \right) \tag{II.2}$$

Où a représentant une longueur microscopique, proche de l'inverse du vecteur d'onde de Fermi ($a \approx k_f^{-1}$). Quant aux systèmes bidimensionnels (2d) [18], l'observation intéressante a abouti un seuil de mobilité universel :

$$\sigma_{min}^{2D} \approx 0.1 \frac{e^2}{h} \tag{II.3}$$

Tandis que h est la constante de Planck et e représente la charge de l'électron.

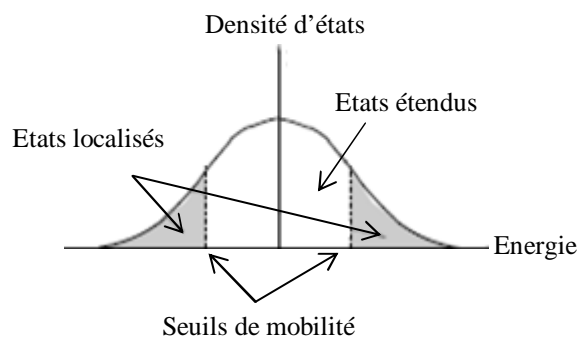


Fig II.5 Schéma représentant les seuils de mobilité [14]

Dans les systèmes tridimensionnels (3d), un taux de désordre critique $W_c = 16.3$ a été obtenu : lorsque $W < W_c$, états localisés et états étendus coexistent. Sur le spectre de la densité d'états, ces états sont séparés par des seuils de mobilités: Les états de bords de bande étant localisés et les états du centre de la bande étendus. Quand W augmente, les bords de bande se rapprochent vers le centre de la bande et l'atteignent pour $W = W_c$. Au delà, tous les états deviennent localisés. La notion de seuil de mobilité a été introduite par Mott [19]. Elle a permis de comprendre la transition métal-isolant, telle observée dans certains semiconducteurs dopés désordonnés. Par changement de la concentration du dopant, le niveau de Fermi peut franchir le seuil de mobilité, d'où la transition de phase.

II.3 La théorie d'échelle de la localisation d'Anderson

Thouless [20] a développé des arguments qui permettent de faire le lien entre le modèle d'Anderson et la conductance d'un système. De plus ces arguments vont conduire aux arguments d'échelle qui seront présentés dans la partie suivante.

En 1979, Abrahams et al. [10] ont développé la théorie d'échelle de la localisation, basée essentiellement sur les considérations de Thouless. Le problème consistait à décrire la variation de la conductance en fonction de la taille du système et de sa dimension linéaire pour décrire comment $g(bL)$ dépend de $g(L)$ lorsque la longueur du système passe de L à bL où b est le facteur d'échelle. Abrahams et al. [10] ont proposé une fonction $g(bL)$ dépendant uniquement de $g(L)$ et du facteur d'échelle b , telle que

$$g(bL) = f[(b, g(L))] \quad (\text{II.4})$$

Où f est une fonction universelle, dépendant uniquement de la dimension du système considéré.

La théorie d'échelle est valable pour une propagation diffusives des électrons ($L > l_e$ où l_e est le libre parcours moyen). L'idée est que le changement de désordre effectif dans un système lorsque ce dernier devient plus grand, dépend de sa valeur précédente. La seule mesure de ce désordre effectif provient de la conductance sans dimension g . La fonction d'échelle $b(g)$ est définie par :

$$\frac{d \ln g(L)}{d \ln L} = \frac{[\partial f(bg) / \partial b]_{b=1}}{g(L)} = \beta[g(L)] \quad (\text{II.5})$$

En supposant la fonction $\beta[g(L)]$ continue et monotone, son comportement qualitatif est déduit par extrapolation, à partir des réponses asymptotiques de la conductance g dans les structures métallique et isolante: Si le système est faiblement désordonné, les lois d'addition des conductances dans le régime métallique (loi d'Ohm) restent valables.

La conductance varie en loi de puissance L^{d-2} . En conséquence :

$$\beta(g) = d - 2 \quad (\text{II.6})$$

Par contre, dans le cas des isolants, avec la décroissance exponentielle de g , $g \propto e^{-\frac{L}{\xi}}$

Où ξ est la longueur de localisation, la fonction d'échelle s'écrit :

$$\beta(g) = \ln(g) \quad (\text{II.7})$$

Conformément à ces considérations, la fonction d'échelle $\beta(g)$ est représentée sur la Fig II.6

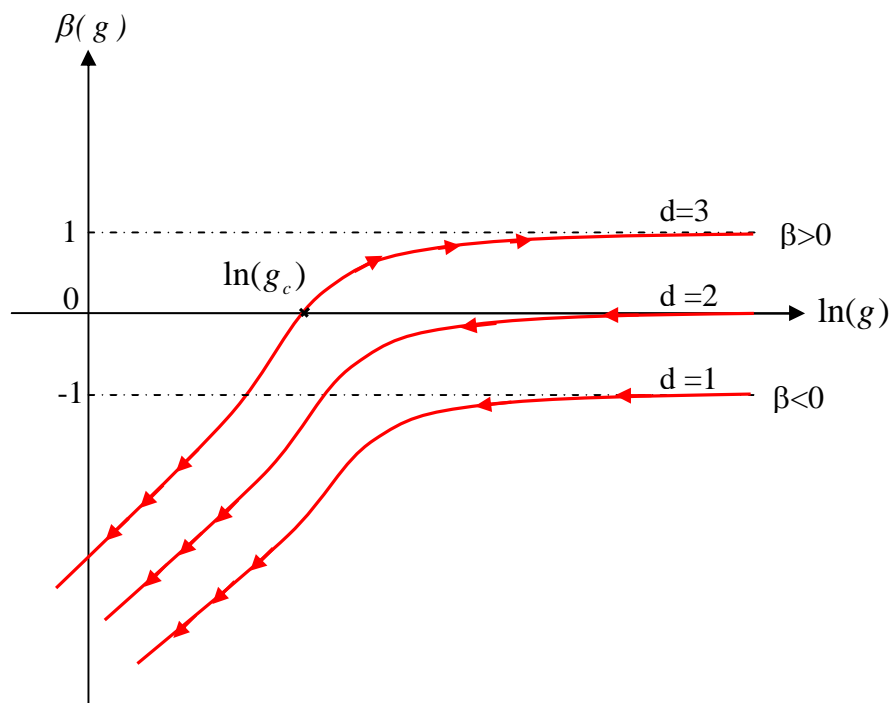


Fig II.6 Variation de la fonction $\beta(g)$ en fonction de $\ln(g)$ pour différentes dimensions dans le cas d'un système désordonné.

A partir de la figure II.6, on regarde le comportement de cette fonction lorsque la taille augmente.

- ✓ Si $\beta > 0$, g augmente lorsque L augmente, les électrons sont délocalisés et le système est métallique
- ✓ Si $\beta < 0$, g diminue lorsque L augmente, le système est alors isolant.

Dimension $d = 3$, la courbe croise l'axe $\beta = 0$ en un point g_c , ce qui signifie que le système peut subir une transition d'un état métallique (pour $g_c > g$) vers un état isolant (pour $g_c < g$).

Par contre, pour $d = 2$ et $d = 1$, β est une fonction toujours négative, ce qui signifie que le système ne rencontre pas de transition métal-isolant.

D'après cette théorie d'échelle, un système d'électrons indépendants en dimension $d = 2$ ou $d = 1$ en présence d'un désordre arbitrairement petit est toujours isolant.

II.4 Conclusion

Un aperçu historique sur l'évolution des notions fondamentales des propriétés de transmission dans les systèmes désordonnés a été présenté. Nous avons utilisé le modèle d'Anderson pour étudier l'effet du désordre corrélé sur la nature des états électroniques dans un système unidimensionnel sans interactions. En se basant sur la théorie d'échelle de la localisation à un paramètre (la conductance sans dimension g), il a été postulé que dans la limite thermodynamique, tous les modes de transmission 1d sont localisés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. Bloch, Z. phys. **52**, 555 (1928)
- [2] M.P. Marder, *Condensed Matter physics*, Wiley Interscience publication, New York (1999)
- [3] P.W. Anderson, Phys. Rev 109, 1493 (1958).
- [4] N.F. Mott et W.T. Twose, Adv. Phys.10, 107 (1961).
- [5] N.F. Mott, J.Non-Cryst. Sol.1, 1(1968).
- [6] N.F. Mott, Phil.Mag. 22, 7 (1970).
- [7] N.F. Mott, Commun.Phys.1, 203 (1976).
- [8] N.F. Mott et E.A. Davis, *Electronic Processes in non-crystalline Materials 2ed* (Oxford: Clarendon Press) (1979).
- [9] N.F. Mott, Phil.Mag.B44, 265 (1981).
- [10] E. Abrahams, P.W. Anderson, D.C. Licciardello et T.V. Ramakrishnan, Phys. Rev.Lett.42,673 (1979).
- [11] P. Sheng, *Introduction to Wave Scattering, Localization, and Mesoscopic Phenomena* (Springer, New York, 2006).
- [12] M.P. Marder, *Condensed Matter physics*, Wiley Interscience publication, New York (1999)
- [13] M. Di Vantra, *Electrical transport in Nanoscale systems*, Cambridge university press, New York (2008)
- [14] P.A. Lee, and T.V. Ramakrishnan , Rev. Mod. Phys. 57, 287 (1985); B. Kramer and A. MacKinnon, Rep. Prog. Phys. 56, 1469 (1993)
- [15] I. M. Lifchitz, S.A. Gradeskul, L.A. Pastur, *Introduction to the theory of disordered systems*, Wiley interscience publication, New York (1988)
- [16] N.F. Mott, J. Non-Crys. Solids 1, 1(1968); in *Electronics and Structural Properties of Amorphous Semi Conductors*, p1, Academic Press, London (1973). N.F. Mott and E.A. Davids, *Electrical Process in Non-Crystalline Materials* , 2nd Ed., Calrendon, Oxford (1979)
- [17] T. Edwards and D.J. Thouless, J. Phys. C 5, 807 (1972), D.C. Licciardello and D.J. Thouless, J. Phys. C 8, 4157 (1975); Phys. Rev. Lett. 35, 1475 (1975).
- [18] T. Edwards and D.J. Thouless, J. Phys. C 5, 807 (1972), D.C. Licciardello and D.J. Thouless, J. Phys. C 8, 4157 (1975); Phys. Rev. Lett. 35, 1475 (1975).
- [19] N.F.Mott, J. Non-Crys. Solids **1**, 1(1968); in *Electronics and Structural Properties of*

Amorphous Semi Conductors, p1, Academic Press, London (1973). N.F. Mott and E.A. Davids, Electrical Process in Non-Crystalline Materials, 2nd Ed., Calrendon, Oxford (1979)

[20] D.J. Thouless, J. Non-Crys. Solids 8-10,461 (1972).

III Théorie de la Fonctionnelle de la densité

III.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory, DFT*) est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes à plusieurs corps, du type de ceux rencontrés dans les études des systèmes polyélectroniques corrélés, en général, et des solides cristallins, en particulier. La Théorie de la Fonctionnel de la Densité (DFT) s'est donné pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur un certain nombre de résultats formels, essentiellement les théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK) et Khon-Sham (KS).

Pour décrire l'évolution de cette méthode qui a commencé au début par l'approximation de Born-Oppenheimer ou l'approximation adiabatique, qui se base sur la séparation du mouvement des électrons de celui des noyaux à cause de leur différence de masses.

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn consiste à remplacer le nombre d'Avogadro N_A qui est un nombre très élève ($\sim 10^{23}$) pour résoudre le système, car à chaque particule on associe un état quantique.

Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn permet d'affirmer que la résolution de l'équation de la densité électronique peut être remplacée par la recherche du minimum de l'énergie ou l'état fondamentale.

Le dernier théorème est celle de Kohn-Sham. Cette approximation consiste à résoudre l'équation de Schrödinger de particules sans interaction électroniques et qui donne la même densité que celle d'un système de particules avec interaction. Donc il ne reste qu'à déterminer l'état fondamental ou le minimum d'énergie.

III.2 Equation de Schrödinger

La mécanique quantique est basée essentiellement sur les méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger [1], qui décrit le mouvement d'un système constitué par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons.

Cette équation dans le cas stationnaire indépendante du temps s'écrit :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{III.1})$$

Où H est l'opérateur hamiltonien non relativiste du système,

ψ est la fonction d'onde (fonction propre) du système,

E est l'énergie totale du système.

Cette équation de base, permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires pour les systèmes simples. La description de systèmes plus complexes nécessite la mise en œuvre d'un certain nombre d'approximations [2].

L'hamiltonien total pour un système de N noyaux et n électrons, s'écrit:

$$\hat{H}_{Total} = \hat{T}_n + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{T}_e \quad (\text{III.2})$$

Où

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} : \text{est l'énergie cinétique des noyaux.} \quad (\text{III.3})$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} : \text{est l'énergie cinétique des électrons.} \quad (\text{III.4})$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{\left| \vec{R}_i - \vec{r}_j \right|} : \text{est l'énergie potentielle d'interaction noyaux-électrons.} \quad (\text{III.5})$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|} : \text{est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.} \quad (\text{III.6})$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{\left| \vec{R}_i - \vec{R}_j \right|} : \text{est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.} \quad (\text{III.7})$$

Avec

\vec{R}_i, M_n la position et la masse du noyau.

\vec{r}_j, m_e la position et la masse de l'électron.

Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger (III.1) d'un système de particules se trouvant en interaction, trois approximations sont utilisées.

III.3 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer (*Born-Oppenheimer Approximation, BOA*) (1927) [3] est basée sur le fait que les électrons dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux. Le principe de cette approximation consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. On commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons dans le réseau rigide périodique. On néglige ainsi l'énergie cinétique \hat{T}_n des noyaux ($\hat{T}_n = 0$) et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies et l'équation (III.2) devient :

$$\hat{H}_{Total} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{III.8})$$

Cette approximation consiste à simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans le réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_n et V_{n-n} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

III.4 Approximation de Hartree

L'approximation orbitélaire, introduite par Hartree en 1928 [4], consiste à chercher les fonctions d'onde sous forme de produit de spin-orbitales monoélectroniques supposées normalisées :

$$\psi_i(r_i) = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdots \psi_N(r_N) \quad (\text{III.9})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin.

III.5 Approximation de Hartree-Fock

Cette approximation a été généralisée par Hartree et Fock (HF) [5] en écrivant la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater (III.10) construit sur la base des fonctions d'onde de chaque électron pour satisfaire le principe de Pauli [6].

Il est possible, dans ce cas, d'évaluer la meilleure fonction d'onde, pour un tel système en minimisant, l'énergie à l'aide du principe variationnel.

$$\psi_i(r_i) = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \psi_3(1) & \dots & \psi_{n_e}(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \psi_3(2) & \dots & \psi_{n_e}(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(n_e) & \psi_2(n_e) & \psi_3(n_e) & \dots & \psi_{n_e}(n_e) \end{vmatrix} \quad (\text{III.10})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n_e!}}$ est le facteur de normalisation.

Malgré les résultats très satisfaisants obtenus, cette approche négligeant le terme de corrélation, présente une limitation majeure : elle surestime la distance moyenne entre les électrons puisque l'on suppose que chaque électron se trouve dans un champ moyen créé par tous les autres sans tenir compte des interactions interélectroniques et elle surestime l'énergie de répulsion électronique. Pour décrire correctement le système, Löwdin [7] a défini l'énergie de corrélation E_{corr} comme étant la différence entre l'énergie définie par la méthode Hartree-Fock (E_{HF}) et l'énergie exacte non relativiste du système.

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (\text{III.11})$$

Les méthodes les plus importantes dans l'utilisation courante, pour introduire la corrélation électronique sont d'une part les méthodes appelées *post-HF* avec l'interaction de configuration (CI) [8,9], les méthodes multi-configuration SCF (MC-SCF) [10,11], la perturbation Moller-Plesset (MP) [12] et les méthodes Coupled-Cluster (CC) [13,14,15] et les "many-body perturbation theory" (MP2, MP4, ...) et, d'autre part, les méthodes qui dérivent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La résolution des équations d'HF donne une fonction d'onde de référence sous la forme d'un déterminant de Slater [16]. Cependant, ces méthodes sont très faramineuses en terme de temps et en puissance de calculs et ne sont, par conséquent, applicables que pour de petits systèmes [17].

La fonction d'onde de la méthode CI est une combinaison linéaire de déterminants de Slater représentant l'état fondamental et des configurations excitées.

La méthode multi-configuration SCF (MC-SCF) prend en compte correctement la partie d'énergie de corrélation qui provient des effets de quasi dégénérescence entre deux, ou plus, configurations électroniques (corrélacion non dynamique).

Les méthodes "coupled cluster" (CC) sont actuellement les plus puissantes des méthodes *ab initio*. La théorie CC commence par un postulat sur la fonction d'onde à n électrons à savoir que cette fonction d'onde est multipliée par une exponentielle naturelle d'une somme d'opérateurs d'excitation d'électrons (T); T2 implique une double substitution.

L'approximation MP2 comprend des substitutions simples et doubles, la théorie des perturbations d'ordre 4 (MP4) ajoute des substitutions triples et quadruples.

III.6 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont acquis une popularité grandissante pendant ces dernières années. Elles utilisent la densité électronique au lieu de la fonction d'onde à N électrons comme variable du système.

L'énergie électronique totale $E[\rho]$ s'écrit sous forme d'une somme de fonctionnelles énergies cinétique et potentielle d'interaction électron-noyaux et de répulsion électron-électron :

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{n-e}[\rho] + E_{e-e}[\rho] \quad (\text{III.12})$$

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été introduite à l'origine par Thomas [18] et Fermi [19] en 1927 qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur.

En 1930, Dirac [20] a amélioré cette théorie, en introduisant une fonctionnelle d'échange. Mais le terme de corrélation électronique est toujours absent dans cette nouvelle approche.

III.6.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [21].

III.6.1.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $v_{ext}(r)$ donné.

La conséquence de ce théorème fondamental de la DFT est que la variation du potentiel externe implique alors une variation de la densité :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)v_{ext}(r)d^3r \quad (\text{III.13})$$

$v_{ext}(r)$ représente le potentiel externe agissant sur les particules.

Où $F_{HK}[\rho(r)]$ est une fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes (interaction électron-électron) à l'énergie avec :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{III.14})$$

$E_{xc}[\rho(r)]$ est une fonctionnelle additionnelle représente l'énergie d'échange-corrélation, apparait comme la différence entre l'énergie cinétique exacte et celle d'un gaz d'électrons sans interaction d'une part et la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree.

$T[\rho(r)]$ représente l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interactions et de même densité électronique. Ce terme vient d'une construction artificielle, et n'est qu'une approximation du système réel.

III.6.1.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

La fonctionnelle de l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité électronique $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité :

$$E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)] \quad (\text{III.15})$$

Pour un potentiel externe \hat{V}_{ext} , la fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit :

$$E[\rho(r)] = \langle \psi \left| \left(\hat{T} + \hat{V} \right) \right| \psi \rangle + \langle \psi \left| \hat{V}_{ext} \right| \psi \rangle \quad (\text{III.16})$$

Avec $\langle \psi \left| \left(\hat{T} + \hat{V} \right) \right| \psi \rangle = F_{HK}[\rho(r)]$

Le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune information en ce qui concerne la forme de $F_{HK}[\rho(r)]$.

III.6.2 Approche de Kohn et Sham

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent pas une procédure pour calculer l'énergie de l'état fondamental E_0 à partir de la densité électronique ρ , ni comment déterminer ρ sans déterminer, au préalable, la fonction d'onde. C'est Kohn et Sham, en 1965, qui ont élaboré une méthode pratique pour calculer E_0 à partir de ρ_0 [22].

Ils ont considéré un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. L'approche de Kohn et Sham remplace le système réel interactif par un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système fictif placé dans un potentiel effectif \hat{V}_{eff} et le système réel à plusieurs particules. Dans ce cas la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Pour le système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également.

Pour le système réel la fonctionnelle de la densité électronique $F[\rho(r)]$ est donnée par l'expression :

$$F[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{III.17})$$

Où $T_S[\rho(r)]$ représente l'énergie cinétique de n électrons non interagissant avec la même densité que le système réel.

$E_H[\rho(r)]$ désigne le terme de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb entre les électrons décrite à travers leur densité de charge défini par :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (\text{III.18})$$

$V_{ext}[\rho(r)]$ inclut l'interaction coulombienne électrons-noyaux, soit du potentiel externe.

$E_{xc}[\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation électronique.

L'équation de Schrödinger à résoudre par l'approche de Kohn et Sham s'écrit :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{III.19})$$

Où $V_{eff}(r)$ représente le potentiel effectif, il est donné par :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ext} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \hat{V}_{xc} \quad (\text{III.20})$$

Tel que \hat{V}_{xc} représente le potentiel d'échange et corrélation. Il est défini comme la dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho(r)]$ en fonction de la densité électronique:

$$\hat{V}_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{III.21})$$

La densité électronique en tout point de l'espace est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{III.22})$$

Le problème pour trouver $\rho(r)$ est toujours présent avec les équations de Kohn-Sham, la fonctionnelle $E_{KS}(\rho)$ exacte n'est pas connue, notamment la partie dite d'échange

et de corrélation. Cela signifie qu'une fonctionnelle approchée doit être utilisée dans les calculs moléculaires, comme celle décrite par Dirac pour un gaz homogène d'électrons.

III.6.3 Fonctionnelles d'échange-corrélation

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel.

Généralement la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit comme la somme d'une fonctionnelle d'échange et une fonctionnelle de corrélation :

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \quad (\text{III.23})$$

Avec la fonctionnelle d'échange :

$$E_x[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_1(r_1)\rho_x(r_1, r_2)}{r_{12}} dr_1 r_2 \quad (\text{III.24})$$

Et la fonctionnelle de corrélation :

$$E_c[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_1(r_1)\rho_c(r_1, r_2)}{r_{12}} dr_1 r_2 \quad (\text{III.25})$$

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations on peut citer la LDA et la GGA.

III.7 Approximations utilisées en DFT

La théorie DFT est, au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte (mises à part l'approximation de Born-Oppenheimer et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation.

Plusieurs types d'approximations existent à savoir : *l'approximation de la densité locale* ou LDA et *l'approximation du gradient généralisé* ou GGA ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

III.7.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation LDA est la plus simple et consiste à considérer la densité électronique comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons uniforme.

L'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ est écrite avec l'approximation de la densité locale (LDA) sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{III.26})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz uniforme de densité électronique $\rho(r)$ qui peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange $\varepsilon_x[\rho(r)]$ et de corrélation $\varepsilon_c[\rho(r)]$:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (\text{III.27})$$

Avec

$$\varepsilon_c[\rho(r)] = \frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{III.28})$$

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA ou LSD (*Local Spin Density Approximation*). Cette approche a été initialement proposée par John C. Slater (1900-1976) [23] et permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants.

En prenant en compte l'approximation LSDA, l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut ρ^\uparrow et spin bas ρ^\downarrow s'écrit sous la forme :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)] d^3r \quad (\text{III.29})$$

Pour l'énergie de corrélation, plusieurs paramétrisations ont été proposées depuis le début des années 70. Les plus anciennes sont celles de Dirac [20], Wigner [24], Von Barth et Hedin [25,26]. Ainsi les plus élaborées sont celles de J. P. Perdew et A. Zunger [27], et de J. P. Perdew et Y. Wang [28]. Mais la fonctionnelle approchée la plus utilisée est celle proposée par S. H. Vosko et collaborateurs [29]. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur un gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder [30].

En pratique, cette approximation surestime les énergies de liaisons et a donc tendance à raccourcir les longueurs de liaison. Elle reste, cependant, efficace et fournit de bonnes propriétés pour les atomes et les molécules.

III.7.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [31], parfois aussi appelées méthodes non locales. Dans cette approximation considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité électronique en chaque point, mais aussi de son gradient $|\nabla\rho(r)|$.

L'énergie d'échange et corrélation E_{XC} prend une forme générale :

$$E_{XC}^{GGA} = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (\text{III.30})$$

Où $\varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

De nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [32] et de Perdew et Wang (PW91) [33].

Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [34], de Lee, Yang et Parr (LYP) [35]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

III.7.3 Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* (III.19) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de *Kohn-Sham* (*KS*) écrites sous la forme :

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \phi_j(r) \quad (\text{III.31})$$

Où $\phi_j(r)$ sont les fonctions de base et C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure III.1. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{III.32})$$

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

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (III.22).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{III.33})$$

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

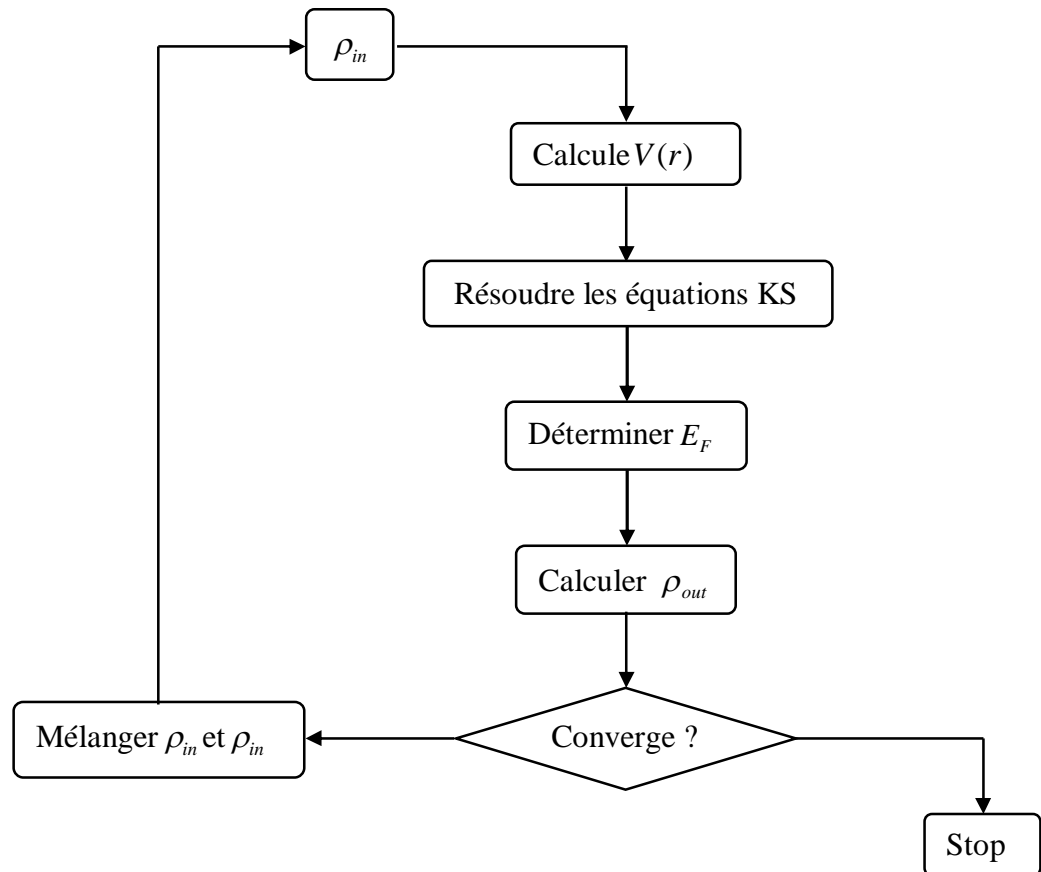


Fig III.1 Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

III.8 Méthode des Ondes Planes Linéarisées Augmentées (FP-LAPW)

III.8.1 Introduction

L'étude des différentes propriétés de la physique de la matière condensée, comme la détermination des structures de bandes, l'énergie de cohésion, la densité de charge, ...etc., est l'un des problèmes les plus difficiles que préoccupe les scientifiques.

Cependant, Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- ✓ Les méthodes *empiriques* pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- ✓ Les méthodes *semi-empiriques* pour lesquelles les calculs nécessitant à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- ✓ Les méthodes *ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- ✓ La méthode des liaisons fortes (LCAO) (combinaison linéaire des orbitales atomiques) [36], utilisables où les orbitales atomiques sont exprimées comme le produit de fonctions propres du moment angulaire et d'orbitales radiales.
- ✓ La méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) mise en œuvre par Herring [37], qui est fondée sur la séparation des potentiels du cœur ionique et du potentiel cristallin au delà du cœur ionique. Elle est basée sur le principe d'orthogonalisation tiré du théorème d'annulation de Phillips (1958) [38].
- ✓ La méthode des ondes planes augmentées (APW) et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [39,40], applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes ayant émergées de l'approche (APW) sont : la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) et la méthode linéaire des orbitales *Muffin-Tin* (LMTO).

Dans le premier cas, la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées, alors que dans le second cas la base est uniquement constituée de fonctions radiales.

III.8.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode des ondes planes augmentées APW (Augmented Plane Wave) a été développée par Slater en 1937 [41]. Slater a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «*Muffin-Tin*» (*MT*) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. Selon cette approximation (*MT*), la cellule unitaire est divisée en deux régions (voir la figure III.2). La première région décrit les sphères centrées sur les sites atomiques dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées. La seconde décrit la région interstitielle restante avec l'expansion de base d'ondes planes.

Les deux régions sphériques et interstitielles sont définies par les fonctions d'ondes $\phi_S(r)$ et $\phi_I(r)$:

$$\phi(r) = \begin{cases} \phi_S(r) = \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_{\ell}^{\alpha}(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_{\alpha} \\ \phi_I(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})r} & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III.34})$$

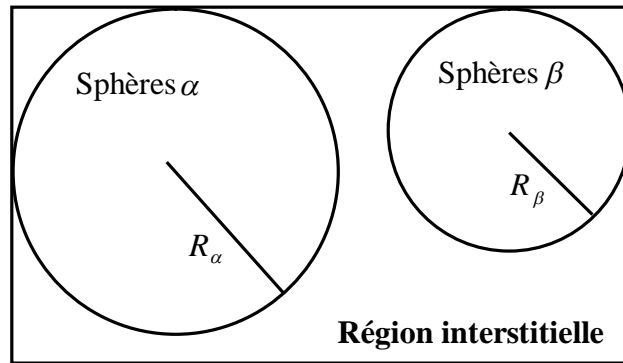


Fig III.2 Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons « Muffin-Tin » (MT) R_{α} et R_{β} , respectivement.

Où :

R_{α}, R_{β} : le rayon de la sphère MT α et β .

Ω : le volume de la cellule unitaire de simulation.

C_G et $A_{\ell m}$: les coefficients du développement.

$Y_{\ell m}$: l'harmonique sphérique.

r : la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère.

\vec{k} : le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ).

\vec{G} : le vecteur de l'espace réciproque.

U_ℓ^α la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_\ell \right\} rU_\ell(r) = 0 \quad (\text{III.35})$$

E_ℓ représente l'énergie de linéarisation et $V(r)$ la composante sphérique du potentiel.

L'équation précédente définit la fonction radiale orthogonale à n'importe quel état propre du même Hamiltonien. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [42] comme le montre l'équation suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{III.36})$$

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

Slater introduit une modification à ce choix particulier présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_ℓ est une valeur propre. L'approximation «Muffin-Tin » (*MT*) est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère *MT*, les coefficients $A_{\ell m}$ doivent être définis en fonction des coefficients C_G et complètement déterminé par les coefficients des ondes planes existantes dans les régions interstitielles.

Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi i^\ell}{\sqrt{\Omega} U_\ell(R_\alpha)} \sum_G C_G J_\ell(|K+g|R_\alpha) Y_{\ell m}^*(K+G) \quad (\text{III.37})$$

J_ℓ représente la fonction de Bessel.

L'origine est prise au centre de la sphère et les coefficients $A_{\ell m}$ sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_ℓ sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, indiquées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_ℓ . En conséquence, l'énergie E_ℓ doit être égale à celle de la bande d'indice 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 $U_\ell(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (III.36). En effet, suivant la valeur de E_ℓ , $U_\ell(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [43] et Andersen [44]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_\ell(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_\ell(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

III.8.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

En 1975, Anderson a proposé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continués en les égalisant pour une énergie fixe. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW.

Dans le cas de la méthode LAPW, les fonctions de base à l'intérieur de la sphère *Muffin-tin* sont une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_\ell^\alpha(r)Y_{\ell m}$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_\ell^\alpha(r)Y_{\ell m}$. Les U_ℓ sont définies comme dans la méthode APW, mais avec l'énergie E_ℓ constante. Les fonctions de base sont alors données par :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{\ell m} \left[A_{\ell m} U_{\ell}^{\alpha}(r) + B_{\ell m} \dot{U}_{\ell}^{\alpha}(r) \right] Y_{\ell m}(r) & r < R_{\alpha} \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})r} & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III.38})$$

$B_{\ell m}$ sont les coefficients de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie comme les coefficients $A_{\ell m}$ pour la fonction radiale.

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. Par conséquent, la fonction U_{ℓ} peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_{\ell}(r)$ et de l'énergie E_{ℓ} .

$$U_{\ell}(E, r) = U_{\ell}(E_{\ell}, r) + (E - E_{\ell}) \dot{U}_{\ell}(E, r) + o((E - E_{\ell})^2) \quad (\text{III.39})$$

$o((E - E_{\ell})^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

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

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW.

En général, si U_{ℓ} est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_{ℓ} sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

Ainsi, la synthèse des fonctions de base LAPW consiste à :

1. la détermination des fonctions radiales $U_\ell(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_\ell(r)$ par rapport à l'énergie.
2. la détermination des coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$ qui satisfaisant les conditions aux limites.

III.8.4 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_ℓ [44]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_ℓ n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [45,46] et les métaux de transition [47,48]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on fait recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

III.8.4.1 La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [49] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \left[A_{\ell m} U_\ell(r, E_\ell) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r, E_\ell) + C_{\ell m}(r, E_\ell) \right] Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.40})$$

Ici les coefficients $C_{\ell m}$ sont de la même nature que les coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$ définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un ℓ et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les

atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode à une catégorie de composés beaucoup plus large.

III.8.4.2 La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [50] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_\ell(r)$ pour une énergie E_ℓ fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_ℓ fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{\ell m} \left[A_{\ell m} U_\ell^\alpha(r) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell^\alpha(r) \right] Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{k})r} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.41})$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} \left[A_{\ell m} U_\ell(r, E_\ell) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r, E_\ell) \right] Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.42})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [51].

III.8.5 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [52] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.43})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} \rho_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.44})$$

III.8.6 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 , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence.

Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la nonorthogonalité 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 .

III.8.7 La résolution de l'équation de Poisson

La densité de charge est donnée par un développement sur les harmoniques du réseau dans la région *Muffin-Tin* et par un développement sur les stars dans la région interstitielle.

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_s \rho_s(r) \phi_s(r) \\ \sum_v \rho_v(r) K_v(r) \end{cases} \quad (\text{III.45})$$

Le potentiel utilisé dans les équations de Khon et Sham comprend le terme d'échange et de corrélation $V_{xc}(r)$, et le terme coulombien $V_c(r)$. Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree $V_H(r)$ et du potentiel nucléaire. Il est calculé à partir de l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi \rho(r) \quad (\text{III.46})$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque. Elle est donnée par :

$$V_c(G) = \frac{4\pi \rho(G)}{G^2} \quad (\text{III.47})$$

Les moments multipolaires à l'intérieur de la sphère sont calculés par l'expression ci-dessous:

$$q_{\ell m} = \sum_v C_{v,m} \int_0^{R_\alpha} r^{\ell+2} \rho_v(r) \delta_{\ell,\ell_v} dr \quad (\text{III.48})$$

Malheureusement, dans la méthode LAPW la densité $\rho(r)$ contient la densité de cœur qui varie rapidement, le développement de Fourier pour $\rho(G)$ ne converge pas.

Wienert [53] a développé une méthode hybride, basée sur trois critères :

1. La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
2. Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipôle de la charge à l'intérieur de la sphère.
3. Une combinaison linéaire d'ondes planes décrit complètement la densité de charge interstitielle.

Cette méthode est appelée la méthode de pseudo-charge.

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (\text{III.49})$$

Et les ondes planes e^{iGr} sont calculées à partir de la fonction de Bessel J_ℓ

$$\int_0^R r^{\ell+2} J_\ell(Gr) = \begin{cases} \frac{R^{\ell+3} J_\ell(GR)}{GR} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{\ell,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{III.50})$$

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr_\alpha} \sum_{\ell m} i^\ell J_\ell(G|r-r_\alpha| Y_{\ell m}^*(G)) Y_{\ell m}(r-r_\alpha) \quad (\text{III.51})$$

La pseudo-charge construite est égale à la charge originale dans la région interstitielle. Elle a les mêmes multipôles à l'intérieur de chaque sphère tout comme la vraie densité de charge sphérique. Cela est rendu possible grâce à l'ajout de fonctions

lisses qui s'annulent à l'extérieur de la sphère et qui ont les mêmes multipôles, contrairement aux multipôles de charge sphérique et aux multipôles des ondes planes originales. Le choix de ces fonctions est arbitraire, on utilise donc une forme polynomiale :

$$\hat{\rho}_\alpha(r) = \sum_{\ell m} Q_{\ell m} \frac{1}{R^{\ell+3}} \left(\frac{r}{R_\alpha} \right)^\ell \left(1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2} \right) Y_{\ell m}(\hat{r}) \quad (\text{III.52})$$

r est la position par rapport au centre de la sphère. Cette forme a $(N-1)$ dérivées continues.

En utilisant l'expansion de la fonction de Bessel, les moments multipolaires s'écrivent sous la forme :

$$\hat{q}_{\ell m} = Q_{\ell m} \frac{\Gamma\left(\ell + \frac{3}{2}\right) \Gamma(N+1)}{2\Gamma\left(\ell + N + \frac{5}{2}\right)} = Q_{\ell m} \frac{2^N N!(2\ell+1)!!}{(2\ell+2N+3)!!} \quad (\text{III.53})$$

ℓ correspond à K_v .

Pour calculer le potentiel dans la sphère on utilise la fonction de Green car c'est un problème de conditions aux limites :

$$V_v(r) = V_{\ell m}^{pw}(R) \left[\frac{r}{R} \right]^\ell + \frac{4\pi}{2\ell+1} \left\{ \frac{1}{r^{\ell+1}} \int_0^r dr' r'^{\ell+2} \rho_v(r') + \int_r^R dr' r'^{1-\ell} \rho_v(r') \right\} - \frac{4\pi r^\ell}{(2\ell+1)R^{2\ell+1}} \int_0^R dr' r'^{\ell+2} \rho_v(r') \quad (\text{III.54})$$

Où R est le rayon de la sphère, $\rho_v(r)$ est la partie radiale du développement de la charge sur les harmoniques du réseau.

III.9 Le code Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k. Ce code est réalisé par une équipe de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche), dirigé par les professeurs, Blaha, K. Schwarz, et P. Sorantin [54]. Ce code a été distribué pour la première fois en 1990.

Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants (figure II.3) qui sont liés par C. Shell Script.

Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

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

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

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

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

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

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

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

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

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

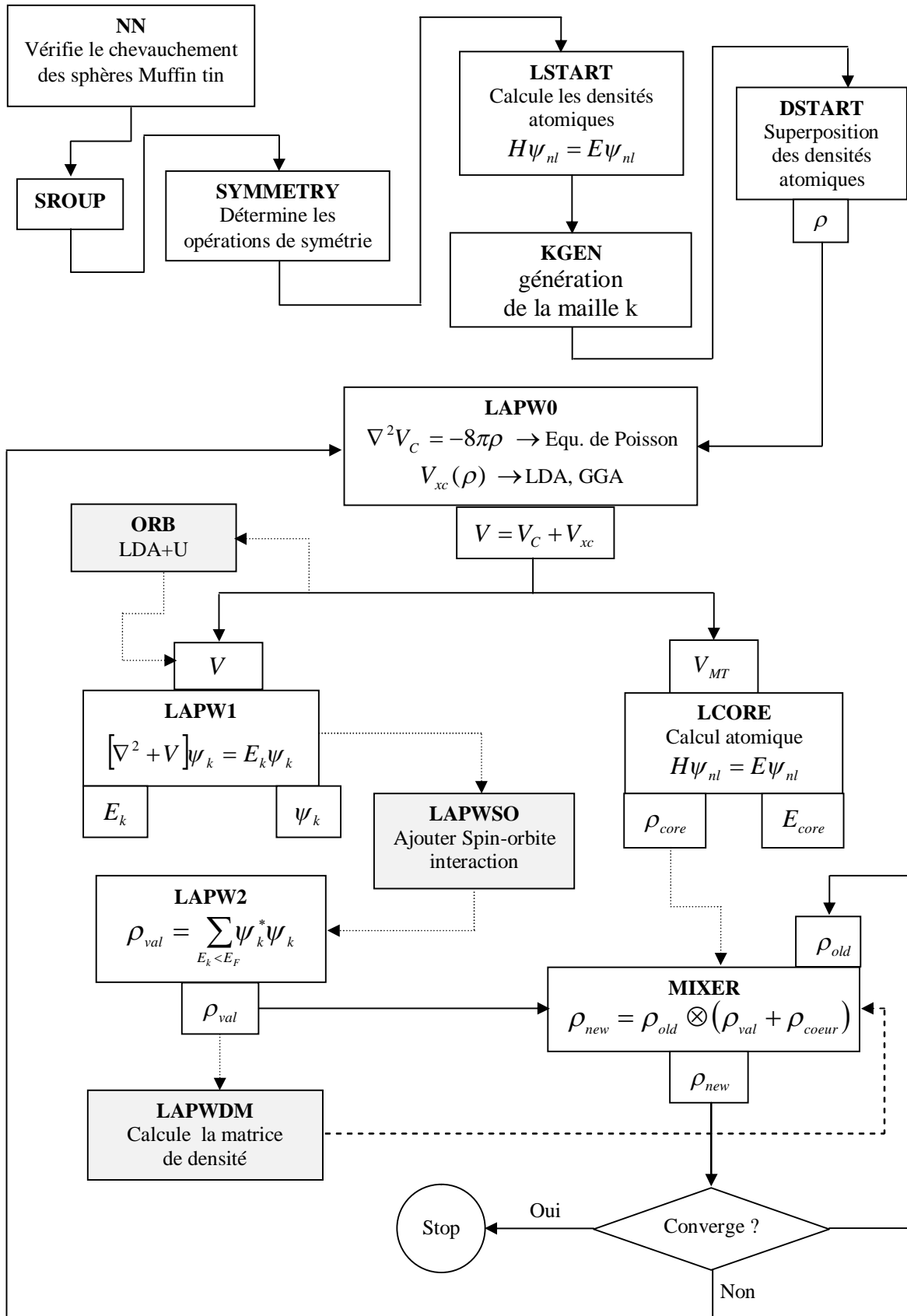


Fig III.3 Organigramme du programme WIEN2K

III.10 Conclusion

Les méthodes de calcul permettent en principe de calculer la réponse de n'importe quels systèmes avec le degré de précision voulu. Ces méthodes nécessitent au préalable, un entraînement dans la pratique. En effet, la diversité des méthodes est telle qu'il est important, pour résoudre correctement et dans les meilleures conditions un problème donné, d'être en mesure de choisir efficacement la méthode ou des méthodes les mieux appropriées à ce type de problèmes.

Ce chapitre présente les principaux fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité et les différentes approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation. La DFT est un outil très convenable pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif.

L'introduction de ce système de particules indépendantes a été capable de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique, la partie négligée de cette énergie est due au fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock est exacte).

La DFT utilise les équations de la mécanique quantique pour développer un modèle auto cohérent de résolution de l'équation de Schrödinger à l'état fondamental.

Donc la théorie de la fonctionnelle de la densité peut être appliquée a priori à n'importe quel atome ou groupement d'atomes, en particulier les réseaux cristallins.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Phys*, 1926, 79, 361.
- [2] T. Epstein, *The Variation Method in Quantum Chemistry*, Academic Press: New-York, 1974.
- [3] M. Born, J. Oppenheimer, *Ann. Phys*, 1927, 84, 361.
- [4] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1928, 24, 426.
- [5] V. Z. Fock, *Z. Phys.* 1930, 61, 126.
- [6] J. L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, Inter-Editions/ Editions du CNRS: Paris, 1989 et références citées.
- [7] P.-O. Löwdin, *Advan. Chem. Phys.* 1959, 2, 207.
- [8] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 1950, 201, 125.
- [9] J. A. Pople, J. S. Binkley and R. Seeger, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 1976, 10, 1.
- [10] A. Sinanoglu, K. A. Brueckner, *Three Approches to Electron Correlation in Atoms* ; New Haven, Connecticut : Yale-University Press, 1970.
- [11] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* ; Macmillan : New-York, 1982.
- [12] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* 1934, 46, 61.
- [13] F. Coester, H. Kummel, *Nucl. Phys.* 1960, 17, 477.
- [14] J. Cizek, *J. Chem. Phys.* 1966, 45, 4256.
- [15] G. D. Purvis, R. J. Barlett, *J. Chem. Phys.* 1978, 68, 2114
- [16] M. Hafied. « Etude des aspects théoriques de la conversion des petits hydrocarbures en milieu acide : Corrélation entre hydroisomérisation, hydrocraquage et hydrotraitement ».Thèse de Doctorat en Sciences (2012).
- [17] N.Nebbache. « Analyse de la structure électronique et du mode de liaison dans des clusters octaédriques de métaux de transition à l'aide de calculs quantiques ». Thèse de Doctorat en Sciences (2013).
- [18] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1927, 23, 713.
- [19] E. Fermi, *AttidellaAccademiaNazionale dei Lincei, Classe di ScienzeFisiche, MatematicheNaturali, Rendiconti*, 1927, 6, 602.
- [20] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1930, 26, 376.
- [21] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [22] W. Kohn, L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation

- effects,” *Phys. Rev.* A140 1133, 1965.
- [23] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 385, (1951).
- [24] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, (1934) 1002.
- [25] L. Hedin, et B. I. Lundqvist, *J. Phys. C : Solid St. Phys.* 4, (1971) 2064.
- [26] U. Von Barth et L. Hedin, *J Phys. C* 5, (1972) 1629.
- [27] J.P. Perdew, A. Zunger. “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”. *Phys. Rev. B* 45, (1981) 5048–5079.
- [28] J.P. Perdew, Y. Wang. “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”. *Phys. Rev. B* 45, (1992) 13244–13249.
- [29] S.H. Vosko, et L. Wilk, *Phys. Rev. B* 22, (1980) 3812.
- [30] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 1980, 45, 566.
- [31] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [32] A. D. Becke, *Phys, Rev.* 1988 ,B38, 3098.
- [33] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys, Rev.* , 1986 , B33, 8800.
Electronic structure of solid’s 91, Academic Verlag (P. Ziesche and H. Eschrig, Berlin), (1991).
- [34] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 1986, 33, 8822.
- [35] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785.
- [36] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, (1928) 555.
- [37] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, (1940) 1169.
- [38] J. C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev. Lett.* 116, 287 (1959).
- [39] J. Koringa, *Physica* 13, (1947) 392.
- [40] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* 124, (1961) 1786.
- [41] C. Slater, *The Self-Consistent Field for S. Molecules and Solids* (McGraw-Hill, New York, 1974).
- [42] T.L. Loucks, « *The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [43] D. D. Koelling and G. O. Arbman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [44] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [45] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, (1991) 7451.
- [46] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, (1990) 8858.
- [47] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, (1991) 1441.
- [48] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46, (1992) 5849.
- [49] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, (1991) 6388.
- [50] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, (2000) 15.

- [51] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, (2001) 195134.
- [52] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, (1979) 662.
- [53] M. Wienert: J. Math. Phys. 22. 2433 (1981)
- [54] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).

IV.1 Introduction

Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les propriétés physiques, précisément, les propriétés structurales des composés CdTe, CdCoTe, CdFeTe et CdMnTe telles que le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité (B) et son dérivé (B'), les propriétés électroniques telles que la structure de bandes, la densité d'états totale (TDOS) et partielles (PDOS) et la densité de charge pour ces composés. Enfin nous présenterons l'étude des propriétés magnétiques.

Les calculs que nous avons effectués sont de type *ab-initio* dite méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) implémentée par le code Wien2K [1,2], basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3], en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA, adoptée pour l'énergie d'échange et corrélation [4].

IV.2 Théorie des alliages

IV.2.1 Introduction

La structure électronique des solides cristallins est basée sur l'hypothèse de la périodicité et l'ordre du cristal par translation du réseau primitif. Que devient la structure de bande si le cristal n'est plus ordonné ? Soit qu'il contient des impuretés occupant au hasard les sites du réseau où qu'il soit un alliage dont on peut faire varier la concentration relative de ses constituants, il peut être binaire, ternaire, quaternaire suivant qu'il renferme deux, trois ou quatre éléments, la symétrie de translation n'est plus parfaite et le désordre est primordial [5].

IV.2.2 Définition d'un alliage

Le terme alliage désigne un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux, ce terme était réservé durant une bonne période aux métaux, cette définition s'est très vite associée à d'autres matériaux. Le développement rapide des techniques de la croissance cristalline a permis la réalisation de plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires.

Un alliage est un matériau qui offre la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physiques afin de mieux optimiser et étendre le domaine d'application, notamment en micro-électronique et optoélectronique.

En effet, le progrès fait par les chimistes, les physiciens et les technologues a contribué efficacement à l'étude et l'élaboration de nouveaux matériaux parmi eux les alliages semiconducteurs.

IV.2.3 Classification des alliages

En combinant les éléments A et B à l'aide des techniques de croissance, on réalise un alliage binaire, ternaire ou quaternaire cristallisant dans la même structure et ayant des paramètres de maille très voisins. Les alliages semiconducteurs se classent suivant le nombre de constituants dans l'alliage en :

- Alliage binaire : Il est de la forme AB
- Alliage ternaire : Si deux éléments binaires AB et AC sont associés, le composé ainsi formé est un alliage ternaire qui peut être soit un alliage ternaire anionique AB_xC_{1-x} soit un alliage ternaire cationique $A_xB_{1-x}C$, où x représente le coefficient stœchiométrique.
- Alliage quaternaire : nous avons également dans la gamme des alliages, les matériaux quaternaires dont lesquels quatre composés binaires sont associés, ce type d'alliage est caractérisé par deux coefficients stœchiométriques x et y .

Ces alliages peuvent être soit :

- ✓ Des solutions quadratiques de la forme $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}$.
- ✓ Des solutions purement anioniques $AB_xC_yD_{1-x-y}$.
- ✓ Des solutions purement cationiques $A_xB_yC_{1-x-y}D$.

Le critère qui concerne l'accord de paramètres dans tout type d'alliages semiconducteurs est un outil purement technologique conditionnant la réalisation du matériau, cependant le nouveau composé doit alors avoir des caractéristiques intermédiaires entre les composés de bases (les constituants).

IV.2.4 La dépendance en composition des propriétés physiques des alliages $A_xB_{1-x}C$

Un alliage ternaire semiconducteur est supposé uniforme, cependant l'effet des fluctuations dû à la composition x est inévitable, plusieurs de ses paramètres physiques tels que la constante du réseau, la structure de bande électronique, la masse effective, le potentiel de déformation les propriétés dynamique du réseau, les constantes diélectriques et optiques varient selon la composition x et peuvent être représentés par une simple interpolation analytique des propriétés de ses constituants, plutôt que de traiter cet alliage comme un nouveau composant chimique avec ses propres caractéristiques [6].

Les alliages ternaires semiconducteurs des composés II-VI de la forme $A_xB_{1-x}C$ où $(1-x)$ représente la concentration du composé AB et (x) celle du composé AC.

La valeur moyenne de sa propriété physique $F(x)$ étant :

$$F(x) = xF_{AC} + (1-x)F_{BC} \quad (\text{IV.1})$$

Certaines propriétés suivent la loi de Végard comme le paramètre du réseau donné par [7] :

$$a(x) = xa_{AC} + (1-x)a_{BC} \quad (\text{IV.2})$$

a_{AC} est la constante du réseau du composé AC, a_{BC} est la constante du réseau du composé BC et x est la concentration molaire. D'autres par contre suivent une interpolation quadratique, comme l'énergie électronique. Plusieurs approches théoriques ont été envisagées pour l'étude des propriétés physiques de ces alliages, comme celle développée par Zunger et al [8] dans le but de déterminer l'origine physique du paramètre de désordre dans le calcul des gaps énergétiques.

IV.2.5 Préparation des Alliages

Pour la préparation d'un alliage, il existe plusieurs types de techniques de croissance épitaxiale :

- L'épitaxie en phase liquide (Liquid-Phase-Epitaxy: LPE) [9,10].
- L'épitaxie en phase vapeur (Vapor-Phase-Epitaxy VPE) [11].
- L'épitaxie par jet moléculaire (Molecular-Beam-Epitaxy MBE) [12].

Dans ce chapitre, on s'intéresse aux alliages ternaires $Cd_xCo_{1-x}Te$, $Cd_xFe_{1-x}Te$ et $Cd_xMn_{1-x}Te$. Cette étude a été réalisée également par la méthode FP-LAPW.

Pour étudier nos alliages, nous avons préféré suivre la méthode développée par Zunger et al [8] qui rend bien compte des effets chimiques et des modifications structurales. Cette méthode consiste à considérer l'alliage dans une structure ordonnée constituée par une super cellule cubique contenant 32 atomes. En raison du nombre d'atomes dans la cellule, nous avons adopté la concentration $x = 0.125$.

IV.3 Détails de calcul et description de la structure du composé

IV.3.1 Méthode de calcul

Dans ce travail, nous avons étudié les composés CdTe, CdCoTe, CdFeTe et CdMnTe en utilisant la méthode hybride basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [13]. Nous avons utilisé l'approximation PBE-GGA tel que développé par (Perdew, Burk et Ernzerhof 96) [14] pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation. L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrées dans le but de définir une densité de départ pour la détermination du potentiel, et ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger qui donne les valeurs propres et les fonctions propres. Par la suite, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

Dans cette méthode l'espace est divisé en sphères Muffin-Tin (MT) qui ne se chevauchent pas et en région interstitielle. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques autour des sites atomiques et en série de Fourier dans la région interstitielle. Dans ce travail, les ondes planes sont limitées à $R_{MT} \times k_{max} = 8$ (ou R_{MT} est le plus petit rayon des sphères (MT) et k_{max} est le maximum du vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque) et le développement des fonctions d'ondes se fait jusqu'à $l_{max} = 10$ à l'intérieur des sphères Muffin-Tin. Ce produit détermine les fonctions de base ou la taille de la matrice, et le nombre des k points utilisés dans l'intégration de la première zone de Brillouin.

Pour l'intégration nous avons utilisé 150 points k dans la première zone de Brillouin (68 Points spéciaux dans la zone réduite correspondant à une mèche de $4 \times 4 \times 8$). Cette valeur de k points est obtenue après un test de convergence de l'énergie.

Les valeurs des rayons des sphères Muffin-Tin (R_{MT}) des atomes Cd, Co, Fe, Mn et Te sont respectivement 2.1, 1.95, 1.9, 2.5 et 2.5 a.u (unités atomiques), pour tous les calculs. Afin de simuler la structure de zone de Brillouin (ZB) ordonné de CdCoTe, CdFeTe et CdMnTe, nous avons utilisé une super cellule de $2 \times 2 \times 1$, constituée de 32 atomes (14Cd, 2Co et 16Te) pour CdCoTe, 32 atomes (14Cd, 2Fe et 16Te) pour CdFeTe et 32 atomes (14Cd, 2Mn et 16Te) pour CdMnTe.

La configuration électronique de chaque élément est :

Cd : [Kr] 4d¹⁰ 5s², Co : [Ar] 3d⁷ 4s², Fe : [Ar] 3d⁶ 4s², Mn : [Ar] 3d⁵ 4s²

Te : [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p⁴

Il est important de noter que dans tous les calculs *ab-initio*, le choix de certains paramètres est crucial pour l'obtention de résultats fiables. Ainsi dans nos calculs le rayon de coupure ($R_{MT} \times k_{max}$) et le nombre de points spéciaux (Nkpt) utilisés pour l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin ont été choisis après des tests de convergence. Nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre $R_{MT} \times k_{max}$ et le nombre de points spéciaux (Nkpt). Nous avons trouvé que l'énergie totale converge à partir de $R_{MT} \times k_{max} = 8$.

IV.3.2 Description de la structure

Les composés CdCoTe, CdFeTe et CdMnTe se cristallisent dans la structure cubique Zinc-Blende (ZB) dont le groupe de symétrie spatiale est $P-42m$. Cette structure est définie par un système cubique à faces centrées (cfc) (Fig IV.1, IV.2, IV.3 et IV.4) avec la configuration atomique suivante: (0, 0, 0) pour l'atome Cd, (0.25, 0.75, 0) pour les atomes Co, Fe, Mn et (0.25, 0.25, 0.25) pour l'atome Te.

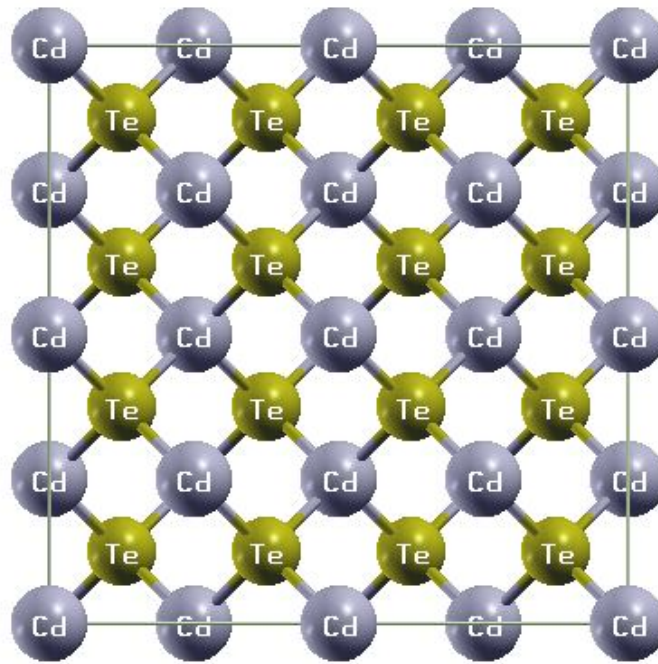


Fig IV.1 La structure cristalline de CdTe.

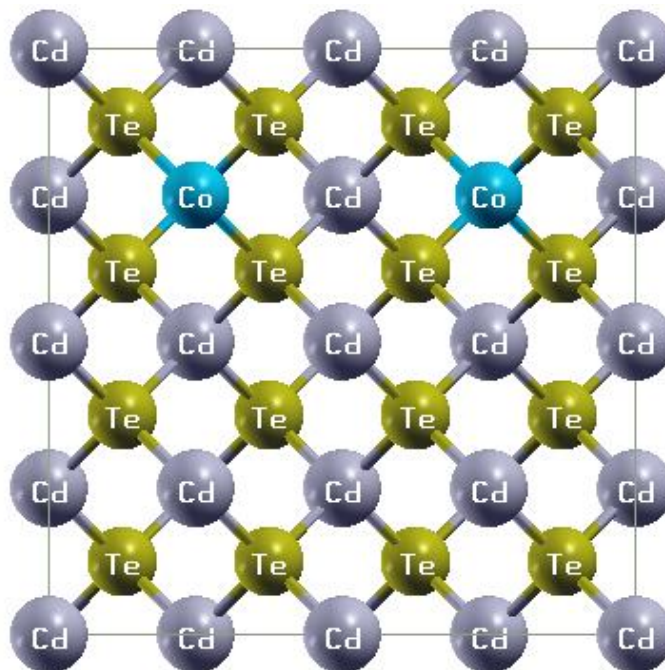


Fig IV.2 La structure cristalline de CdCoTe.

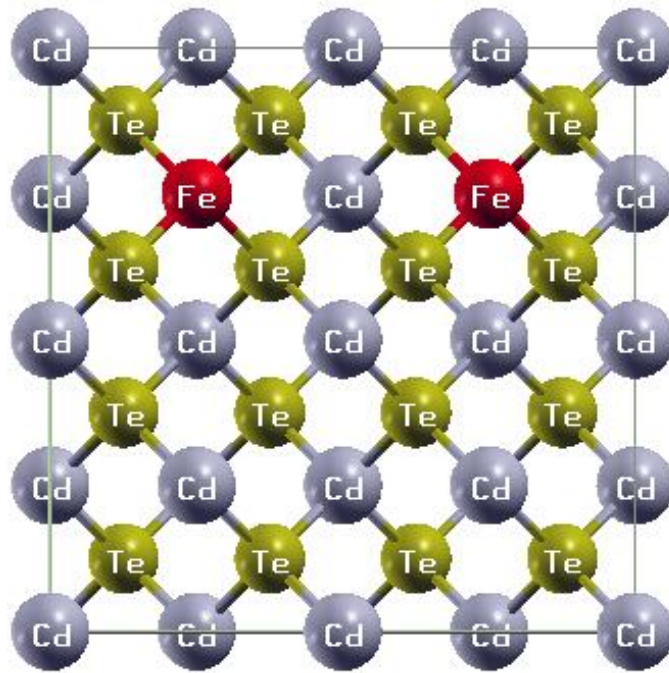


Fig IV.3 La structure cristalline de CdFeTe.

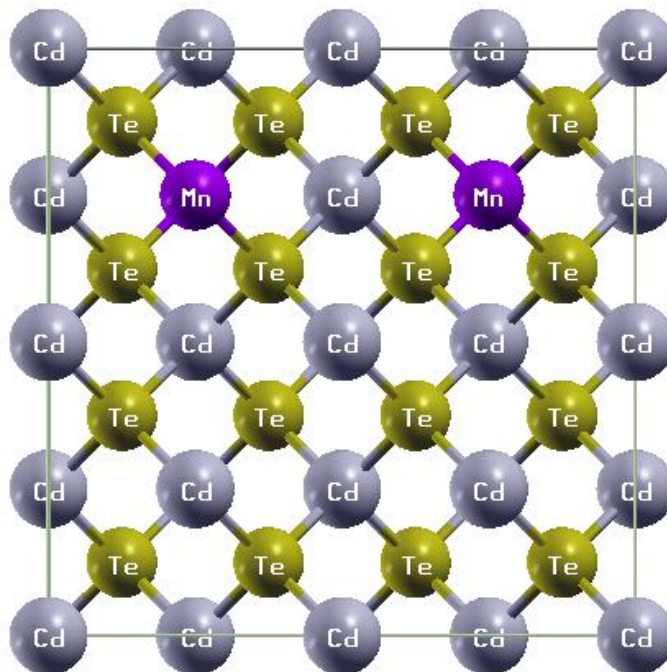


Fig IV.4 La structure cristalline de CdMnTe.

IV.4 Propriétés structurales

Pour déterminer les propriétés de l'état fondamental, il est impératif de procéder à l'optimisation de la structure du système étudié. La procédure consiste à chercher l'équilibre du système. Une fois l'équilibre atteint, nous pouvons calculer les propriétés structurales. Pour cela nous avons effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale « self consistent field » (SCF) et ceci pour plusieurs valeurs du paramètre de maille (valeurs voisines de la valeur expérimentale). Afin de déterminer les données structurales, à savoir le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 , nous ajustons les courbes obtenues à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [15] donnée par:

$$E_T(V) = \frac{B_0 \cdot V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] + E_0 - \frac{B_0 \cdot V_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{IV.3})$$

Avec :

E : l'énergie totale.

V : le volume de la maille.

E_0 : l'énergie de l'état fondamental.

V_0 : le volume de la maille unitaire à l'équilibre.

Le module de compression B_0 est déterminé par :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV.4})$$

Où

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B'_0 P}{B_0} \right]^{-1/B'_0} \quad (\text{IV.5})$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre est obtenu à partir du minimum de la courbe $E_{Tot}(V)$ tandis que le module de compressibilité B est déterminé de la courbure de cette courbe.

Les figures suivantes (IV.5, IV.6, IV.7 et IV.8) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés CdTe, CoCdTe, FeCdTe et MnCdTe dans la structure cubique en phase ferromagnétique (FM). Le calcul a été réalisé pour l'approximation du potentiel d'échange et de corrélation la GGA.

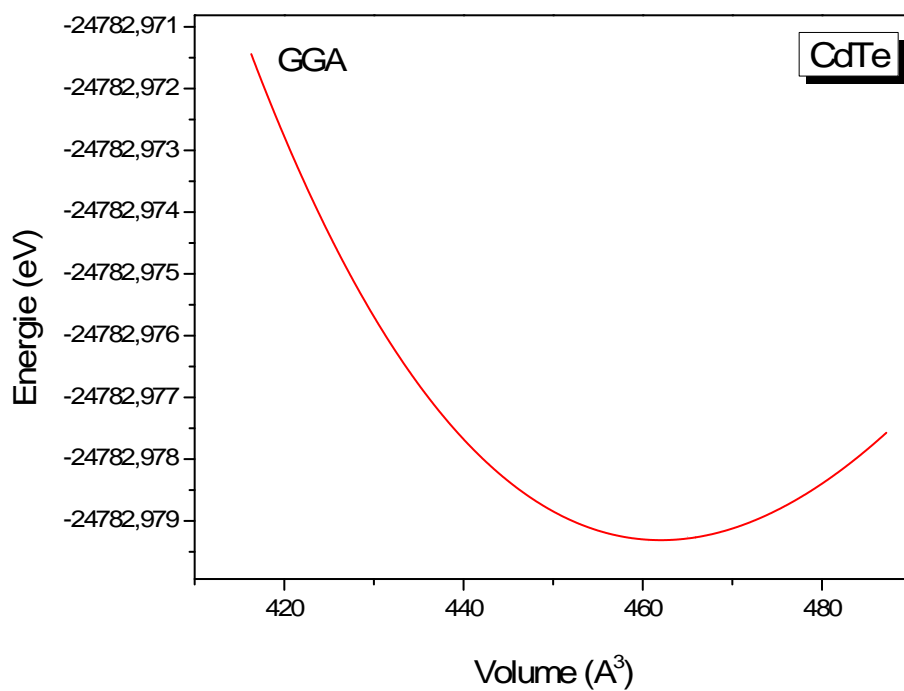


Fig IV.5 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CdTe.

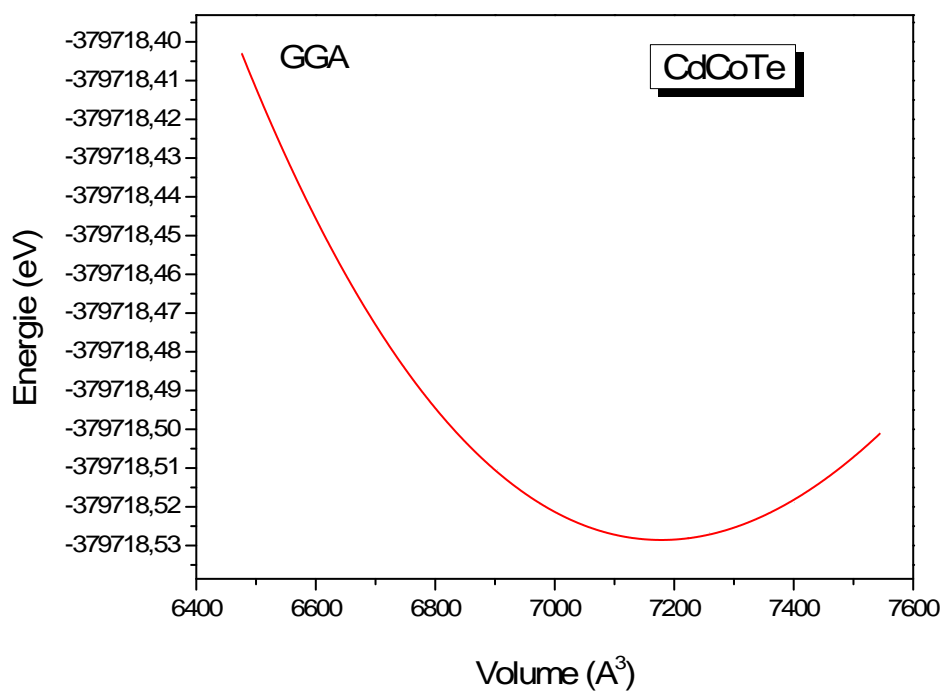


Fig IV.6 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CdCoTe.

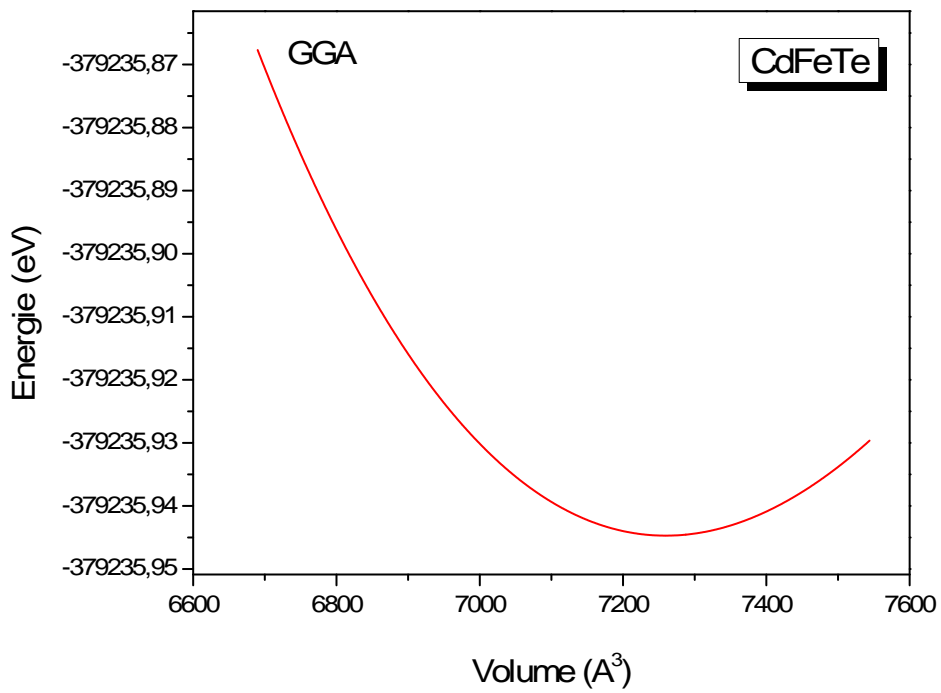


Fig IV.7 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CdFeTe.

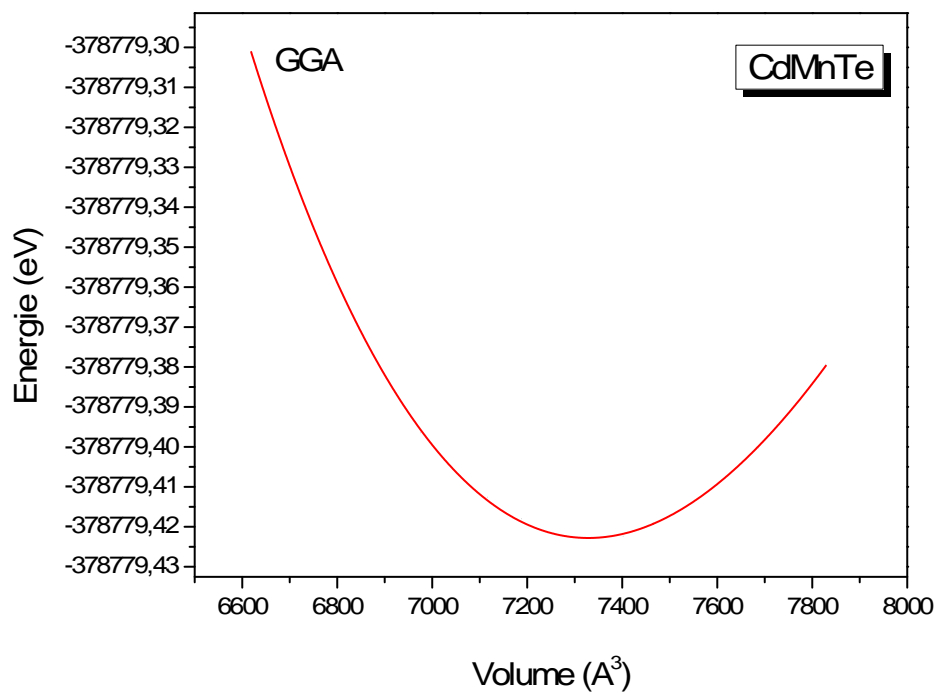


Fig IV.8 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CdMnTe.

Les résultats numériques obtenus pour le paramètre du réseau et le module de compressibilité et sa dérivée sont portés dans le tableau IV.1, comparés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles utilisant l'approximation GGA.

Tableau IV.1 Paramètre du réseau (a), module de compression (B), sa dérivée (B') et l'énergie de gap, calculés par la GGA dans la phase (FM) pour les composés CdTe, CdCoTe, CdFeTe et CdMnTe.

Approximation	Composé	Calculs	a (Å)	B (Gpa)	B'	E_g (eV)
GGA	CdTe	EXP [16]	6.48	44.5	6.40	1.606 [18]
		Autres calculs [17]	6.42	46.18	4.60	0.583 [19]
		Nos calculs	6.49	42.00	4.54	0.47
	CdCoTe	Nos calculs	6.42	46.45	3.19	0.48
	CdFeTe	Nos calculs	6.53	42.92	4.96	0.28
	CdMnTe	Nos calculs	6.47	42.31	4.94	0.47
Autres calculs [20]		6.35	47.1	4.58	—	

Les résultats obtenus des propriétés structurales de nos composés peuvent être discutés comme suit :

- Pour le composé CdTe, les résultats obtenus sont comparés avec les données expérimentales et théoriques.
- la valeur de paramètre de maille obtenue est supérieure de 0.15 % par rapport à la valeur expérimentale pour CdTe.
- le module de compressibilité de nos calculs est inférieur de 5,61 % par rapport à la valeur expérimentale pour CdTe.
- la valeur de paramètre de maille obtenue est supérieure de 1.85 % par rapport à la valeur théorique pour CdMnTe.

- le module de compressibilité de nos calculs est inférieur de 11,32 % par rapport à la valeur théorique pour CdMnTe.
- les résultats obtenus pour les paramètres de maille sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux et les calculs théoriques.
- a notre connaissance, nous n'avons trouvé aucune donnée expérimentales et calculs théoriques qui ont été publiés dans la littérature pour les composés CdCoTe et CdFeTe ce qui nous permet de dire que nos résultats peuvent servir comme référence.
- les trois composés CdCoTe, CdFeTe et CdMnTe sont stables dans la phase ferromagnétique (FM) que la phase antiferromagnétique (AFM) vu que l'énergie correspondante est la plus basse.

IV.5 Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Pour les systèmes magnétiques, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin haut (spin majoritaire) et à spin bas (spin minoritaire) séparément. Ces propriétés comprennent la structure de bande, la densité d'états (DOS) et la densité de charge électronique à l'aide de l'approximation GGA.

On a calculé les structures de bande, les densités d'état électronique et les densités de charge électronique des composés CdTe, CdCoTe, CdFeTe et CdMnTe à l'état fondamental.

IV.5.1 Structure de bande électronique

La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques ce qui permet la classification de tous les cristaux en matériaux, semiconducteurs et isolants suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental.

Les propriétés électroniques des semiconducteurs peuvent être déduites à partir de leur structure de bandes dont la largeur du gap caractérise le niveau de conduction.

Les bandes d'énergie donnent les 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.

Nous avons calculé la structure de bande des composés ferromagnétiques CdCoTe, CdFeTe et CdMnTe pour les spins hauts (spin majoritaire) et les spins bas (spin minoritaire) suivant les directions de hautes symétries de la zone de Brillouin à l'aide de l'approximation GGA dans la phase blende de zinc. Pour identifier la nature d'un matériau, il faut connaître la valeur du gap.

Par définition, le gap d'énergie est pris comme la différence entre le maximum de la bande de valence (BV) et le minimum de la bande de conduction (BC) [21]. Nos résultats sont illustrés dans les figures IV.9, IV.10, IV.11 et IV.12 représentant les structures de bandes électroniques calculées le long des différentes lignes de haute symétrie incluant les points R , Γ , X , M , Γ des trois matériaux CdCoTe, CdFeTe et CdMnTe respectivement, pour les spins majoritaires et les spins minoritaires. Le niveau de Fermi est situé à une énergie égale à zéro.

Le matériau binaire CdTe (figure IV.9) est un semiconducteur à gap directe : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au centre de la zone de Brillouin (point Γ). Nous pouvons dire que la bande de valence présente moins de dispersion que la bande de conduction. Ceci est dû au fait que les électrons dans la bande de conduction sont plus libres donc moins localisés. La valeur de gap est égale à 0.47 eV. Cette valeur est sous-estimée par rapport à celle trouvée expérimentalement.

D'après la figure IV.10, pour le composé CdCoTe, nous constatons que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au point Γ de la première zone de Brillouin pour les états en spin majoritaire, par contre pour les états en spin minoritaire, nous constatons que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au même point R de la première zone de Brillouin, donc le composé présente un caractère semiconducteur à gaps direct.

Pour la structure de bande du composé CdFeTe (Fig IV.11), nous constatons que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au même point k, précisément au point Γ de la première zone de Brillouin pour les états en spin majoritaire, par contre pour les états en spin minoritaire, on note qu'il y a un chevauchement des bandes cela signifie que le composé présente un caractère semi-métalliques.

Pour la structure de bande du composé CdMnTe (Fig IV.12), nous constatons que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au même point k, précisément au point Γ de la première zone de Brillouin pour les deux états en spin majoritaire et en spin minoritaire, donc le composé présente un caractère semiconducteur à gaps direct. Les valeurs que nous avons trouvées pour les gaps d'énergie sont données dans le tableau IV.1 et sont comparées avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques.

Il est bien connu que la GGA sous estime les gaps énergétiques par rapport à ceux de l'expérience d'environ 50% [22]. Ce comportement est bien connu dans les méthodes basées sur le formalisme de la DFT. Elles décrivent d'une manière très précise les états d'équilibre mais ceux des états excités sont mal décrits.

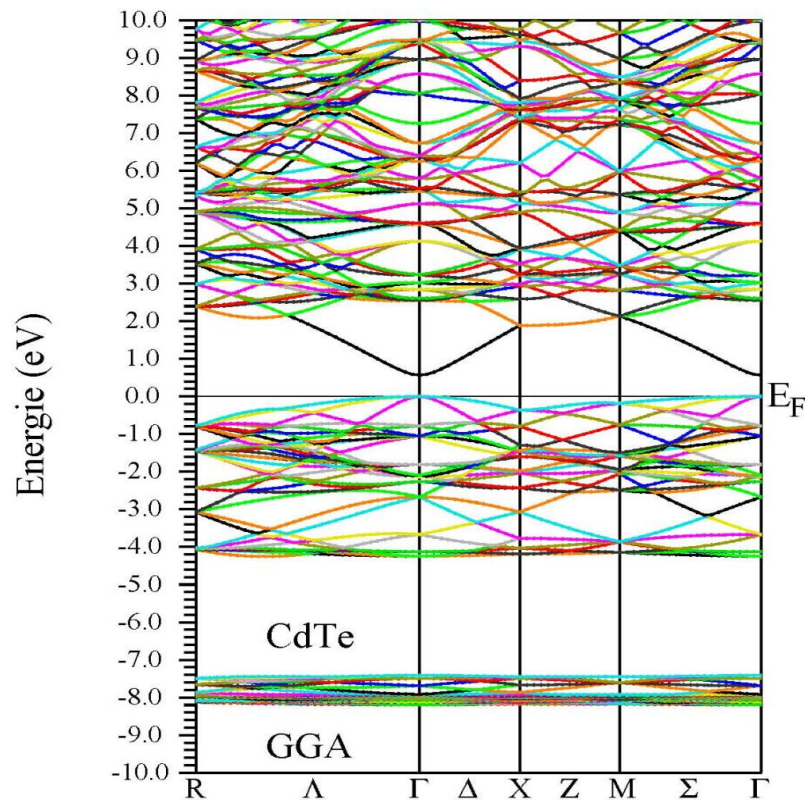


Fig IV.9 Structure de bandes de CdTe dans la structure cubique phase Zinc-Blende

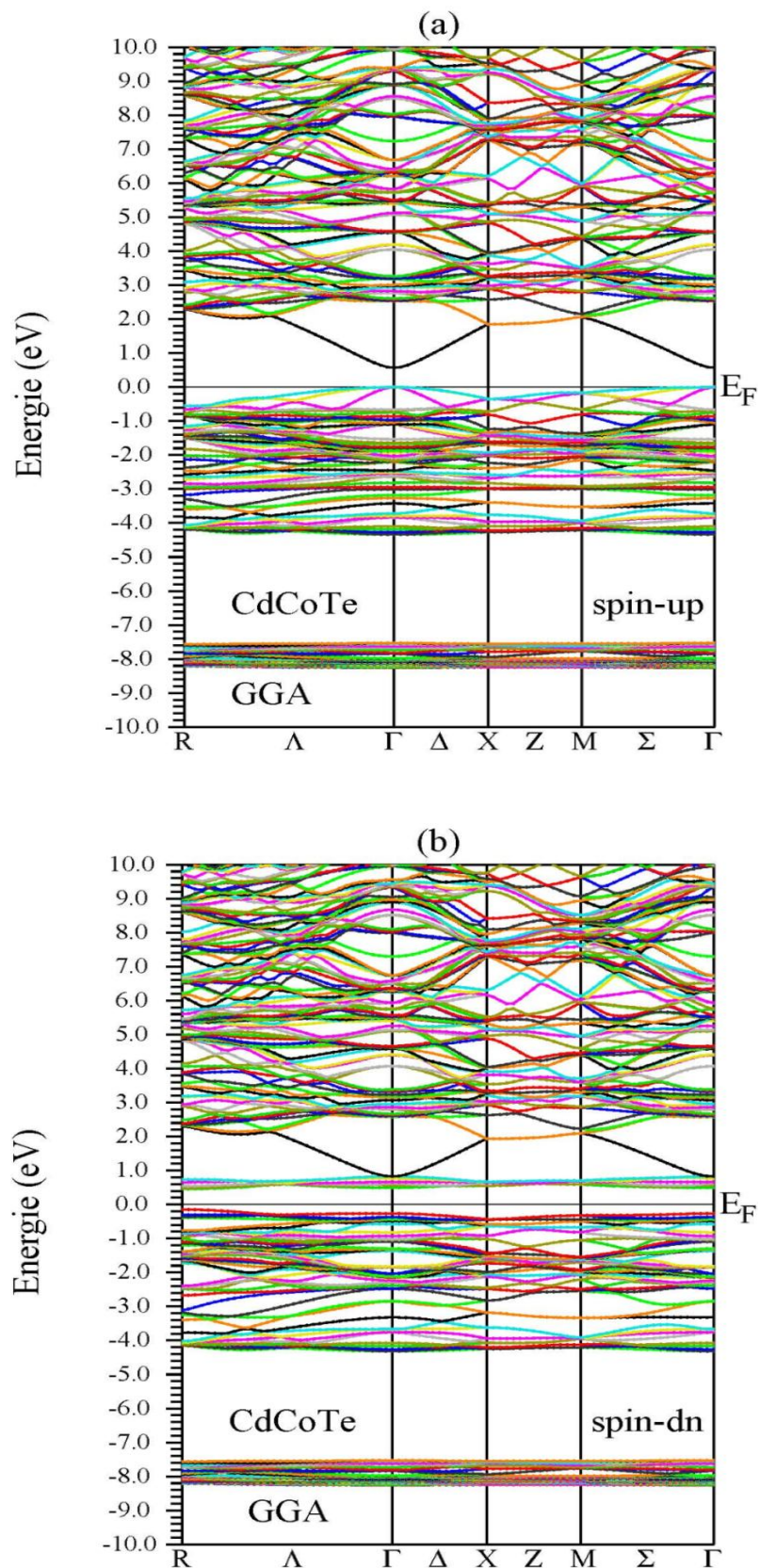


Fig IV.10 Structure de bandes de CdCoTe dans la structure cubique phase Zinc-Blende :
a) spin haut (spin majoritaire).
b) spin bas (spin minoritaire).

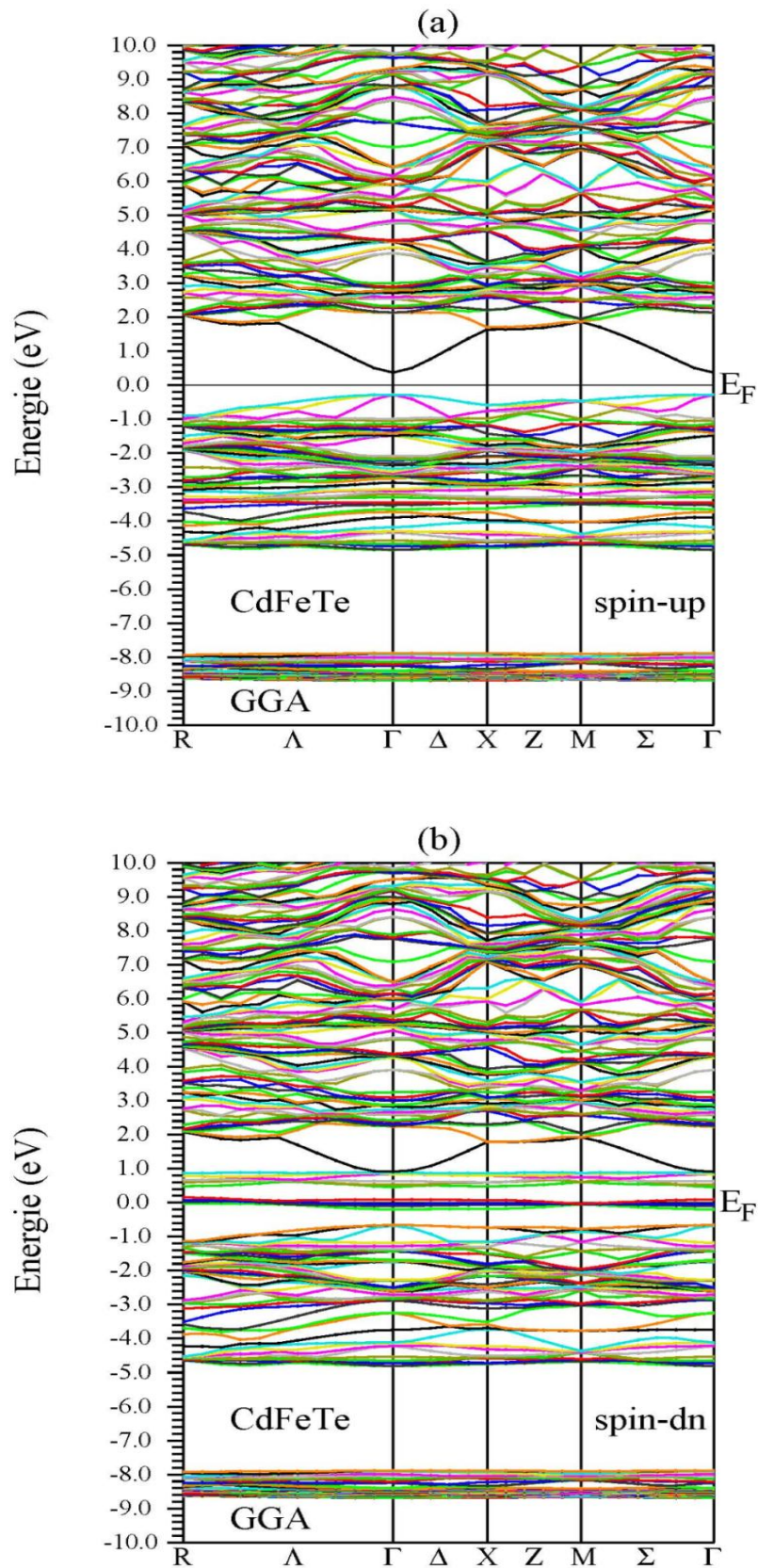


Fig IV.11 Structure de bandes de CdFeTe dans la structure cubique phase Zinc-Blende :
 a) spin haut (spin majoritaire).
 b) spin bas (spin minoritaire).

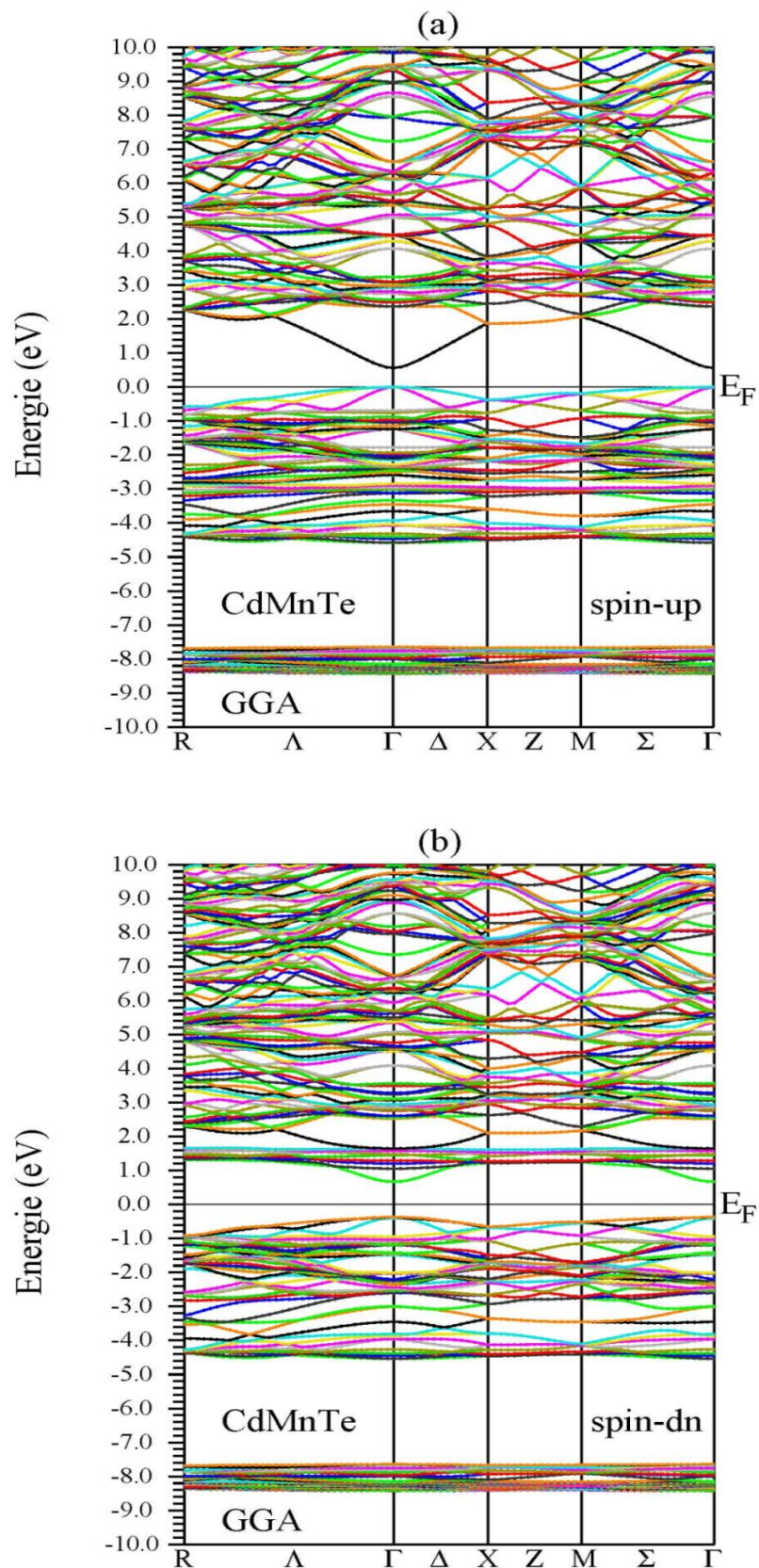


Fig IV.12 Structure de bandes de CdMnTe dans la structure cubique phase Zinc-Blende :
a) spin haut (spin majoritaire).
b) spin bas (spin minoritaire).

IV.5.2 Densité d'états électroniques (DOS)

La densité d'états électroniques (DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre la nature de la structure de bandes électroniques. La plupart des propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle a permis aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.

Plus précisément, on définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $N(E)dE$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $E + dE$ par unité de volume du solide ou, plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié.

La densité d'états totale d'un solide est directement liée à sa structure de bande du solide. Elle est définie par :

$$n(E) = \sum_n \int \frac{d^2k}{4\pi^2} \delta(E - \varepsilon_n(k)) \quad (\text{IV.6})$$

Cette quantité est d'une grande utilité en physique expérimentale puisque elle est directement mesurable, contrairement à la fonction d'onde qui elle n'est pas mesurable ou calculable pour des structures de grosse taille. Il existe des algorithmes permettant d'obtenir une valeur de la densité d'états électroniques, comme VASP ou PHONONS. Ils permettent de faire des simulations sous différentes pressions, température etc...

Les programmes de simulation numérique utilisent généralement la Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functionnal Theory* DFT). Pour obtenir des densités d'états totales et partielles, on projette la densité d'états totale (Equation IV.6) sur une certaine orbitale d'un atome donné. Pour mieux comprendre la structure de bande, il est intéressant de déterminer les spectres de densité d'états totale et partielle afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables de la liaison.

Dans notre étude, nous avons calculé les densités d'états (TDOS) totales et partielles (PDOS) des composés CdTe, CdCoTe, CdFeTe et CdMnTe en spin haut et en spin bas dans la phase cubique en utilisant l'approximation GGA.

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS), calculées sont illustrées respectivement sur les figures IV.13, IV.14, IV.15 et IV.16. Le niveau d'énergie de Fermi est pris comme origine des énergies. Les états les plus importants dans chaque atome sont: « s » dans Cd, « p » dans Te et les états « d » dans (Co, Fe, Mn).

D'après ces figures on remarque que le profil de la densité d'états de ces composés est similaire au voisinage du niveau de Fermi, avec de légères différences qualitatives.

Les résultats obtenus des trois composés sont discutés comme suit :

- **le composé CdTe :**

D'après la figure IV.13, nous pouvons confirmer que le CdTe est un semiconducteur non magnétique puisque sa densité d'état électronique présente une symétrie parfaite entre les états de spin haut et de spin bas.

- **le composé CdCoTe :**

A partir de la figure IV.14, on peut déduire que la région la plus profonde de la bande de valence est située dans la gamme d'énergie [-8,26 eV, -7,64 eV] est dominée principalement par la contribution des orbitales 4d de l'atome Cd et 5s de l'atome Te.

La bande de valence la plus haute se situe au voisinage du niveau de Fermi dans une gamme d'énergie [-4,17 eV, 0 eV]. Cette région est dominée essentiellement par la contribution des orbitales 4s de l'atome Cd et 3d de l'atome Co et 5p de l'atome Te.

Le bas de la bande de conduction est formé entièrement par les orbitales 3d de l'atome Co. Au-dessus de cette bande on trouve les orbitales 5s de l'atome Cd et 5p de l'atome Te.

- **le composé CdFeTe :**

D'après la figure IV.15, On remarque que la région la plus profonde de la bande de valence est localisée à environ [-8,68 eV, -7,95 eV] est dominée principalement par la contribution des orbitales 4d des atomes Cd et Te. La bande de valence la plus haute se situe au voisinage du niveau de Fermi dans une gamme d'énergie [-4,63 eV, 0 eV]. Cette région est due essentiellement par la contribution des orbitales 4p de l'atome Cd et 3d de l'atome Fe et 5s de l'atome Te. Le bas de la bande de conduction est formé entièrement par les orbitales 3d de l'atome Fe. Au-dessus de cette bande on trouve les orbitales 4p de l'atome Cd et 5s de l'atome Te. Cette figure nous confirme le caractère semi-métallique de ce composé à travers la polarisation du niveau de Fermi dans le spin minoritaire.

- **le composé CdMnTe :**

A partir de la figure III.16, on constate que la région la plus profonde de la bande de valence est située dans la gamme d'énergie [-8,42 eV, -7,82 eV] est dominée principalement par la contribution des orbitales 4d des atomes Cd et 5s de l'atome Te.

La bande de valence la plus haute se situe au voisinage du niveau de Fermi dans une gamme d'énergie [-4,37 eV, 0 eV]. Cette région est dominée essentiellement par la contribution des orbitales 5s de l'atome Cd et 3d de l'atome Mn et 5p de l'atome Te.

Le bas de la bande de conduction est formé entièrement par les orbitales 4s de l'atome Cd et 3d de l'atome Mn.

Le caractère magnétique est bien visible dans les densités d'état des trois matériaux. En effet, les états de spins hauts et de spins bas ne sont pas symétriques.

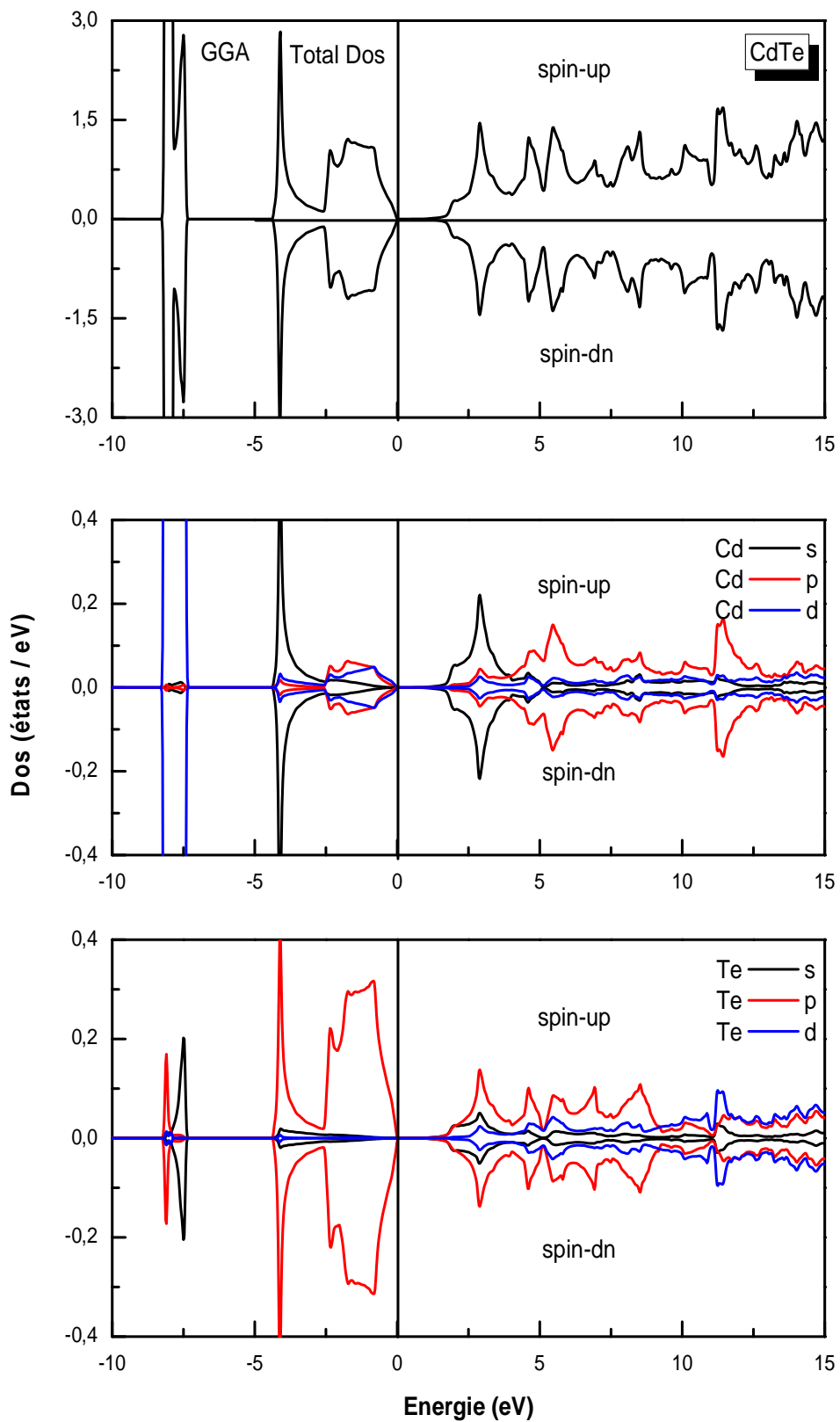


Fig IV.13 Densité d'état totale et partielle (DOS) du composé CdTe en utilisant la GGA.

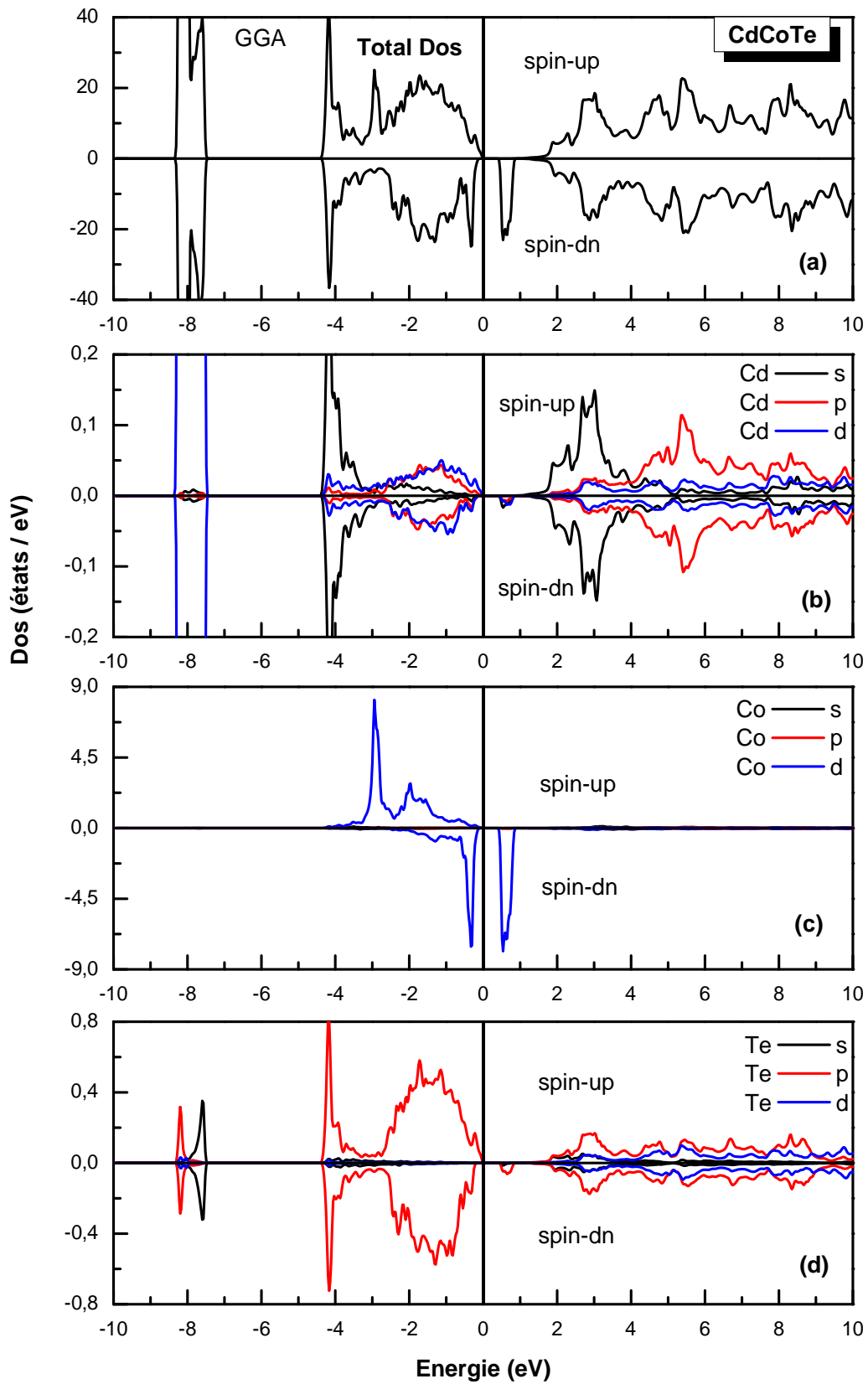


Fig IV.14 Densité d'état totale et partielle (DOS) du composé CdCoTe en utilisant la GGA.

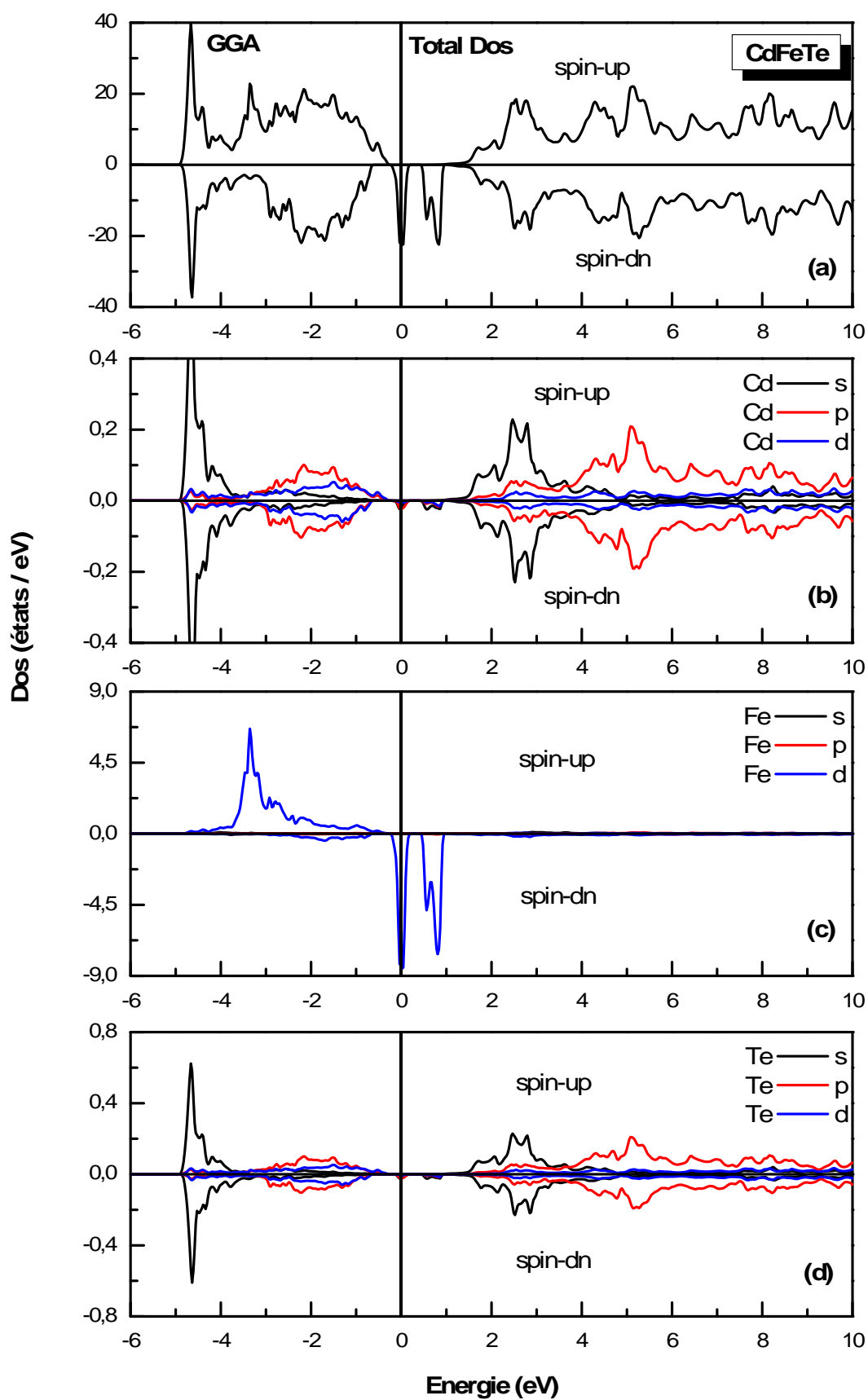


Fig IV.15 Densité d'état totale et partielle (DOS) du composé CdFeTe en utilisant la GGA.

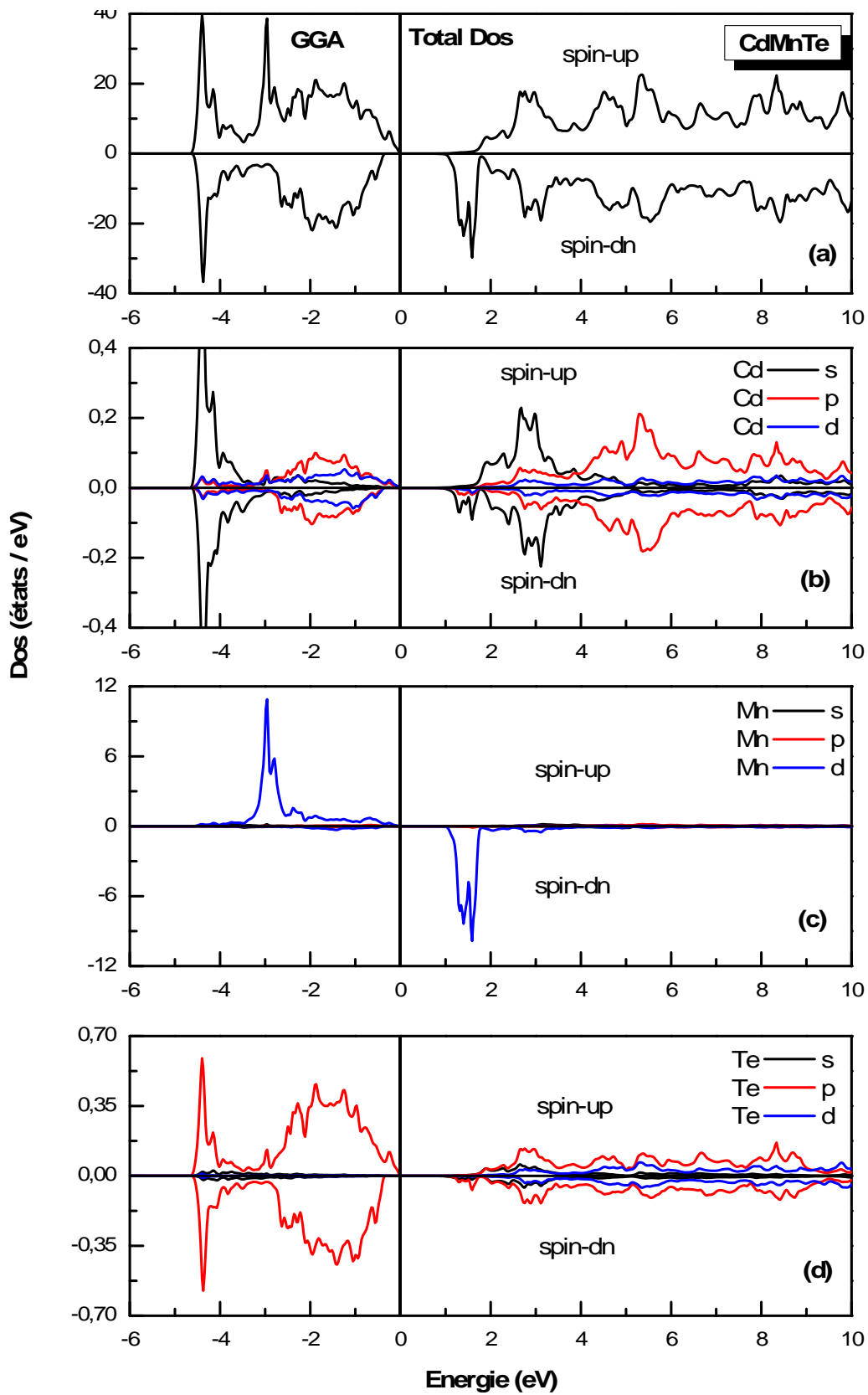


Fig IV.16 Densité d'état totale et partielle (DOS) du composé CdMnTe en utilisant la GGA.

IV.5.3 Densité de charge

La densité de charge est un outil complémentaire pour réaliser une bonne compréhension de la structure électronique du système étudié. Les contours de la densité de charge aident aussi à comprendre les caractéristiques de liaisons. Le calcul de la densité de charge électronique qui est présenté généralement dans un plan ou selon une direction, nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la nature de la liaison. Le caractère ionique est relatif au transfert de charge entre les cations et les anions.

Ainsi, pour visualiser la nature du caractère des liaisons entre les atomes, et pour expliquer le transfert de charge ainsi que les propriétés des liaisons dans le cas des matériaux CdTe, CdCoTe, CdFeTe et CdMnTe, nous avons calculé les densités de charge de valence totales dans le plan le plus dense (110) pour les spins majoritaires et minoritaires afin d'étudier l'effet des états 3d des atomes Co, Fe et Mn dans la structure Zinc Blende (ZB) phase cubique en utilisant l'approximation GGA.

On définit la densité de charge électronique comme étant la probabilité de trouver un électron de charge « e » dans une certaine région de l'espace :

$$\rho(r) = e|\psi(r)|^2 \quad (\text{IV.7})$$

On obtient la densité de charge électronique totale dans le cristal en sommant sur tous les états électroniques k occupés de toutes les n bandes du cristal :

$$\rho(r) = 2e \sum_{nk} |\psi_{nk}(r)|^2 \quad (\text{IV.8})$$

Les figures IV.17, IV.18, IV.19 et IV.20 représentent les contours des densités de charge électronique des composés CdTe, CdCoTe, CdFeTe et CdMnTe en spin haut (spin majoritaire) et spin bas (spin minoritaire).

Les contours montrent que la liaison est fortement covalente partiellement ionique dans ces composés.

On peut voir clairement qu'il existe des liaisons covalentes entre les atomes Cd – Te et liaisons ioniques entre les atomes Co – Te pour le composé CdCoTe, Fe–Te pour le composé CdFeTe et Mn–Te pour le composé CdMnTe, on remarque aussi une concentration de charge autour des atomes Co, Fe et Te avec une distribution de charge autour des atomes Cd et Te. Les contours de la densité de charge montrent que la charge

est concentrée autour des sphères atomiques, tandis qu'elle est absente dans les régions interstitielles. La distribution de la densité de charge est presque identique pour les composés étudiés. Elle est fortement localisée autour des anions Te^- .

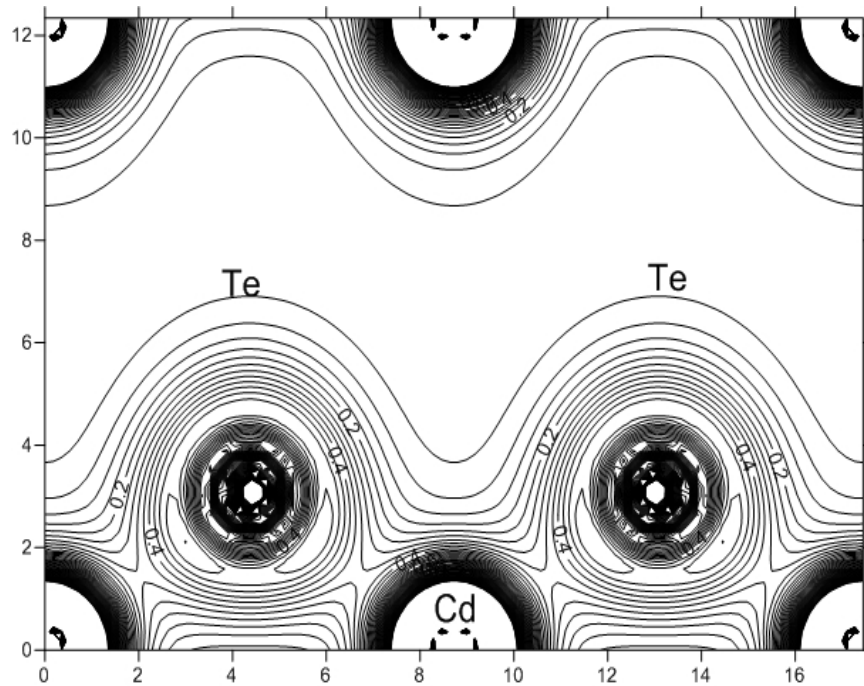


Fig IV.17 Contours de La densité de charge de CdTe dans la phase calculée par GGA suivant le plan (1 1 0).

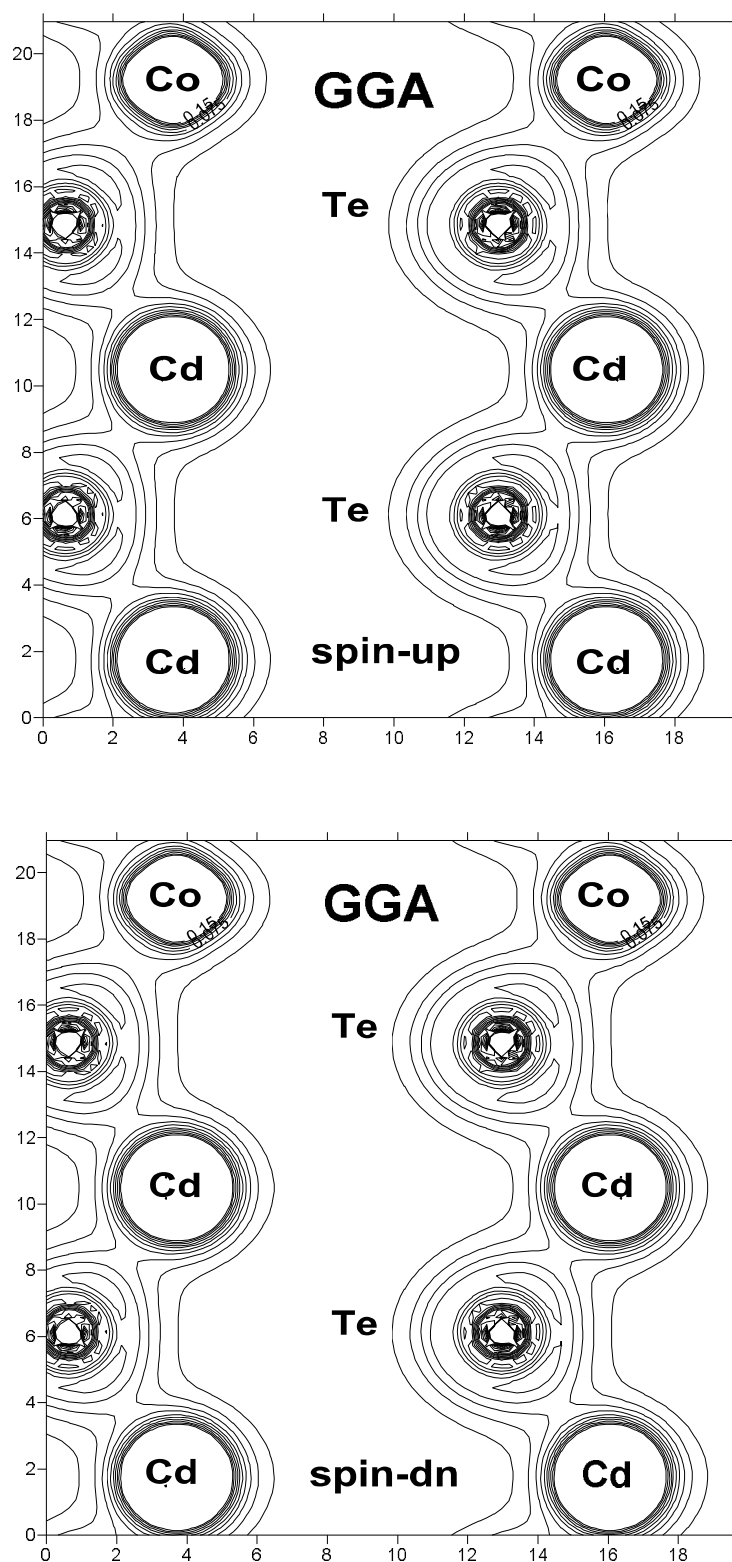


Fig IV.18 Contours de La densité de charge de CdCoTe dans la phase cubique pour les spins majoritaire et les spins minoritaire calculée par GGA suivant le plan (1 1 0).

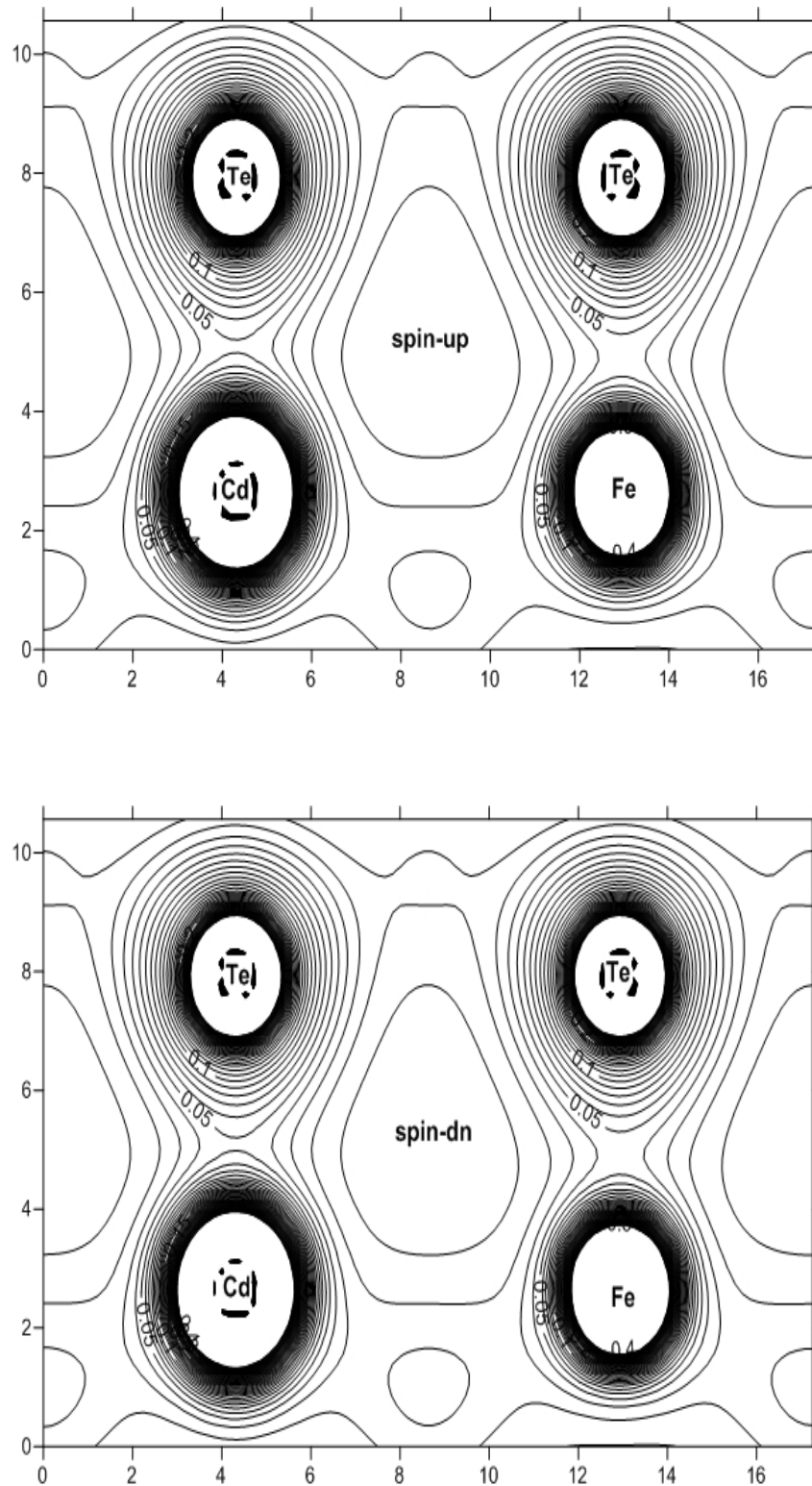


Fig IV.19 Contours de La densité de charge de CdFeTe dans la phase cubique pour les spins majoritaire et les spins minoritaire calculée par GGA suivant le plan (1 1 0).

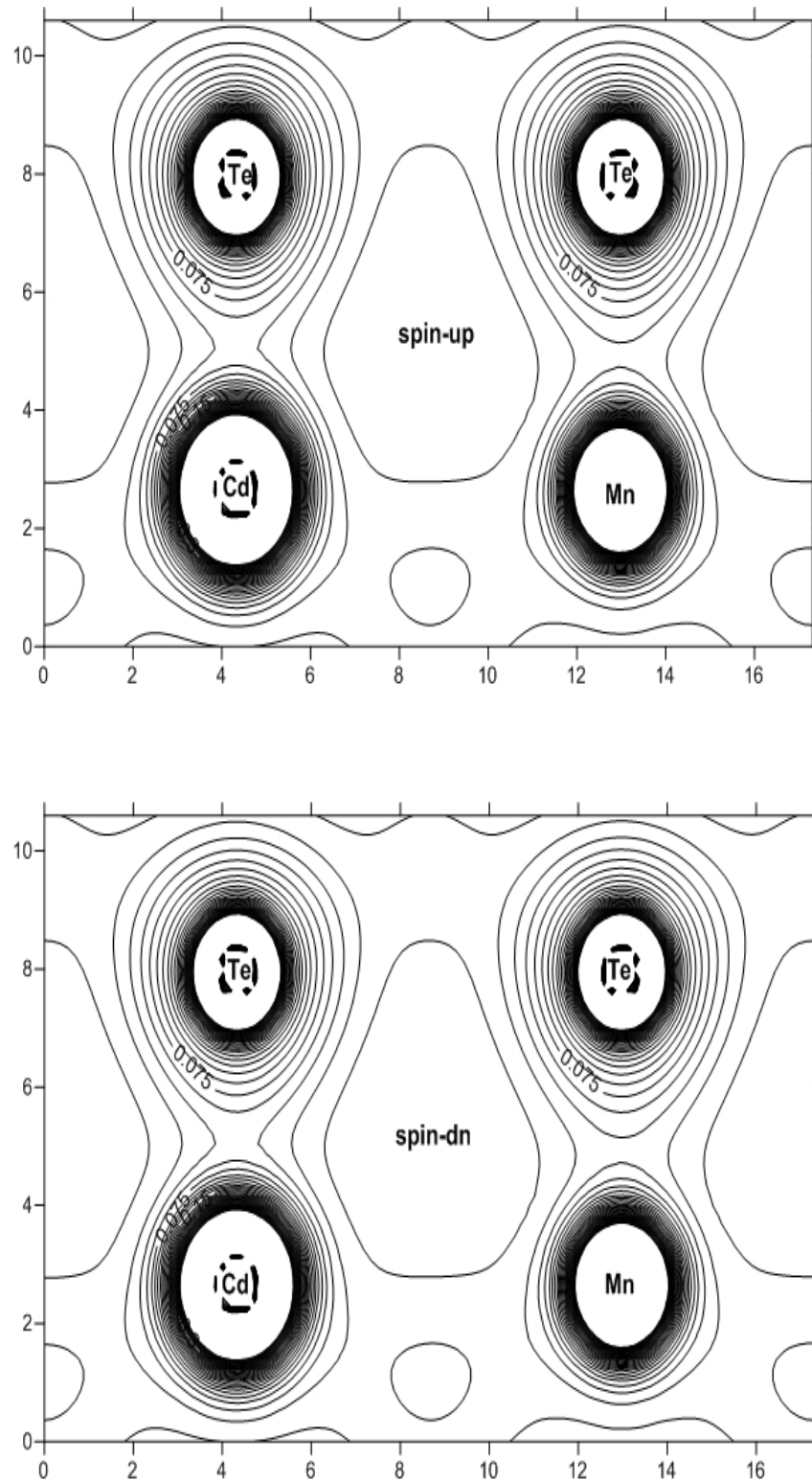


Fig IV.20 Contours de La densité de charge de CdMnTe dans la phase cubique pour les spins majoritaire et les spins minoritaire calculée par GGA suivant le plan (1 1 0).

IV.6 Propriétés magnétiques

Le moment magnétique est représenté par le moment magnétique de spin défini par le nombre d'occupation total des orbitales à spin majoritaires diminué du nombre d'occupation total des orbitales à spin minoritaires.

Les moments magnétiques totaux et partiels calculés dans les sphères muffin-tin et dans les sites interstitiels pour les composés CdCoTe, CdFeTe et CdMnTe en phase FM en utilisant l'approximation GGA sont représentés dans le tableau IV.2.

La communauté scientifique ne dispose d'aucune valeur expérimentale des moments magnétiques pour ces composés.

Il est clair que le moment magnétique total est prédominé par la contribution du Co (6,00 μ_B pour CdCoTe), Fe (8,00 μ_B pour CdFeTe) et Mn (10,00 μ_B pour CdMnTe) par rapport aux autres contributions du Cd et Te.

Le moment magnétique calculé est un nombre entier ce qui confirme que les trois composés ont un caractère demi-métallique (HM).

La polarisation en spin est importante pour les trois composés cela conduit à des applications mettant en œuvre des courants polarisés en spintronique.

Tableau IV.2 Moment magnétique total et partiel des CdCoTe, CdFeTe et CdMnTe en phase FM en utilisant l'approximation GGA.

CdCoTe		CdFeTe		CdMnTe	
$M_{Cd}(\mu_B)$	0.002	$M_{Cd}(\mu_B)$	0.007	$M_{Cd}(\mu_B)$	0.009
$M_{Co}(\mu_B)$	2.22	$M_{Fe}(\mu_B)$	3.20	$M_{Mn}(\mu_B)$	4.37
$M_{Te}(\mu_B)$	0.04	$M_{Te}(\mu_B)$	0.02	$M_{Te}(\mu_B)$	0.01
$M_{int}(\mu_B)$	0.87	$M_{int}(\mu_B)$	1.19	$M_{int}(\mu_B)$	0.97
$M_{tot}(\mu_B)$	6.00	$M_{tot}(\mu_B)$	8.00	$M_{tot}(\mu_B)$	10.00

IV.7 Conclusion

Dans ce travail, en utilisant une méthode *ab-initio* dite méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) implémentée par le code Wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés CdTe, CdCoTe, CdFeTe et CdMnTe en phase cubique dans la configuration ferromagnétique (FM).

Dans un premier temps, nous avons tout d'abord calculé les propriétés structurales à l'équilibre où nous avons déterminé le paramètre du réseau (a) et le module de compressibilité (B) en utilisant l'approximation GGA.

Les résultats obtenus pour les deux composés montrent que la différence d'énergie totale est positive ($\Delta E > 0$) de sorte qu'on a déduit que les trois composés sont stable dans la phase ferromagnétique (FM).

Par la suite on a étudié les propriétés électroniques : densités d'états et densités de charge, nous avons mis en évidence les points suivants :

- Un caractère semiconducteur pour CdTe et un caractère demi-métallique (HM) pour le composé CdFeTe et (DMS) pour CdCoTe et CdMnTe.
- L'analyse de la structure de bande indique que le gap est direct pour les trois composés.
- les liaisons dans les trois composés sont de type mixte (covalent-ionique).

Enfin après la détermination des moments magnétiques des trois composés, on peut conclure que ces alliages peuvent avoir des applications en spintronique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K. Schwarz, P. Blaha, *Comput. Mater. Sci.* 28 (2003) 259.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Technische Universität Wien, Austria, 2001.
- [3] S. Cottenier, DFT and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction,
- [4] Perdew JP, Wang Y. *PhysRev B* 1992; 45:13244.
K.U. Leuven (http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks), 2002.
- [5] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Ed. Dunod Université (1983) 287, 325.
- [6] S. Bounab, Thèse de magister, Univ. Constantine, Algeria, (2002).
- [7] L. Vegard, *Z. Phys.* 5 (1921) 17.
- [8] A. Zunger, S. Wei, L.G. Ferreira, JE Bernard, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 353.
- [9] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 53, 8775 (1983)
- [10] A. Van Vechten, *Phys.Rev. B* 1, 3351 (1970)
- [11] R.E. Nahori and al. *Appl. Phys. Lett* 33, 659 (1978)
- [12] Y.A Yamazue and al. *Appl. Phys.* 19, 1473 (1980)
- [13] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [15] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 30, 244 (1944).
- [16] O. Madelung (Ed.), *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, vol. 17, Parts a and b, 1982; vol. 22, Part a, 1987, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Springer-Verlag, Berlin.
- [17] A.E. Merad, M.B. Kanoun, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag, *Mater. Chem. Phys.* 92 (2005) 333.
- [18] B. Gil, D.J. Dunstan, *Semicond. Sci. Technol.* 6 (1991) 428.
- [19] M. Cardona, N.E. Christensen, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 6182.
- [20] A.E. Merad et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 302 (2006) 536–542
- [21] C. Kittel, *Physique de l'état solide, Cours et Problèmes*, 7ème édition, éditions Dunod (1996).
- [22] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 50, 7279 (1994).

Dans cette thèse, on a présenté les systèmes ordonnés, désordonnés avec une synthèse bibliographique sur l'évolution des notions fondamentales des propriétés de transmission dans les systèmes désordonnés. Nous avons utilisé le modèle d'Anderson pour étudier l'effet du désordre corrélé sur la nature des états électroniques dans un système unidimensionnel sans interactions. Les états électroniques dans les systèmes ordonnés sont des états étendus régissant du théorème de Bloch. Dans les systèmes désordonnés, ils existent deux types d'états:

- Localisés régissant du théorème d'Anderson.
- Etendus (pas de Bloch) lorsque le désordre corrélé est introduit.

Notre travail constitue une contribution à la caractérisation des composés à savoir CdTe, CdCoTe, CdFeTe et CdMnTe. Pour cela, on va citer les différents points qu'on a traités avec les déductions correspondantes montrant ainsi l'intérêt et la nouveauté.

Nous avons étudié des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés CdTe, CdCoTe, CdFeTe et CdMnTe dans la phase cubique, en utilisant une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implémentée par le code Wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales à l'équilibre où nous avons déterminé le paramètre du réseau (a) et le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') en utilisant l'approximation GGA. Les valeurs des paramètres d'équilibre sont en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles (pour CdTe).

A partir des résultats obtenus de l'étude des propriétés électroniques, structure de bande et densités d'états totale et partielle et densités de charge, nous avons mis en évidence les points suivants :

- La nature du gap fondamental est directe au point de haute symétrie Γ pour les trois composés, car il ya un chevauchement de bande pour le spin minoritaire dans le cas de CdFeTe.
- Le composé CdTe présente un caractère semiconducteur.
- Les deux composés CdCoTe et CdMnTe présentent un caractère DMS et le composé CdFeTe un caractère demi- métallique.
- Le calcul de la densité de charge de valence a été aussi effectué pour les spins majoritaires et minoritaires afin de voir l'effet des états 3d Co, Fe et Mn sur la

nature de la liaison. Nos résultats montrent que le type de liaisons mixtes covalentes et ioniques existe dans les trois composés.

- Ces matériaux présentent une distribution fortement ionique de la densité de charge.
- Nous avons conclu qu'il y a un caractère ionique qui est prédominant dans les liaisons chimiques. Par conséquent on constate un transfert de charge du cation vers l'anion.

Un autre point important que nous avons abordé dans ce travail a été de calculer les moments magnétiques totaux et locaux dans les sphères muffin-tin et dans les sites interstitiels pour les composés CdCoTe, CdFeTe et CdMnTe. Les moments magnétiques obtenus sont entiers ce qui confirme le caractère demi-métallique ou DMS.

Les résultats obtenus concordent bien avec les données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.

Cette étude est prédictive en raison de l'absence de données expérimentales concernant ces composés, et par conséquent elle représente une référence pour de futurs travaux sur ces matériaux.

Au niveau des perspectives de notre étude, elles seront tributaires des méthodes de calcul choisies et dépendront aussi des orientations. A ce propos, il pourrait être intéressant de poursuivre des investigations sur les points suivants :

- Utiliser d'autres approximations comme la GGA+U, LDA+U, GW, afin d'améliorer certains de nos résultats tel que la valeur de gap.
- Prédire l'évolution des propriétés thermodynamiques et optiques en fonction de la pression et la température.
- Réalisation des travaux expérimentaux sur l'élaboration et la caractérisation de ces matériaux.

PUBLICATIONS

- **A.Zitouni**, Samir Bentata, W.Benstaali, B.Abbar
« *Ab-initio study of structural, electronic and magnetic properties of CdTe doped transition metal Co* »
Solid State Communications Volume 190, Mai 2014, P 40–43

- Samira Cherid, Samir Bentata, **Ali Zitouni**, Radouan Djelti, Zoubir Aziz
« *Ballistic transport in one-dimensional random dimer photonic crystals* »
Solid State Communications Volume 183, p.47–50, Janvier 2014.

COMMUNICATIONS

- **Zitouni.Ali**, S.Bentata, B. Bouadjemi, T. Lantri, S.Cherid
« *Etude des proprietes structurales electroniques et magnetiques du materiau cdte utilisant le calcul ab Initio* ». Deuxième journée Scientifique des doctorants -19 Mai 2013 à Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.
- B.BOUADJEMI , S.BENTATA , **A.ZITOUNI** et S.TERKHI
4th International Symposium on Structure-Property Relationships in Solid State Materials, Bordeaux, France, from June 24 to 29 June, 2012 « *STUDY OF TRANSMISSION, CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTIC AND RESONANT TUNNELING TIME OF GaAs/Al_xGa_{1-x}As SUPERLATTICES WITH NONABRUPT INTERFACES* »
- B.BOUADJEMI, S.BENTATA and **A.ZITOUNI**
The 2nd Saudi International Nanotechnology Conference 2012 (2SINC) to be held on Nov, 11th – 13th, 2012, in Riyadh, Saudi Arabia.
« *THE STUDY OF ELECTRONIC TRANSMISSION IN SUPERLATTICES GaAs/Al_xGa_{1-x}As WITH GRADED INTERFACES* ».
- B.Bouadjemi, S.Bentata, **A.Zitouni**, A.Zoubir and T.Lantri
E-MRS 2013 Spring Meeting-Strasbourg,France- May 27th-31st « *The ground states properties and spin effect on the cubic perovskite PrMnO₃ using ab initio calculations* ».
- B.Bouadjemi, Z Aziz , S. Bentata, **A.Zitouni** and W.Benstali
E-MRS 2013 Spring Meeting-Strasbourg,France- May 27th-31st « *THE ELECTRONIC TRANSPORT IN GaAs/Al_xGa_{1-x}As SUPERLATTICES WITH THE GRADED INTERFACES* ».

Travaux liés à cette thèse

- S.Bentata, A.Zitouni, B.Bouadjemi and W.Benstali

AFC 2013 , Congrès de l'Association Francaise de Cristallographie –Bordeaux,France 2-5 juillet « Ab-initio Study of Structural,Electronic and Magnetic Properties of CdTe Doped Transition Metal Co ».

- S. Cherid, S. Bentata, A.Zitouni

Première Journée Scientifique des Doctorants « JSDOCFST-2012 », Lundi 14 Mai 2012, Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem « PROPAGATION DES ONDES ELECTRONIQUE DANS LES CRISTAUX PHOTONIQUE».



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Solid State Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ssc

Ab-initio study of structural, electronic and magnetic properties of CdTe doped transition metal Co



A. Zitouni^a, Samir Bentata^{a,*}, W. Benstaali^a, B. Abbar^b

^a Laboratory of Technology and Solid's Properties, Faculty of Sciences and Technology, Abdelhamid Ibn Badis University, BP 227 Mostaganem 27000, Algeria

^b Modelling and Simulation in Materials Science Laboratory, Djillali Liabès University of Sidi Bel-Abbès, 22000 Sidi Bel-Abbes, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 February 2014

Received in revised form

29 March 2014

Accepted 9 April 2014

by M. Grynberg

Available online 18 April 2014

Keywords:

A. Semiconductors

C. Zinc blende

D. Electronic structure

D. Half-metallic

ABSTRACT

The full potential linear augmented plane wave (FPLAPW) based on density-functional theory (DFT) is employed to study the structural, electronic and magnetic properties of transition metal Co doped CdTe. We have analyzed the structural parameters, charge and spin densities, total and partial densities of states within the generalized gradient approximation (GGA). The results show a Half-Metallic Dilute Magnetic Semiconductors (HM-DMS) character with an important magnetic moment. The results obtained, make the $\text{Co}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ a potential promising candidate for application in spintronics.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Investigation of the structural and electronic properties of II–VI semiconductor compounds has recently become an area of great activity. The reason for this is the possibility of fabrication of novel materials with adjustable electronic and magnetic properties. The interesting physical properties of half-metallic Dilute Magnetic Semiconductors (DMS) and their possible application in the nontraditional spin based memory devices have attracted enormous attention in the recent years [1–5].

The DMS are the conventional semiconductors in which cations are substituted by transition metal (TM) ions, like Co, Mn, Fe,..., which are capable to add localized magnetic moments. Due to this substitution, these materials not only retain the semiconducting properties but also acquire the magnetism. A strong spin dependent coupling exists between the electronic states of parent semiconductor and dopant atoms which results metallic behavior for one spin channel and semiconducting for the second in the resultant DMS compound [6–10].

The rapid progress on the synthesis of DMS compounds started to a large extent by the Molecular Beam Epitaxy (MBE) and Laser Ablation method [11,12] in 1990 s. Recently, TM doped II–VI semiconductors DMS compounds have been studied extensively in order to find out the improved ferromagnetic properties and to explore the mechanism behind the half metallic ferromagnetism (HMF) [13–17]. This kind of study is very useful to design new

spintronics devices like spin valves [18], spin light emitting diodes, magnetic sensors, logic devices and ultra-fast optical switches.

As a II–VI compound semiconductor, cadmium telluride (CdTe) is one of the most important II–VI group semiconductors. It has attracted increased attention in recent years because of its wide direct band gap energy (1.59 eV) in the zinc blende (ZB) phase [19,20], its optical and electrical properties and stability. Pure CdTe is suitable for application as thin-film solar cell applications because of its low-cost and promising efficiency, it is one of the most promising photovoltaic devices [21,22].

In the present work, we investigate the structural, electronic and magnetic properties of Co compound based on zinc blende CdTe semiconductor. The 3d transition element Co is used as a dopant in order to induce spin polarization. To the best of our knowledge, there are no theoretical works exploring Co-doped CdTe semiconductor. The study was based on a new full potential augmented plane wave (FPLAPW) method within the frame work of density functional theory (DFT). The calculated spin-polarized band structures are used to predict the possible half-metallic ferromagnetic nature of the ordered alloys. This paper is organized as follows: a description of the method of calculations is given in Section 2, results and discussions of our study will be presented in Section 3 and finally, a summary of the work is given in Section 4.

2. Method of calculations

In the present work, full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method [23] as implemented in Wien2k code

* Corresponding author. Tel./fax: +213 45 33 13 69.

E-mail address: sam_bentata@yahoo.com (S. Bentata).

Table 1Calculated lattice constants (a_0), bulk moduli (B), the derivative of the bulk (B') and direct band-gap energies for ferromagnetic (FM) CdCoTe using GGA.

Approximation	Compounds	Calculations	a_0 (Å)	B (Gpa)	B'	$E_g^{(\uparrow\downarrow - \uparrow\downarrow)}$ (eV)
GGA	CdTe	Exp [31]	6.48	44.5	6.40	1.606 [32]
		Other Calc.[30]	6.42	46.18	4.60	0.583 [33]
		This work	6.49	42.00	4.54	0.47
GGA	CdCoTe	This work	6.42	46.45	3.19	0.48

[24,25] within the frame work of the spin-polarized density functional theory (SP-DFT). Spin-polarized calculations are carried out with both spin-up and spin-down densities and the corresponding two sets of the Kohn–Sham single particle equations [26] are solved self-consistently. The generalized gradient approximation (GGA) as parameterized by Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) [27] and Kohler et al. [28] was employed for electrons exchange–correlation energy.

The calculations were performed with $R_{MT} \times k_{max} = 8$, which determines the matrix size in order to achieve energy eigenvalues convergence, where R_{MT} is the smallest muffin-tin radius and k_{max} is the maximum modulus for the reciprocal lattice vectors. The respective values of R_{MT} for Cd, Co and Te were taken to be 2.1, 1.95 and 2.5 a.u (atomic units), respectively, for all the calculations. The maximum value for the wave function expansion inside the atomic spheres was confined to $l_{max} = 10$. We have used 150 k points in the first Brillouin zone (68 special k points in the reduce wedge corresponding to a mesh of $4 \times 4 \times 8$), this value of k point is obtained after an energy convergence test. In order to simulate the ordered ZB structure of $Co_{0.125}Cd_{0.875}Te$, we consider a $2 \times 2 \times 1$ based on a supercell model with cubic symmetry that is composed of 32 atoms (14 Cd, 2Co and 16Te). The bulk CdTe exhibits zinc blende structure. The calculated energies are fitted to the empirical Murnaghan equation of state [29]. The obtained equilibrium lattice constant, the bulk modulus and its first pressure derivative are given in Table 1. For the exchange correlation functional, we have used the GGA formalism.

3. Results and discussions

3.1. Structural properties

The structural properties are obtained by minimization of the total energy depending on the volumes of bulk $Co_{0.125}Cd_{0.875}Te$ in the ZB phase as shown in Fig. 1 we have computed the lattice constant a_0 , bulk modulus B and the first pressure derivatives of the bulk modulus B' by fitting the total energy versus volume according to Murnaghan's equation of state [29] as follows:

$$E_T(V) = \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'} + 1}{B' - 1} \right] + E_0 - \frac{BV_0}{B' - 1} \quad (1)$$

The obtained results are listed in Table 1. For an insight into the magnetism in CoCdTe our calculations give positive values of the total energy difference $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$; thus, the compound CoCdTe is stable in the FM phase.

To the best of our knowledge, there are no experimental data and theoretical calculations that have appeared in the literature for $Co_{0.125}Cd_{0.875}Te$. Therefore, we have computed the results for parent compound CdTe and the results are also compared with the available experimental data and other theoretical works listed in Table 1.

3.2. Electronic band structure

The spin-polarized band structures of ferromagnetic CoCdTe compound calculated within GGA at the obtained equilibrium

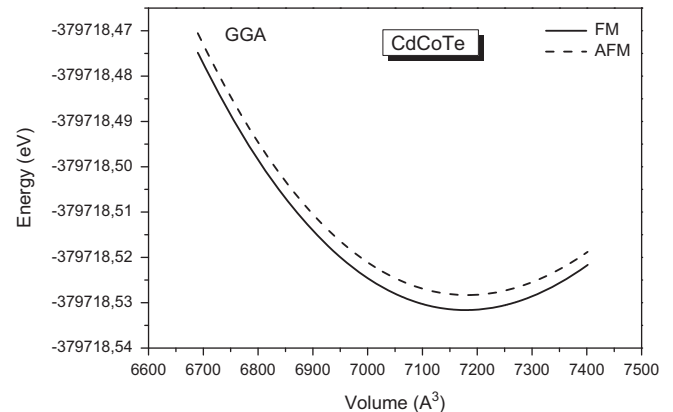


Fig. 1. Total energy variation versus volumes for CdCoTe in ferromagnetic and antiferromagnetic phase using GGA.

lattices constants in the ZB phase for majority spin and minority spin alignments are shown in Fig. 2. This figure reveals that $Co_{0.125}Cd_{0.875}Te$ has a direct gap. The bottom of the conduction bands and the top of the valence bands are at the Γ point in the Brillouin zone, which are the same as in pure CdTe [30]. The calculated band gaps for the majority spin are presented in Table 1.

3.3. Magnetic properties

We have calculated total and local magnetic moments as well as that of the interstitial site for CoCdTe in FM phase using GGA approximation (see Table 2). The total magnetic moment, which includes the contribution from the interstitial region comes from the Co ion with a small contribution of Cd and Te sites, is equal to $5.98 \mu_B$.

3.4. Density of states

To elucidate the nature of the electronic band structure, we have calculated the total and partial density of states (Figs. 3 and 4) of pure CdTe and CoCdTe respectively. From Fig. 3, we can confirm that CdTe is a pure semiconductor since there is symmetry between spin up and spin down. The density of states curves of Fig. 4, show that this compound exhibits a half metallic character since the Fermi level passes through the DOS of only spin up. It can also be seen from this figure that the peak around the Fermi level is mainly contributed by the 3d state of Co.

3.5. Charge densities

To explain the nature of the bond character and the bonding properties of the ZB CoCdTe DMS, we have investigated the effect of Co-3d states on the charge spin densities. Fig. 5 shows the charge spin densities for spin up and spin-down for CoCdTe in the (110) plane using GGA. One can see clearly that the bonding charge is displaced strongly from the mid-point between the atoms towards the Te atoms. This indicates that there are partial ionic

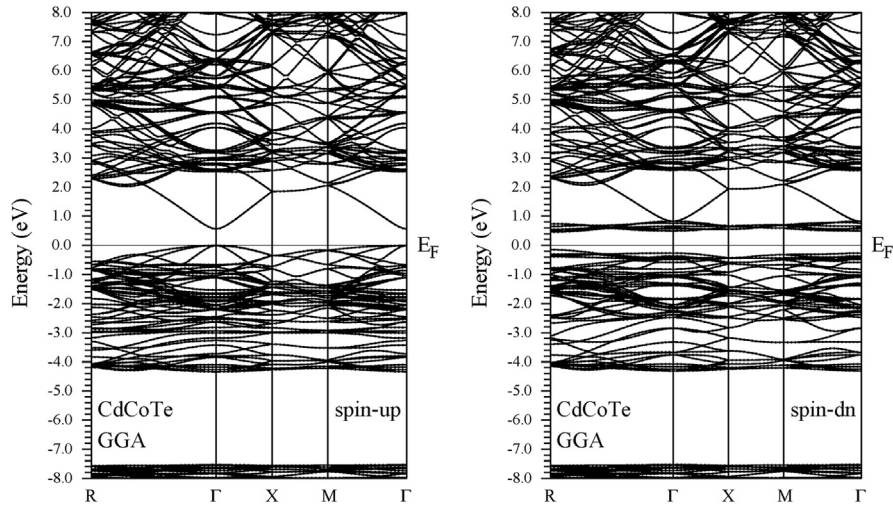


Fig. 2. Spin-polarized band structures for CdCoTe: majority spin and minority spin using GGA.

Table 2

Calculated total and local magnetic moments (in Bohr magneton) within the muffin-tin spheres and in the interstitial sites for ferromagnetic (FM) CdCoTe using GGA.

Site	GGA
Cd	0.00239
Co	2.21713
Te	0.05600
Interstitial magnetic moment	0.86476
Total magnetic moment	5.98531

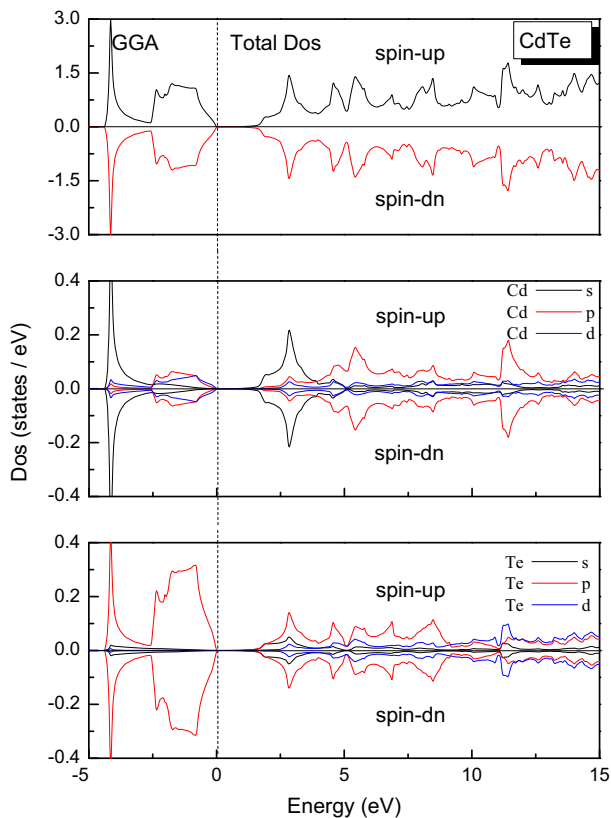


Fig. 3. (Color online) Total and Partial Density of states for pure CdTe using GGA.

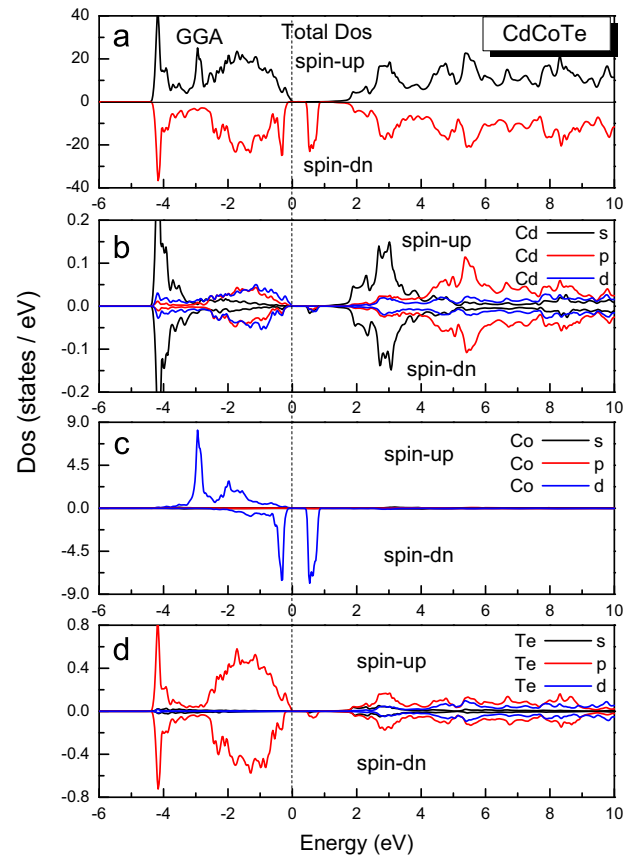


Fig. 4. (Color online) Spin-dependent total and partial density of states for CdCoTe using GGA.

and partial covalent bonds connecting Co–Te and Cd–Te atoms. Indeed, the interaction between Cd and Te produces a covalent-like bond whereas Co (localized) 3d states produce more ionic nature between the Co and Te bond. In spin-up, Co charge affects the bonding more than in the spin-down state. We can also see that the spin-up Co-3d[↑] is occupied and participate strongly in the bonding, producing most of the spin density whereas the spin-down Co-3d[↓] is absent in the valence band.

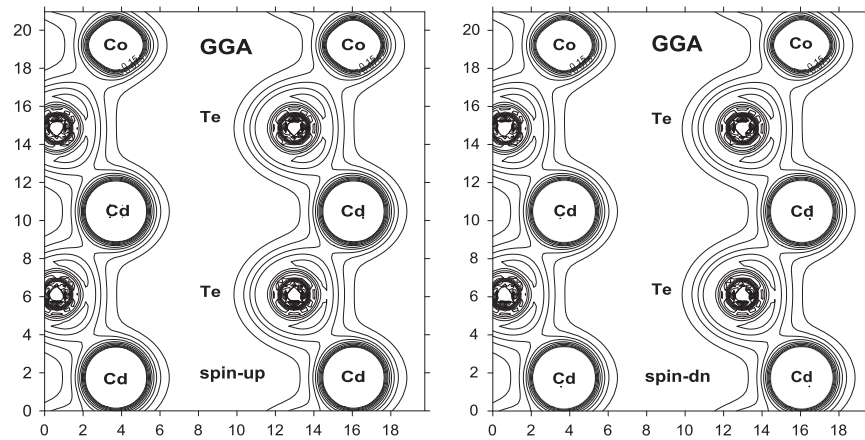


Fig. 5. Electron charge density in the (110) plane for the ferromagnetic CdCoTe using GGA for spin-up and spin-down.

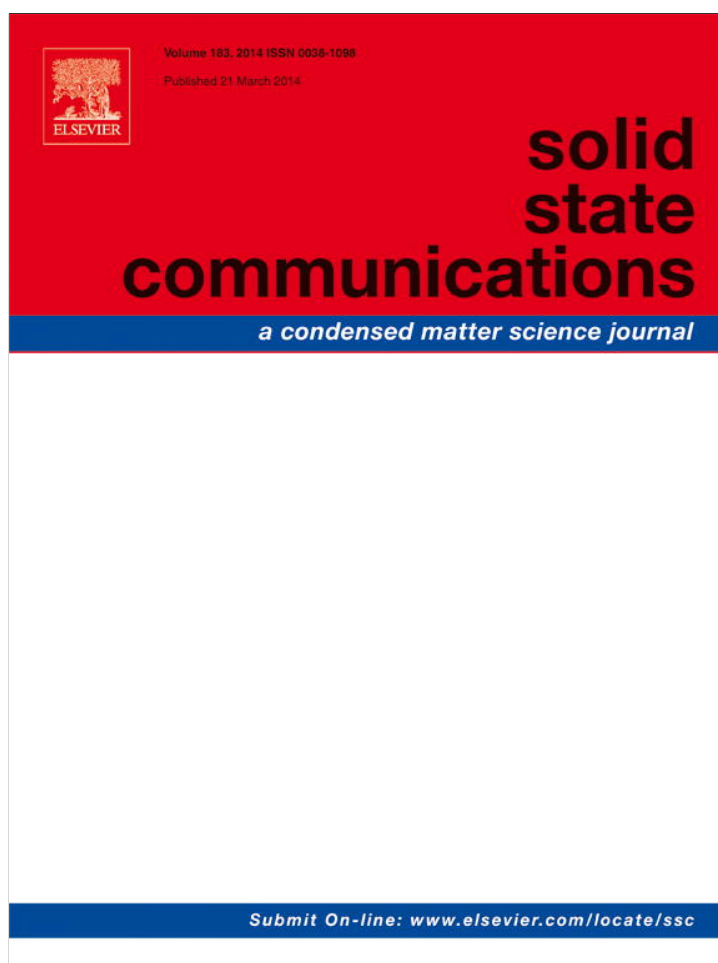
4. Conclusions

In summary, we have performed the first principles calculations of structural, electronic and magnetic properties of cubic CdCoTe using the full potential linearized augmented plane wave FP-LAPW method within the generalized gradient approximation GGA. The 3d electrons of Co make pure CdTe changes into ferromagnetic semiconductor, narrow the band gap and show spin polarization. The electronic and magnetic properties show that the compound exhibits a half metallic character which makes it very attractive for a potential application in spintronic devices.

References

- [1] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Phys. Status Solidi B* 229 (2002) 673.
- [2] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Semicond. Sci. Technol.* 17 (2002) 367.
- [3] A.E. Merad, M.B. Kanoun, S. Goumri-Said, *J. Magn. Magn. Mater.* 302 (2006) 536.
- [4] S.A. Touat, F. Litimein, A. Tadjer, B. Bouhaf, *Physica B* 405 (2010) 625.
- [5] S. Arif, B. Amin, I. Ahmad, M. Maqbool, R. Ahmad, M. Haneef, N. Ikram, *Curr. Appl. Phys.* 12 (2012) 184.
- [6] H.S. Saini, M. Singh, A.H. Reshak, M.K. Kashyap, *J. Magn. Magn. Mater.* 331 (2013) 1.
- [7] W. Benstaali, S. Bentata, A. Abbad, A. Belaidi, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 231.
- [8] A. Abbad, W. Benstaali, H.A. Bentounes, S. Bentata, A. Belaidi, *Comput. Mater. Sci.* 70 (2013) 19.
- [9] A.H. Reshak, I.V. Kityk, R. Khenata, S. Auluck, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 6737.
- [10] W. Benstaali, S. Bentata, H.A. Bentounes, A. Abbad, B. Bouadjemi, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 17 (2014) 53–58.
- [11] M. Jain, *Diluted Magnetic Semiconductors*, World Scientific, Singapore, 1991.
- [12] H. Ohno, *Science* 281 (1998) 951.
- [13] X.F. Ge, Y.M. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 198.
- [14] J. Xie, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) L37.
- [15] D. Soundararajan, D. Mangalaraj, D. Nataraj, L. Dorosinskii, J. Santoyo-Salazar, H.C. Jeon, T.W. Kang, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 7517.
- [16] S. Nazir, N. Ikram, S.A. Siddiqi, Y. Saeed, A. Shaukat, A.H. Reshak, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 14 (2010) 6.
- [17] N.A. Noor, S. Ali, A. Shaukat, *J. Phys. Chem. Solids* 72 (2011) 836.
- [18] G.Y. Gao, K.L. Yao, E. Sasioglu, L.M. Sandratskii, Z.L. Liu, J.L. Jiang, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 174442.
- [19] H. Abid, M. Rezk, H. Aourag, *Mater. Sci. Eng.* 849 (1997) 138–143.
- [20] D.G. Thomas, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 939.
- [21] C. Li, J. Poplawsky, Y. Wu, A.R. Lupini, A. Mouti, *Ultramicroscopy* 134 (2013) 113.
- [22] J.W. Boucher, D.W. Miller, C.W. Warren, J.D. Cohen, B.E. McCandless, J.T. Heath, M.C. Lonergan, S.W. Boettcher, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2014.02.024>, in press.
- [23] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [24] K. Schwarz, P. Blaha, *Comput. Mater. Sci.* 28 (2003) 259.
- [25] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, an Augmented Plane Wave/Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Technische Universitat Wien, Austria, 2001.
- [26] W. Kohn, L.S. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [27] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [28] B. Kohler, B. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba, C. Ambrosch-Draxl, *Comput. Phys. Commun.* 94 (1996) 31.
- [29] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 5390.
- [30] A.E. Merad, M.B. Kanoun, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag, *Mater. Chem. Phys.* 92 (2005) 333.
- [31] O. Madelung (Ed.), *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, vol. 17, Parts a and b, 1982; vol. 22, Part a, 1987, Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Springer-Verlag, Berlin.
- [32] B. Gil, D.J. Dunstan, *Semicond. Sci. Technol.* 6 (1991) 428.
- [33] M. Cardona, N.E. Christensen, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 6182.

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/authorsrights>



Contents lists available at ScienceDirect

Solid State Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ssc

Ballistic transport in one-dimensional random dimer photonic crystals



Samira Cherid, Samir Bentata, Ali Zitouni, Radouan Djelti*, Zoubir Aziz

Laboratory of Technology and Solid's Properties, Faculty of Sciences and Technology, BP227, Abdelhamid Ibn Badis University, Mostaganem 27000, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 October 2013

Accepted 11 December 2013

by H. Akai

Available online 3 January 2014

Keywords:

A. One dimensional photonic crystal

B. Transfer matrix formalism

C. Random dimer model

D. Ballistic transport

ABSTRACT

Using the transfer-matrix technique and the Kronig Penney model, we numerically and analytically investigate the effect of short-range correlated disorder in Random Dimer Model (RDM) on transmission properties of the light in one dimensional photonic crystals made of three different materials. Such systems consist of two different structures randomly distributed along the growth direction, with the additional constraint that one kind of these layers always appear in pairs. It is shown that the one dimensional random dimer photonic crystals support two types of extended modes. By shifting of the dimer resonance toward the host fundamental stationary resonance state, we demonstrate the existence of the ballistic response in these systems.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The study of light transmission through ordered one-dimensional photonic crystals has been attracting increasing attention in the last years [1–8]. These structures have a periodic variation of the refractive index on a length scale comparable to the wavelength of light.

The ordered systems are specified by their periodicity which permitted the application of Bloch theorem [9]. The case of disordered structures is more challenging because the translational symmetry in this system is broken and the Bloch theorem is not applicable. The theory of one-parameter scaling led to the general belief that all one-particle states in disordered systems were exponentially localized in one and two dimensions [10]. The consequence of this hypothesis is the absence of transport in an infinite disordered chain.

However, in recent years, several works showed that a band of delocalized states appears in continuous models of correlated disordered one-dimensional (1-D) systems [11]. In the other hand, the transmission of electromagnetic waves through disordered systems can be another subject of interesting interferences effects. Indeed, with the concept of photonic crystal, which stems from the ideas of Yablanovitch [12] and John [13] to design materials that can affect the properties of photons in the same way that semiconductor materials do to electrons. These systems become appropriate to describe the optical Random Dimer Model (RDM) with the possibility of modeling the light flow. By analogy with the electron transmission in superlattices, i.e. succession of quantum well and potential barrier elements [14–17], we study in this paper the propagation of electromagnetic waves in stratified systems made of alternating spacer and dielectric material layers. We consider disordered Photonic crystals with short range

correlations. We investigate the nature of the conventional propagating modes (i.e. localized, diffusive) in the optical RDM with the principal aim of optimizing the resonant transmission responses towards the ballistic transmission regimes.

Several optimized dimer configurations are examined. Using the transfer matrix formalism, the transmission coefficients and the Lyapunov exponent are averaged over a statistical ensemble of equivalent realizations of the disordered medium.

2. Formalism

In this work, we study the propagation of electromagnetic waves in stratified systems made of alternating spacer and dielectric material layers. Without loss of generality, we examine the normal incidence in the transverse electric (TE) polarization through both the transmission coefficient and the Lyapunov exponent. Starting from Maxwell's equations, which are defined for a homogeneous layer without electrical charges and external currents, the electromagnetic field, is described by a set of related equations [18]:

$$\frac{d^2 E_{jx}}{dz^2} + \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \epsilon_j(x) E_{jx} = 0 \quad (1)$$

$$H_{jy} = \frac{1}{i\omega\mu_0} \frac{dE_{jx}}{dz} \quad (2)$$

where $H_{jy}(z)$ and $E_{jx}(z)$ are the transverse magnetic and electric fields in the layer of index j respectively. The solution of the wave propagation equation (Eq. (1)) is the sum of the progressive and regressive plane waves:

$$E_{jx}(z) = A_j e^{ik_j z} + B_j e^{-ik_j z} \quad (3)$$

$$k_j = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_j} \quad (4)$$

* Corresponding author. Tel.: +213771251027.

E-mail address: djeltired@yahoo.fr (R. Djelti).

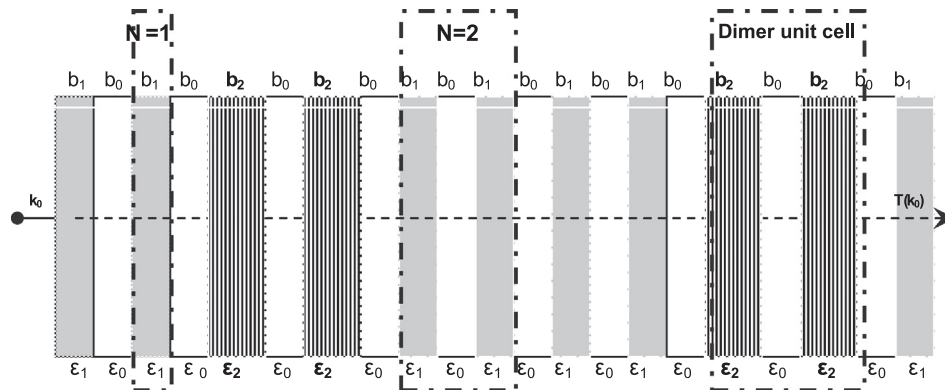


Fig. 1. The schematic representation of the correlated binary disordered multilayer system.

k_j is the wave vector and c is the light velocity in the vacuum. In our model the dielectric constant ϵ_j in the j layer, obeys to the cellular disorder distribution:

$$P(\epsilon) \begin{cases} (1 - c_2)\delta(\epsilon_j - \epsilon_1) + c_2\delta(\epsilon_j - \epsilon_2) & \text{for } j \text{ odd} \\ \delta(\epsilon_j - \epsilon_0) & \text{for } j \text{ even} \end{cases} \quad (5)$$

where c_2 and $(1 - c_2)$ are the concentrations of the default and the host dielectric materials respectively, whereas $\epsilon_0 = 1$ is the vacuum dielectric constant. The random dimer model is introduced by randomly pairing defect dielectric layers [19] (see Fig. 1).

Introducing the reflection and transmission amplitudes of the total system i.e. r_L and t_L , the electric field $E_x(z)$ at the boundary conditions for both the incident and emergent vacuum layers satisfies:

$$E_x(z) = \begin{cases} \exp(ik_0z) + r_L \exp(-ik_0z) & z < 0 \\ t_L \exp(ik_0z) & z < L \end{cases} \quad (6)$$

where k_0 is the free wave vector and L represents the system length. The amplitudes r_L and t_L can be linearly expressed through the total transfer matrix of the system $M(L, 0)$ using the appropriate boundary conditions:

$$\begin{pmatrix} t_L \\ 0 \end{pmatrix} = M(L, 0) \begin{pmatrix} 1 \\ r_L \end{pmatrix} \quad (7)$$

with

$$M(L, 0) = \frac{\epsilon_0}{2ik_0} \begin{pmatrix} -\frac{ik_0}{\epsilon_0} & -1 \\ \frac{ik_0}{\epsilon_0} & 1 \end{pmatrix} S(L, 0) \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \frac{ik_0}{\epsilon_0} & -\frac{ik_0}{\epsilon_0} \end{pmatrix} \quad (8)$$

here $S(L, 0)$ is the scattering matrix of the whole system, it can be determined by:

$$S(L, 0) = \prod_{j=1}^{2N-1} S_j \quad (9)$$

where

$$S_j = \begin{pmatrix} \cos(k_j b_j) & \frac{\epsilon_j}{k_j} \sin(k_j b_j) \\ -\frac{k_j}{\epsilon_j} \sin(k_j b_j) & \cos(k_j b_j) \end{pmatrix} \quad (10)$$

represents the scattering matrix for the layer j and b_j is the layer thickness.

Similarly to Eq. (5), the topological randomness can also be considered. For the correlated topological binary disorder, b_j obeys to the same randomness rule:

$$P(b_j) \begin{cases} (1 - c_2)\delta(b_j - b_1) + c_2\delta(b_j - b_2) & \text{for } j \text{ odd} \\ \delta(b_j - b_0) & \text{for } j \text{ even} \end{cases} \quad (11)$$

where b_0 , b_1 and b_2 are the thickness of vacuum, host and defect layers respectively.

From the transmitted and reflected energy fluxes defined with the Poyting vector,

$$\vec{P} = \frac{1}{2} \text{Re} \left\{ \vec{E} \times \vec{H}^* \right\} \quad (12)$$

in the emergent and incident vacuum layers respectively, the transmission spectra of the such disordered one-dimensional multilayer can be determined numerically with:

$$T = \frac{|\vec{P}_e|}{|\vec{P}_i|} = \frac{1}{|M_{22}|^2} \quad (13)$$

Hence the reduced Lyapunov exponent is obtained with

$$\frac{L}{\xi} = -\frac{1}{2} \ln(T) \quad (14)$$

where ξ denotes the localization length which gives the rate spreading of the wave function within a disordered system of the length L .

3. Results and discussions

The binary dielectric system is examined with taking into account the short range correlation disorder. Defect elements for both compositional and topological disorders are introduced at random by intentionally pairing successive dielectric default cells within an ordered host photonic crystal. We first examine separately the transmission profiles for the host and defect elements for different sequence number N ($N=100$ periods with a maximum number of 10,000 iterations); then important consideration about the principal resonances will be taken into account. Finally, the suitable disordered systems are considered.

For numerical purpose, the compositional randomness takes the values $\epsilon_0=1$ and $\epsilon_1=\epsilon_2=2.25$ (provided by layers of SiO_2). The corresponding thickness are $b_0=250$ nm, $b_1=193.3$ nm, and $b_2=125.414$ nm, for the host and defect dielectric layers respectively, according to the distributions probability as defined in Eqs. (5) and (11).

On the basis of the well known random dimer model, the Anderson localization [20] in one-dimensional binary disordered systems is suppressed whenever the total transparency of the defect dimer elements is obtained. For a host propagating mode, the conventional dimer resonance k_{cd} is equivalently associated to the condition:

$$|\kappa(k_{cd})| = 0 \text{ and } |\kappa(k_{cd})| < 1 \quad (15)$$

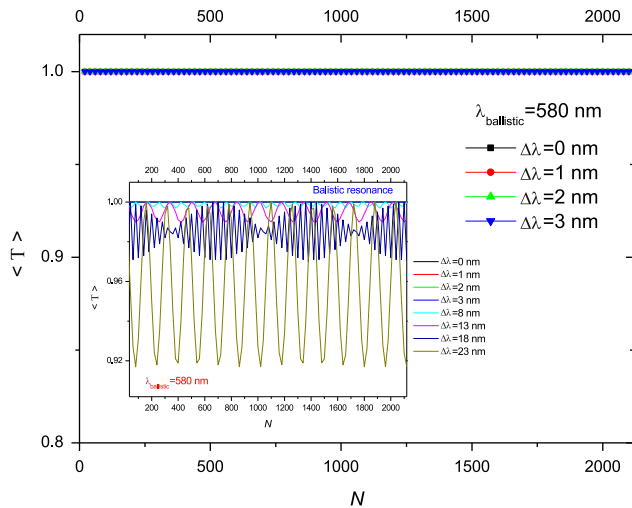


Fig. 5. (Color online) Average of the Transmission coefficient versus the sequence number N near to the ballistic resonance $\lambda = 580$ nm.

presents the perfect transmission unity value independently from the system size. This new situation consolidates the presence of the ballistic response at such *adjusted dimer resonance* since the propagation happens as freely as possible over the entire unscattered structure layers. That is why these optical devices (filters) can get more interest from a practical point of view than the conventional filters.

4. Conclusion

We have investigated the transport of the light in one dimensional photonic crystals made of two different materials. We have examined analytically and numerically the effects of short-range correlated disorder in Random Dimer Model. We have statistically calculated the transmission coefficient and the Lyapunov exponent

within an average procedure by means of transfer matrix formalism to discriminate the nature of the resonant vibrating modes in the band structure. We have demonstrated that the one dimensional random dimer photonic crystals support two types of extended modes; one of them comes from resonance effects at dimer cells, while the other type is due to the commuting nature of the transfer matrices describing the system at certain frequency. The states close to the resonance can be viewed as consisting of extended modes. In the band tails of the band, the modes are strongly localized. We have also proceeded to the alignment of resonant modes by shifting of the dimer resonance toward the host fundamental stationary resonance state. This new situation consolidates the presence of the ballistic response of these systems.

References

- [1] C.V. Mee, P. Contu, P. Pintus, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 111 (2010) 214–225.
- [2] V. Kumar, M. Anis, K.S. Singh, G. Singh, Optik 122 (2011) 2186–2190.
- [3] L.I. Shiveshwari, Optik 122 (2011) 1523–1526.
- [4] Y. Lin, H. Xu, Optik 123 (2012) 314–318.
- [5] F.O. Scotognella, Opt. Mater. 34 (2012) 1610–1613.
- [6] V. Kumar, K.S. Singh, S.K. Singh, S.P. Ojha, Optik 123 (2012) 1943–1946.
- [7] G.N. Pandey, K.B. Thapa, S.P. Ojha, Optik 124 (2013) 3396–3401.
- [8] C.S.F. Zhang, J.P. Zhen, W.P. He, Optik 124 (2013) 4182–4187.
- [9] F.Z. Bloch, Phys 52 (1928) 555–600.
- [10] E. Abrahams, P.W. Anderson, D.C. Licciardello, V. Ramakrishnan, Phys. Rev. Lett. 42 (10) (1979) 673–676.
- [11] P. Phillips, H.L. Wu, Science 252 (5014) (1991) 1805–1812.
- [12] E. Yablanovitch, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 2059–2062.
- [13] S. John, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 2486–2489.
- [14] R. Djelti, Z. Aziz, S. Bentata, A. Besbes, Superlattices Microstruct. 50 (6) (2011) 659–666.
- [15] R. Djelti, S. Bentata, Z. Aziz, A. Besbes, Can. J. Phys. 87 (9) (2009) 981–988.
- [16] R. Djelti, S. Bentata, Z. Aziz, A. Besbes, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 48 (10605) (2009) p1–p6.
- [17] S. Terkhi, S. Bentata, R. Djelti, B. Bouadjemi, Results Phys. 2 (2012) 198–202.
- [18] A. Yariv, P. Yeh, Optical Waves in Crystals, Wiley, New York, 2003.
- [19] R. Djelti, Z. Aziz, S. Bentata, A. Besbes, Optik 124 (2013) 3812–3815.
- [20] P.W. Anderson, Phys. Rev 109 (1958) 1492–1505.