

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par
BOUHANI BENZIANE HAMIDA

Spécialité : PHYSIQUE
Option : PHYSIQUE DES MATÉRIAUX

Intitulé

*The magnetic properties in transition metal-doped
chalcopyrite*

Devant le jury composé de :

Président :	ABID Hamza	Pr	Université Djilali Liabes Sidi Bel Abbes
Examineurs	FASLA Souad	Pr	ENP d'Oran
Examineurs	DJELOULI Bouaza	Pr	Université Dr Tahar Moulay de Saida
Examineur	DRIZ Mohamed	Pr	Université Djilali Liabes Sidi Bel Abbes
Encadreur	SAHNOUN Mohammed	Pr	Université Mustapha Stambouli de Mascara

Année universitaire 2015-2016

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire LPQ3M de l'université Mustapha Stambouli, de Mascara.

J'adresse mes remerciements les plus profonds et les plus sincères à mon directeur de thèse le Pr. SAHNOUN Mohamed, Professeur à l'université de Mascara pour avoir dirigé ce travail et pour la patience et la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ces années. Je lui exprime ma reconnaissance pour ces conseils fructueux qui m'ont été d'un grand appui. Je garde toujours beaucoup de plaisir à travailler avec vous et à bénéficier de vos conseils. Merci de m'avoir suivi pendant ces années, de m'avoir permis d'acquérir une grande expérience dans le domaine des matériaux magnétisme. Ses qualités humaines et professionnelles sont un exemple pour moi.

J'exprime mes sincères remerciements et ma gratitude au Pr. ABID Hamza, Professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes, pour avoir accepté de juger ce travail et d'en présider le jury de soutenance.

Je remercie également Pr. FASLA Souad, Professeur à L'ENP d'Oran, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements au Pr. DJELOULI Bouaza, Professeur à l'université Docteur Tahar Moulay de Saida, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie Pr. DRIZ Mohamed, Professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes, d'avoir accepté d'examiner ce travail au sein du jury.

Un grand merci à toute l'équipe du laboratoire LPQ3M, Souad, Tayeb, Aissa, Ali, Omar, Toufik, Khaled, Bettine,

Je voudrais remercier énormément mes collègues à l'université de Mascara, Mm. Riane, Mm. Dahou, Mm Siad, Mm Messekine pour leurs encouragements et leurs aides.

Merci à tous ceux que j'ai peut-être oubliés en espérant qu'ils ne me tiendront pas rigueur, et à tous ceux qui lisent ces lignes sans avoir été cités.

Dédicaces

A la mémoire de mon très cher Epoux,

A ma très chère famille,

A mes deux adorables petits anges, source de ma joie : Abou Baker & Yahia.

Table des matières

Liste des figures	i
Liste des tableaux	ix

Chapitre I : Introduction

Introduction	01
--------------	----

Chapitre II : Généralités sur les matériaux chalcopyrites

II.1 Introduction	04
II.2 Présentation des matériaux chalcopyrites	04
II.3 Description de la structure cristalline des matériaux chalcopyrites	06
II.2.2 Structure cristalline du zinc-blende	07
II.2.3 Géométrie de la maille de la chalcopyrite	08
II.3 Importance des composés chalcopyrites	09

Chapitre III : Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

	12
III.1 Introduction	
III.2 Classification des semi-conducteurs magnétiques	13
III.2.1 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique	13
III.2.2 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement	13
III.3 Les différents types de DMS	14
III.3.1 DMS à base des semi-conducteurs IV-VI	15
III.3.2 DMS à base des semi-conducteurs III-V	15
III.3.3 DMS à base des semi-conducteurs II- IV	15
III.3.4 DMS à base des semi-conducteurs IV	16
III.3.5 DMS à base des chalcopyrites	16
III.4. Semi-conducteurs et impuretés magnétiques	16
III.4.1 Les métaux de transitions	16
III.4.2 Electrons 3d	17
III.4.3 Le champ cristallin	18
III.4.4 Semi-conducteurs à base de chrome	19
III.4.5 Semi-conducteurs à base de fer	20

III.4.6	Semi-conducteurs à base de cobalt	20
III.4.7	Semi-conducteurs à base de vanadium ou de nickel	21
III.4.8	Semi-conducteurs à base de manganèse	21
III.5	Les interactions magnétiques dans les DMS	21
III.5.1	Interactions entre ions magnétiques	22
III.5.1.1	Le double échange	22
III.5.1.2	Le super échange	23
III.5.2	Les interactions entre ions magnétiques et porteurs délocalisés	24
III.5.2.1	Le couplage RKKY	25

Chapitre IV : La Théorie de la fonctionnelle de la Densité (DFT)

IV.1	Fondements théoriques	29
IV.1.1	Equation à plusieurs corps	30
IV.1.2	Approximation de Born-Oppenheimer	31
IV.1.3	Approximation de Hartree	33
IV.1.4	Approximation de Hartree-Fock	34
IV.1.5	Approximation de Hartree-Fock-Slater	35
IV.2	La Théorie de la fonctionnelle de la Densité (DFT)	35
IV.2.1	Etat fondamental	36
IV.2.2	Les équations de Kohn-Sham	37
IV.2.3	Traitement du terme d'échange et corrélation	38
IV.2.4	Les approximations utilisées en DFT	38
IV.2.4.1	L'approximation de la densité locale (LDA)	38
IV.2.4.2	L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)	39
IV.2.5	Le cycle auto-cohérent de la DFT	40
IV.3	Les méthodes du premier principe	41
IV.3.1	La méthode LAPW	41
IV.3.2	Principe de la méthode LAPW	42
IV.3.3	La méthode LAPW+LO	43
IV.4	Le code WIEN2k	45

Chapitre V : Propriété structurales, électroniques et magnétiques

V.1 Introduction	51
V.2 Détail des calculs	52
V.3 Propriétés structurales	53
V.4 Propriétés électroniques	56
V.4.1 La structure de bandes	56
V.4.2 La densité d'état	58
V.5 Propriétés magnétiques	60
V.5.1 Les propriétés magnétiques de ZnSnAs_2 Dopé au Manganèse	60
V.5.2 Propriétés électroniques de $\text{ZnSn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{As}_2$	62
V.5.3 Les propriétés magnétiques de ZnSiAs_2 Dopé au Manganèse	66
V.5.4 Propriétés électroniques de $\text{ZnSi}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{As}_2$	67
V.5.5 Effet du type de l'impureté sur les propriétés du ZnSiAs_2	72
V.5.5.1 ZnSiAs_2 dopé Mn	73
V.5.5.2 ZnSiAs_2 dopé Chrome	74
V.5.5.3 ZnSiAs_2 dopé Cobalt et Vanadium	74
V.5.5.4 ZnSiAs_2 dopé Fer	75
Conclusion et perspectives	79

Liste des Figures

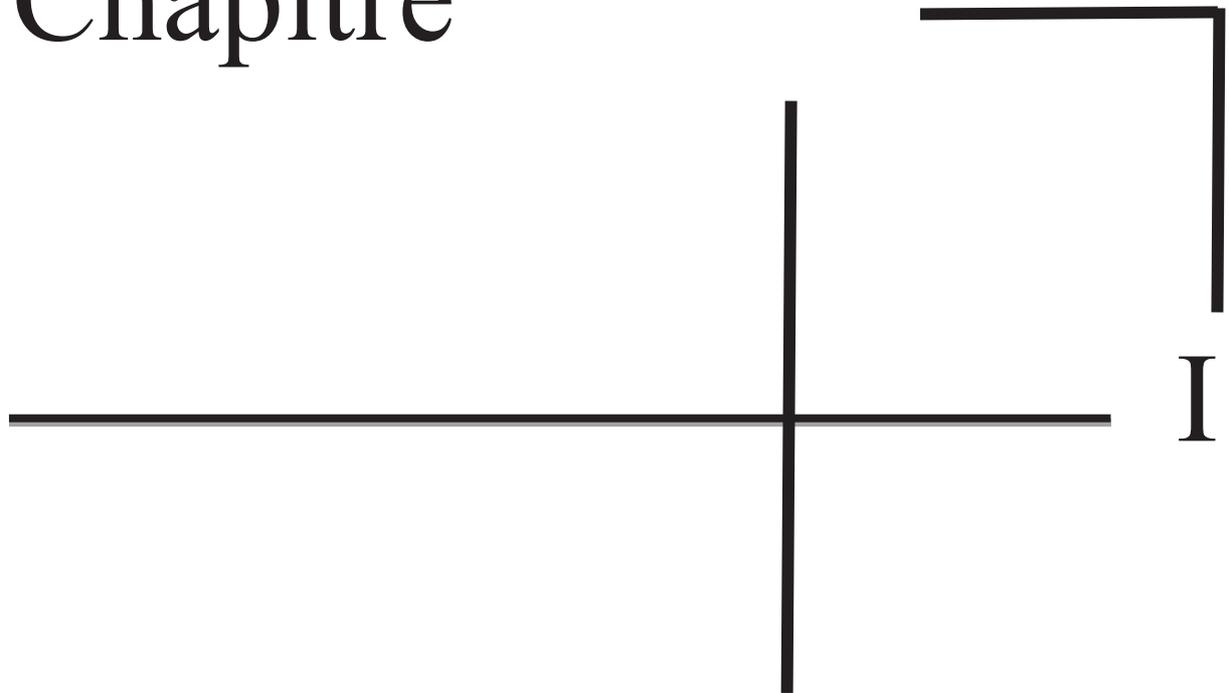
Figure II.1: Diagramme de substitution cationique avec les structures correspondantes, les nouvelles familles sont signalées en pointillé	05
Figure II.2: Portion de tableau périodique montre les deux familles de semi-conducteur en phase chalcopyrite	05
Figure II.3 : La maille élémentaire du diamante	06
Figure II.4: Structure de la maille élémentaire du zinc-blende (ZnS)	07
Figure. II.5 : Motif cristallin élémentaire de la structure chalcopyrite	07
Figure II.6: structure cristalline du CuInSe_2	09
Figure II.7: Représentation graphique de la distorsion (ϵ) d'un motif cristallin élémentaire du CuInSe_2 selon l'axe c	10
Figure III.1 (a). Semi-conducteur hôte CdTe, (b). Semi-conducteurs magnétique dilué CdMnTe	12
Figure. III.2: Classification des semi-conducteurs magnétiques	13
Figure. III. 3 : Température de Curie théorique, pour différents semi-conducteurs avec un dopage 5% de Mn et de 3.5×10^{20} trous cm^{-3}	14
Figure. III.4: configuration électronique des états 3d et 4s des métaux de transition	17
Figure. III.5: Influence du champ cristallin sur les niveaux d'énergie des orbitales d, (a) Disposition spatiale des cinq orbitales d, (b) champ octaédrique, (c) champ tétraédrique.	19
Figure. III.7: Cas de deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{4+} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles.	22
Figure. III.8 : Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants. L'angle entre deux cations est fixé à 180°	24
Figure IV.1: Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique	40
Figure IV.2 : Partition de l'espace selon la méthode APW	42
Figure II.3 : Organigramme du code WIEN2k .	49
Figure IV.1: Représentation graphique de la structure chalcopyrite, ainsi que la distorsion c/a et la position interne u selon la direction des z.	52
Figure IV.2 Courbes des optimisations des volumes des composés ZnSnAs_2 et ZnSiAs_2	55

Figure IV. 3: Représentation graphique de la première Zone de Brillouin, (a) Zinc blende, (b) Chalcopyrite	56
Figure IV.4 : Les structures de bande de $ZnSiAs_2$ et $ZnSnAs_2$	57
Figure IV.5 : Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) des composés $ZnSiAs_2$ et $ZnSnAs_2$	59
Figure IV.6 Densité totale du $ZnSnAs_2$ dopé au Mn. Un seul atome Mn est en substitution dans une super-cellule de 64 atomes ($x=0.0625$).	61
Figure V.7. Densité d'états du $ZnSn_{0.875}Mn_{0.125}As_2$ dans les deux configurations FM et AFM selon les différentes distances Mn-Mn. (a,b) $d=7.307\text{\AA}$; (c,d) $d=7.284\text{\AA}$	63
Figure V.8. Densité d'états du $ZnSn_{0.875}Mn_{0.125}As_2$ dans les deux configurations FM et AFM selon les différentes distances Mn-Mn. (e,f) $d=5.941\text{\AA}$; (g,h) $d=4.214\text{\AA}$.	64
Figure V. 9 Densité d'état totale du $ZnSnAs_2$ dopé au Mn. Un seul atome Mn est inséré dans la super-cellule de 64 atomes.	66
Figure. V.10 : La différence d'énergie entre les états t_{2g} et e_g .	67
Figure V.11. Densité d'états du $ZnSi_{0.875}Mn_{0.125}As_2$ dans les deux configurations FM et AFM selon les différentes distances Mn-Mn. (a,b) $d=5.670\text{\AA}$; (c,d) $d= 5.941\text{\AA}$	69
Figure V.12. Densité d'états du $ZnSi_{0.875}Mn_{0.125}As_2$ dans les deux configurations FM et AFM selon les différentes distances Mn-Mn. (e,f) $d=6.838\text{\AA}$; (g,h) $d= 6.918\text{\AA}$	70
Figure V.13. Densités d'états du $ZnSi_{1-x}MT_xAs_2$ ou $Zn_{1-x}SiMT_xAs_2$,(MT= Mn)	73
Figure V.14. Densités d'états du $ZnSi_{1-x}MT_xAs_2$ ou $Zn_{1-x}SiMT_xAs_2$,(MT= Cr)	74
Figure V.15. Densités d'états du $ZnSi_{1-x}MT_xAs_2$ ou $Zn_{1-x}SiMT_xAs_2$ (MT= Co,V)	75
Figure V.16. Densités d'états du $ZnSi_{1-x}MT_xAs_2$ ou $Zn_{1-x}SiMT_xAs_2$ (MT= Fe)	76

Liste des Tableaux

Tableau IV.1: Les valeurs R_{mt} , $R_{mt} * K_{max}$, I_{max} , G_{max} et K_{points} pour $ZnSiAs_2$ et $ZnSnAs_2$	53
Tableau IV.2: Les paramètres structural à la pression zéro des composés $ZnSnAs_2$ et $ZnSiAs_2$	54
Tableau IV.3: Gap direct calculé pour $ZnSiAs_2$ et $ZnSnAs_2$ avec GGA-WC approximation (eV).	57
Tableau IV.4: Les résultats obtenus pour des différentes distances qui définissent les paires Mn-Mn dans la super-cellule $Zn_{16}Sn_{14}Mn_2As_{32}$. ΔE est l'énergie de stabilisation entre les états AFM et les états FM avec le moment magnétique correspondant à chaque atome Mn	65
Tableau IV.5: Les résultats obtenus pour des différentes distances qui définissent les paires Mn-Mn dans la super-cellule $Zn_{16}Si_{14}Mn_2As_{32}$. ΔE est l'énergie de stabilisation entre les états AFM et les états FM avec le moment magnétique correspondant à chaque atome Mn	71
Tableau IV.6: Energies de formation de $Zn_{1-x}MT_xSiAs_2$ et $ZnSi_{1-x}M_xAs_2$ (MT= Cr, Mn, Fe, Co, V)	72
Tableau IV.7: Energies de stabilisation FM/AFM du $Zn_{1-x}MT_xSiAs_2$ et $ZnSi_{1-x}M_xAs_2$ (MT= Cr, Mn, Fe, Co, V)	72

Chapitre



I

Introduction

Introduction

De nos jours, la science et la technologie jouent un rôle grandissant dans notre environnement et elles contribuent pleinement à la transformation des sociétés. Les différentes méthodologies utilisées, et les différentes connaissances générées se traduisent par une multitude d'applications omni présentes dans notre vie quotidienne. Parmi les domaines scientifiques et technologiques qui ont connu un grand développement ces dernières années, on trouve le domaine de la physique des semi conducteurs, et en particulier, celui de l'exploitation des champ magnétiques pour la réalisation de matériaux dédiés à des applications électroniques et optoélectroniques. Parmi ces applications, on cite, la révolution de l'informatique qui est due au progrès dans la conception de nouveaux matériaux ayant une très grande capacité de stockage de l'information et une transmission de l'information très rapide. D'autres applications peuvent être évoquées, notamment, celles concernant la microscopie par résonance magnétique, l'astronomie, l'imagerie magnétique en microscope électronique à transmission, la météorologie, l'environnement...

Dans la plupart des domaines de la technologie moderne, les améliorations apportées dans le rendement et la rentabilité des systèmes sont souvent limitées par les propriétés des matériaux disponibles. Ceux-ci sont la base de toutes les fonctions électroniques et font apparaître de nouvelles technologies. Une connaissance au préalable des propriétés des matériaux, permet d'envisager de les utiliser d'une manière plus judicieuse, sachant que tout progrès technologique et industriel, est étroitement lié au développement des matériaux.

Grâce à l'utilisation des méthodes de premiers principes dites « ab-initio » (qui signifie du tout début), les physiciens peuvent prédire de nouveaux matériaux ou alliages dont les propriétés sont importantes. Ces méthodes de simulation numérique constituent un moyen d'accès à la compréhension des systèmes physiques. L'avantage de ces méthodes se situe dans le fait qu'elles n'exigent aucune connaissance expérimentale pour effectuer de tels calculs et la plupart de ces méthodes subissent des mises à jour continues qui s'adaptent à la rapidité et à la capacité de mémoire des calculateurs. Ces méthodes de calcul sont un outil très puissant pour la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux. Elles sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT dont l'idée principale consiste à montrer que l'énergie totale d'un système de N électrons en interaction, soumis à un potentiel

extérieur, peut s'écrire comme une fonctionnelle $F[n]$ de la densité. La densité de l'état fondamental peut être obtenue en minimisant l'énergie pour un potentiel extérieur quelconque. La *DFT* est utilisée généralement pour calculer la structure électronique des systèmes complexes contenant plusieurs atomes tels que les molécules ou les solides. Elle est basée sur la densité d'électrons plutôt que sur la fonction d'onde.

Les chalcopyrites sont des semi-conducteurs qui ont attirés l'attention ces dernières années pour son application dans les domaines de photovoltaïque. Récemment et d'après des études théoriques réalisées, les chalcopyrites semble être une matrice intéressante pour l'élaboration de DMS (Semi-conducteur Magnétique dilué).

Ceci a conduit à une grande avancée technologique où l'électronique combinée au magnétisme a donné naissance à *la Spintronique* (Electronique de Spin). Cette dernière utilise le spin et permet d'exploiter les nouveaux phénomènes physiques qui peuvent se produire. En effet, le dopage d'un semi-conducteur avec un élément magnétique est susceptible de lui donner les propriétés d'un matériau ferromagnétique, tout en conservant son caractère semi-conducteur.

En se basant sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées et du potentiel total (*FP-LAPW*) implémentée dans le code Wien2k, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet des spins, introduits par les métaux de transitions, sur les semi-conducteurs chalcopyrites, et à la détection des différents phénomènes qui se produisent et à leur prise en compte dans la conception de nouveaux matériaux susceptibles d'avoir une large gamme d'applications.

La présentation de ces travaux va s'articuler autour de trois chapitres

Le premier est consacré à la présentation du différentes familles de semi-conducteurs magnétiques dilués. Les différents types d'interactions magnétiques existants dans les DMS et les modèles établis pour expliquer le ferromagnétisme dans les DMS sont rappelés.

Le deuxième chapitre présente la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), les équations de Kohn et Sham, les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, la méthode FP-LAPW et enfin le code Wien2k.

Le troisième chapitre concerne l'interprétation des résultats des différentes propriétés (Structurales, Electroniques et Magnétiques) du ZnSiAs_2 avec et sans dopage par Mn

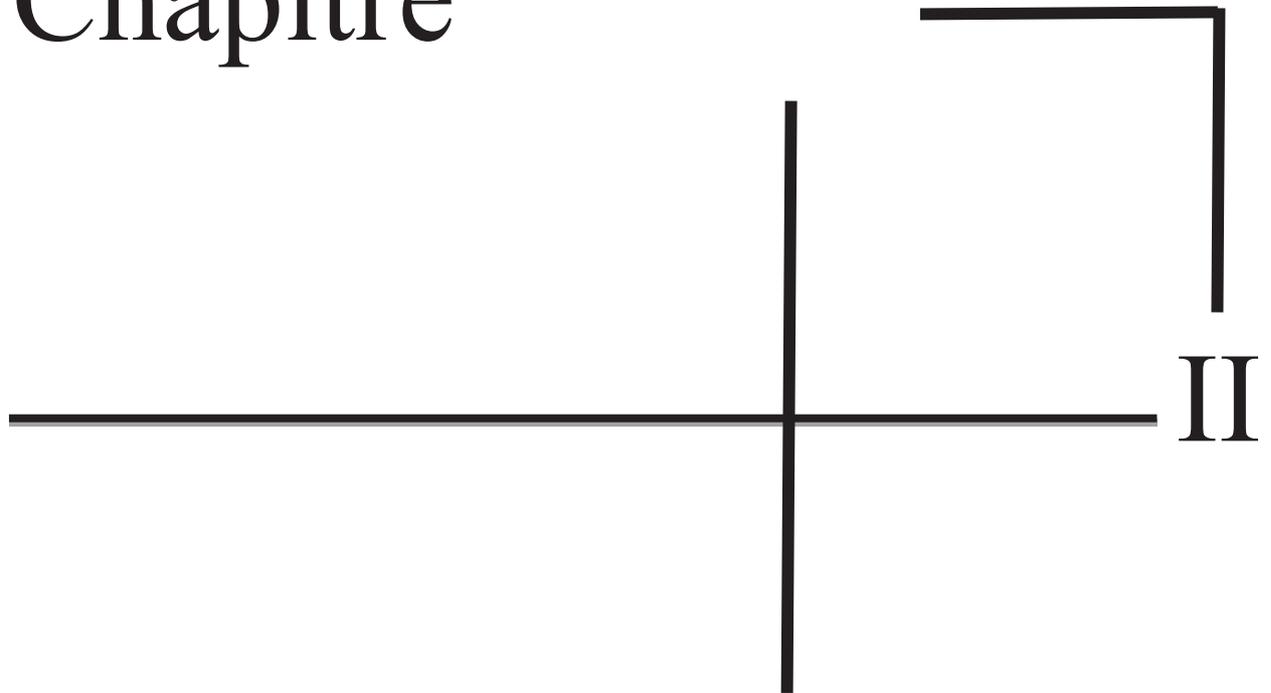
(métaux de transition). L'interprétation des principaux résultats obtenus dans ce dernier chapitre y est effectuée.

Notre manuscrit se termine par une conclusion générale et les perspectives envisagées.

« Marier le magnétisme et le courant électrique est une idée majeure. C'est très simple quand on y pense ; encore fallait-il y penser »

Jacques Friedel

Chapitre



II

**Généralité sur les matériaux
chalcopyrites**

II.1 Introduction

La structure de chalcopyrite, nommée d'après la chalcopyrite minérale CuFeS_2 , est obtenue à partir de la structure cubique de zinc blende des matériaux (ex : ZnS) en occupant les emplacements de Zn alternativement avec Fe.

Il existe 36 composés ternaires chalcopyrite connus $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ qui sont des combinaisons de : (A = Cu, Ag). (B = Al, Ga, Ti) et (C = S, Se, Te). [1].

II. 2 Présentation des matériaux chalcopyrites

Les composés de structure chalcopyrite (I-II-VI₂) et (I-IV-V₂) font toujours l'objet de nombreux travaux. Ils constituent une extension naturelle des composés de structure Zinc Blende (II-VI) et (III-V) dont ils découlent cristallographiquement. Ces matériaux de structure à empilement tétraédrique peuvent être considérés comme des dérivés poly-cationiques d'un composé monoatomique de la quatrième colonne du tableau périodique de Mendeleïev. La substitution cationique des composés (II-VI) et (III-V) donne lieu à des familles de composés qui possèdent de nouveau une même structure tétraédrique de la structure chalcopyrite. Cette relation peut être représentée par un diagramme de substitution cationique [2].

En outre de ces deux familles (I-II-VI₂) et (I-IV-V₂), il existe d'autres familles récemment étudiées par plusieurs chercheurs. Citons juste quelques exemples: les alliages ternaires ordonnés II-IV dits chalcopyrites de type (III-III-V₂) sont théoriquement et expérimentalement analysés par Zunger et ses co-auteurs [4,5]. Ainsi que les alliages ternaires ordonnés III-V nommés chalcopyrites de type (III₂-V-V) et (VI₂-II-II) sont aussi étudiés par Zunger [3] et Teng *et al.* [5].

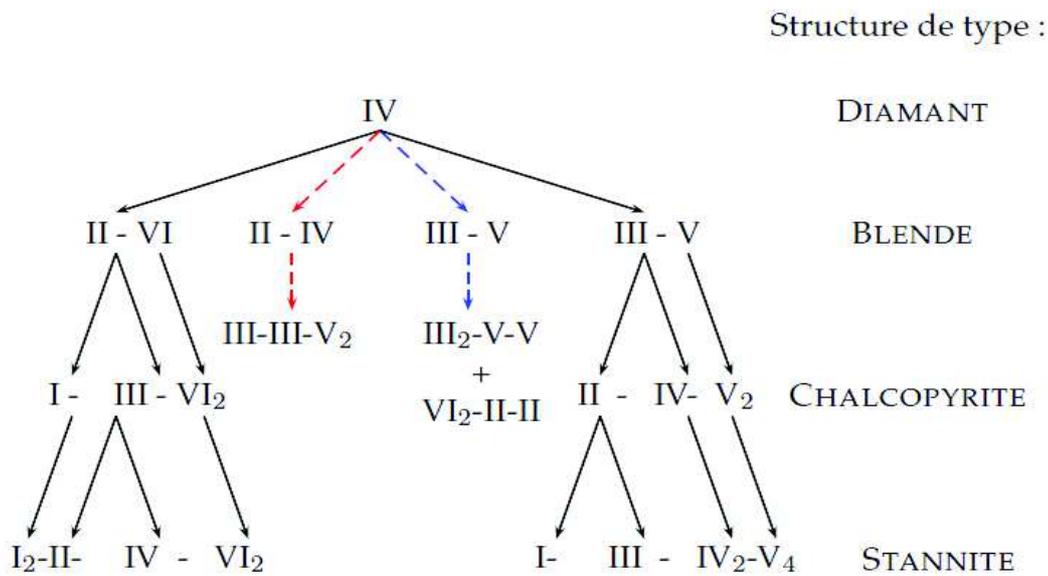


Figure II.1: Diagramme de substitution cationique avec les structures correspondantes, les nouvelles familles sont signalées en pointillé. [6]

Les semi-conductrices chalcopyrites conçoivent deux familles: l'une composée d'un élément de la première colonne B, d'un élément de la troisième colonne A et d'un élément de sixième colonne A : I-III-VI₂, et l'autre, d'un élément de la deuxième colonne B, d'un élément de la quatrième colonne A et d'un élément de cinquième colonne A : II-IV-V₂. [7]

Figure II.2: Portion de tableau périodique montre les deux familles de semi-conducteur en phase chalcopyrite. [7]

II.2 Description de la structure cristalline des matériaux chalcopyrites

Pour décrire la structure cristalline prenons un exemple de chalcopyrite. Prenons le cas de CuInSe_2 .

Le CuInSe_2 appartient au groupe de composés ternaires de chalcopyrite qui dérive de la classe du groupe IV de semi-conducteurs tétraédrique liés accordant à la règle Grimm-Sommerfeld, c'est à dire qu'il doit y avoir une moyenne de 4 valence des atomes par site atomique. [8]

Dans ces structures, chaque atome a quatre voisins disposés aux coins d'un tétraèdre régulier lié par des liaisons sp^3 . La structure tétraédrique de les chalcopyrites peuvent être considérées comme une structure de super réseau de la Sphalérite ou blende qui a une structure de type diamant (comme Si) constitué de deux faces interpénétration réseaux cubiques centrés, séparé par un vecteur de translation de $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$. Un sous réseau est occupé par des cations et l'autre, par des anions (respectivement II-VI et des composés III-V). Dans une chalcopyrite ternaire les cations sont en outre remplacés par un cation d'une valence plus élevée, et un cation de valence inférieure qui occupent le sous réseau de cations dans un ordre manière que représenté sur *la figure II.2*. En ce sens CuInSe_2 peuvent être envisagés en tant que l'analogie ternaire des binaires ZnS . La symétrie réduite, en raison de deux types de cations, conduit à une maille élémentaire de huit atomes dans la chalcopyrite Structure par rapport à une cellule primitive de deux atomes dans la blende structure. Le réseau de Bravais de la chalcopyrite est centrée corps tétragonales. Par rapport à la cubique face centrée Bravais-cellule de la blende cellule unitaire est doublé le long de l'axe c du cristal. Si les enfiles sont distribués à aléatoire, le composé ternaire a une structure de sphalérite [8].

II.2.1 Structure cristalline du diamante

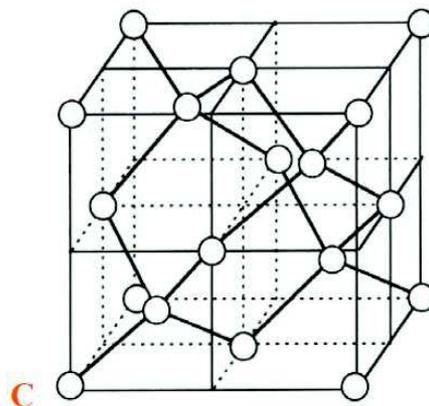


Figure II.3 : La maille élémentaire du diamant [9]

Le réseau de diamant est cubique à faces centrées. Un motif de deux atomes identiques est placé en $(0,0,0)$ et $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$. Structure cristalline du diamant montrant les liaisons tétraédriques [9].

II.2.2 Structure cristalline du zinc-blende

Dans la structure du diamant si nous substituons l'atome Zn avec l'atome S à la place de l'atome carbone, alors nous obtenons la structure blende. [10]

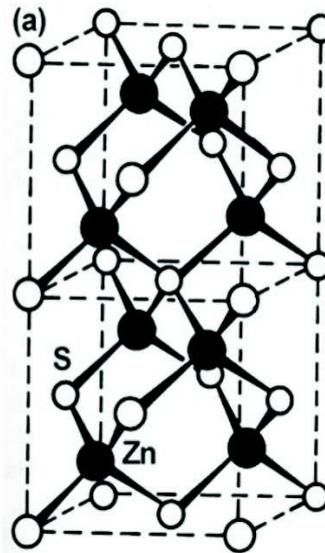


Figure II.4: Structure de la maille élémentaire du zinc-blende (ZnS) [11].

II.2.3 Géométrie de la maille de la chalcopyrite

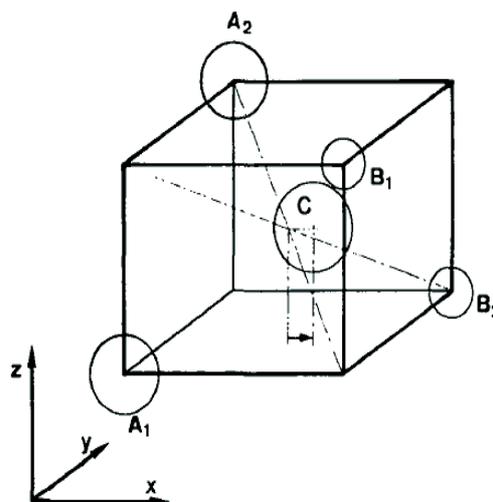


Figure II.5 : Motif cristallin élémentaire de la structure chalcopyrite [11].

Les coordonnées des atomes du tétraèdre sont données dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.1 : Coordonnées des atomes du motif cristallin élémentaire [11].

Atome	X	Y	Z
A1	0	0	0
A2	0	$\frac{1}{2}a$	$\frac{1}{4}c$
B1	$\frac{1}{2}a$	0	$\frac{1}{4}c$
B2	$\frac{1}{2}a$	$\frac{1}{2}a$	0
C	Xa	$\frac{1}{4}a$	$\frac{1}{8}c$

On en déduit les distances interatomiques [11]

$$d^2_{(AC)} = \frac{a^2}{16} \left[1 + \left(1 - \frac{1}{2}\tau\right)^2 + (1 + \sigma)^2 \right] \approx \frac{a^2}{16} [(3 - \tau + 2\sigma)] \quad \text{II.1}$$

$$d^2_{(BC)} = \frac{a^2}{16} \left[1 + \left(1 - \frac{1}{2}\tau\right)^2 + (1 - \sigma)^2 \right] \approx \frac{a^2}{16} [(3 - \tau - 2\sigma)] \quad \text{II.2}$$

Les cosinus des angles formés par l'axe optique et les axes des liaisons sont [12]

$$\cos^2 \theta(AC) = (Z_{(AC)}/d_{(AC)})^2 \quad \text{II.3}$$

$$\cos^2 \theta(BC) = (Z_{(BC)}/d_{(BC)})^2 \quad \text{II.4}$$

Soit:

$$\cos^2 \theta(AC) \approx \frac{1}{3} \left(1 - \frac{2}{3}\tau - \frac{2}{3}\sigma\right) \quad \text{II.5}$$

et

$$\cos^2 \theta(BC) \approx \frac{1}{3} \left(1 - \frac{2}{3}\tau + \frac{2}{3}\sigma\right) \quad \text{II.6}$$

Si on adopte la correspondance (AC) (+) et (BC) (-), on peut écrire:

$$\frac{1}{2}(\cos^2 \theta(\pm) - 1) \approx -\frac{1}{3}(\tau \pm \sigma) \quad \text{II.7}$$

$$\left(\frac{d_{(-)}}{d_{(+)}} \right)^2 \approx (3 - \tau - 2\sigma) / (-\tau + 2\sigma) \quad \text{II.8}$$

Si on fait l'hypothèse de régularité des tétraèdres centrés sur le cation de type *B* on doit écrire

$$\cos^2 \theta (BC) = \frac{1}{3} \quad \text{II.9}$$

Soit pour les deux équations ci-dessus :

$$\tau = \sigma \text{ et } 3(\cos^2 \theta (AC) - 1) \approx -\frac{2\tau}{3} \quad \text{II.10}$$

$$\tau = 0.75 \left[1 - \left(\frac{d_{(-)}}{d_{(+)}} \right)^2 \right] \quad \text{II.11}$$

Exemple de CuInSe₂

Chaque atome de S dans le réseau est au centre d'un tétraèdre avec quatre cations à chaque coin. Etant donné que dans une structure de chalcopyrite, par opposition à la blende, l'atome de soufre est lié à deux types de cations de la respective longueur de liaison ne sont pas nécessairement identiques. En conséquence, le tétraèdre est pas plus régulière, mais est déformé le long de l'axe *c* de cristal de telle sorte que le rapport *c/a* s'écarte de la valeur idéale de 2,0 (**Figure I.7**). [13]

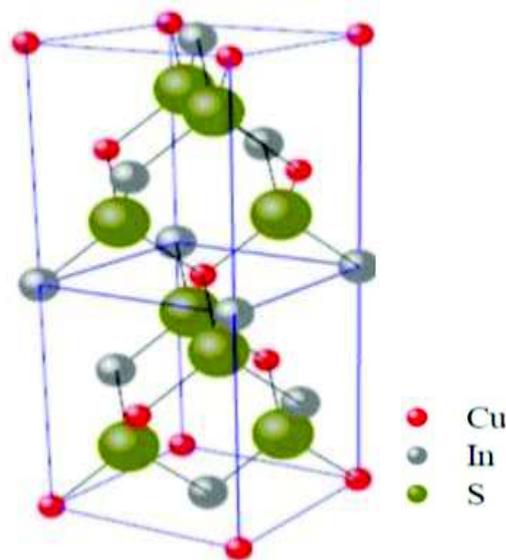


Figure II.6: structure cristalline du CuInSe₂ [14]

En outre, la différence en liaison longueur conduit à un déplacement de l'anion loin de la position idéale de 0,25 un afin que le sous-réseau d'anions soit légèrement déformé. Dans le cas de CuInSe_2 la longueur de la liaison Cu-S est 2,335, tandis que la longueur de liaison In-S est 2.464. En conséquence, l'atome de soufre s'éloigne de l'atome In et vers les atomes de Cu résultant dans une cellule étirée de l'unité avec rapport c/a de 2.014. Dans le cas du treillis CuGaS_2 la liaison Ga-S est plus courte que la liaison Cu-S, d'où la maille est compressé avec rapport $c/a = 1,97$. [15]

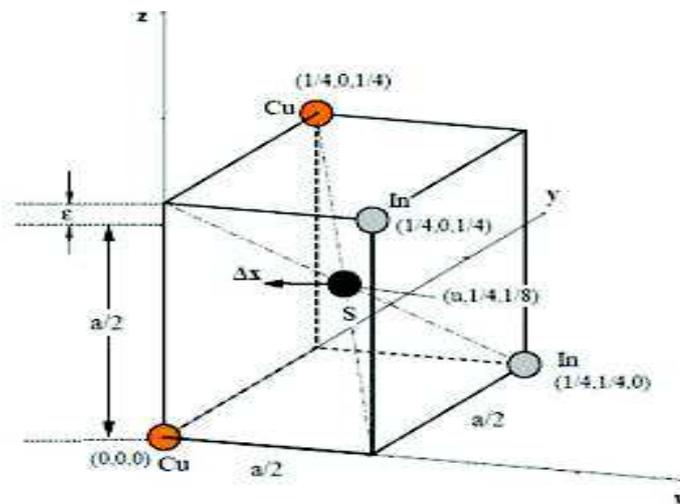


Figure II.7: Représentation graphique de la distorsion (ϵ) d'un motif cristallin élémentaire du CuInSe_2 selon l'axe c [16].

3. Importance des composés chalcopyrites

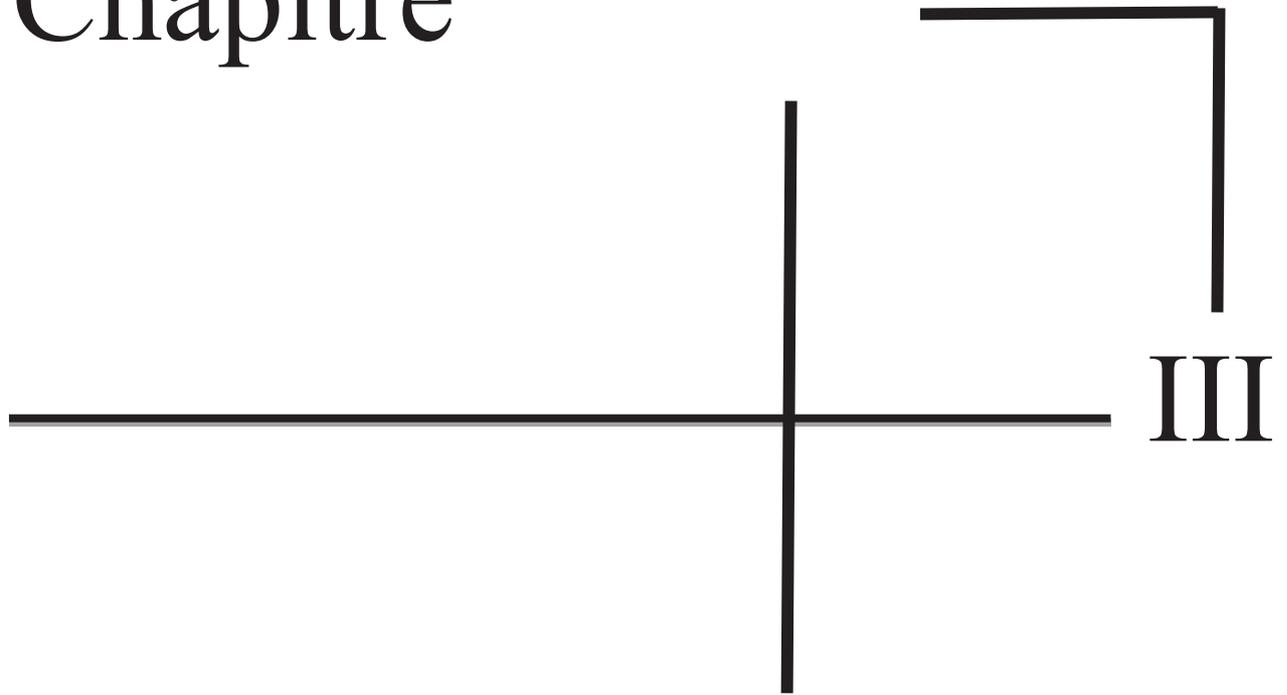
Parmi les avantages des chalcopyrites on cite :

- Ils sont fabriqués en couches minces, soit de type p soit de type n, ce qui permet une production à faible coût d'une variété de composants en homo, et hétérojonction.
- Ce sont des semi-conducteurs à gap direct, facteur qui minimise la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires.
- Ils ont une énergie de gap située dans l'intervalle optimal pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique à la surface de la terre.
- Leurs paramètres de maille, et l'affinité électronique sont en bon coordinance avec ceux du CdS, qui est un semi-conducteur à grand gap direct, et qui a déjà prouvé son

efficacité dans les cellules solaires. On peut dire que l'importance de ces matériaux réside dans leurs applications optoélectroniques, en particulier dans le visible, et l'infrarouge par l'intermédiaire des cellules solaires, les diodes électroluminescentes, ou les détecteurs infrarouges.

- [1] Werner, A.B.T., Sinclair, W.D., and Amey, E.B. (1998)
- [2] J. L. and J. H. Wernicke, (Pergamum Press, Oxford, (1974).
- [3] J. E. Jaffe and A. Zunger, *Phys. Rev. B.* 29 (1984) 1882-1906.
- [4] S. H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 9622.
- [5] D. Teng, J. Shen, K. E. Newman and B. L. Gu, *J. Phys. Chem. Solids* 30 (1991) 1109.
- [6] Ouahrani Tarik. Thèse de doctorat Université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen (2011).
- [7] J.E. Jaffe and A.Zunger, *Physical Review B* 29, Number 4(1984) 1982.
- [8] H. Newman, *Solar Cells* 16, (1986) 317.
- [9] Marin, C. Rincon, S. M.Wasim, and, G. Sanchez Perez, *Appl. Physic*, 81, (1997) 7580.
- [10] J. Krustok, H. Collan, K. Hjelt, M. Yakushev, A. E. Hill, R. D. Tomlison, H. Hamdar and Newman, *J.Appl.Phys*, 83, (1998) 7869.
- [11] B.Tell, J. Shay and H. M. Kasper, *Phys. Rev. B* 42463 (1971).
- [12] Bijayalaxmi Fanda, Thèse of Doctorat, National Institute of Technology Rourkela (2008).
- [13] Hall, S.R. and J.M. Stewart, *Acta Cryst.*, 29, (1973) 579.
- [14] D. S. CHEMLA, A. DESCHANVRES and B. MERCEY. *J. Phys. Colloques* Volume 36, Septembre (1975) Numéro C3
- [15] Mohamed Benchikhi, thèse de doctorat, Délivré par l'Université Paul Sabatier –Toulouse III (2010).
- [16] Ouahida Aissaoui. Thèse de doctorat, université Badji Mokhtar-Annaba-Année (2011)

Chapitre



**Les Semi-conducteurs Magnétiques
Dilués (DMS)**

III.1 Introduction

Les termes de semi-conducteur magnétique dilué (DMS pour Diluted Magnetic Semiconductor) ou de semi-conducteur semi-magnétique ont été employés à partir des années soixante lorsque ces semi-conducteurs présentaient une phase magnétique (appelée verre de spin).

Les DMS sont des matériaux semi-conducteurs dopés par un faible pourcentage d'ions magnétiques à couche 3d et 4f partiellement remplis. L'idée de ces matériaux vient de la volonté de maîtriser les propriétés magnétiques du matériau, et donc les propriétés liées aux spins, au travers des propriétés semi-conductrices. La dénomination « dilué » provient du fait que les composants de la partie magnétique du matériau sont fondus dans la partie semi-conductrice [1]. Les DMS ont commencé à voir le jour dans les années 70 avec l'introduction d'impuretés magnétiques (Mn, Fe, Co) dans une matrice de semi-conducteur à base de II-VI. Non dopés, ces DMS sont paramagnétiques à faible concentration en impuretés magnétiques, et présentent des phases de verre de spin ou antiferromagnétiques à forte concentration en raison des interactions de super-échange entre les états *d-d*. Ce n'est qu'en 1997 que par modulation de dopage de type *p* de puits quantiques CdMnTe, que le ferromagnétisme induit par les porteurs a pu être obtenu [2]. Entre temps le premier DMS à base de semi-conducteur III-V a pu être fabriqué en incorporant du Manganèse (Mn) dans une matrice InAs [3]. Le InMnAs a montré des propriétés ferromagnétiques car le Mn est un accepteur dans un semi-conducteur III-V ce qui induit le ferromagnétisme à travers les trous. L'archétype de ces DMS est le GaMnAs qui a certainement été le plus étudié et qui détient le record de la plus grande température de Curie avec $T_C = 173$ K [4].

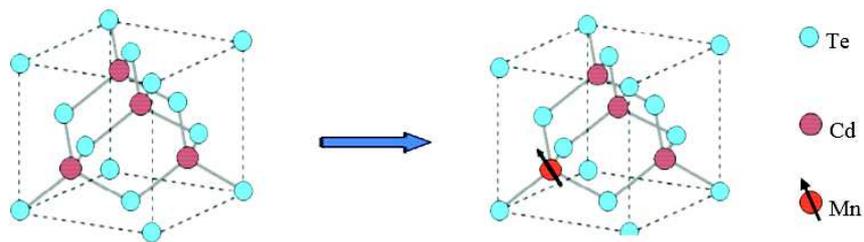


Figure III.1 (a). Semi-conducteur hôte CdTe, (b). Semi-conducteur magnétique dilué CdMnTe

III.2 Classification des semi-conducteurs magnétiques

On peut distinguer deux grandes familles de semi-conducteurs magnétiques.

III.2.1 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique

Cette famille est constituée des semi-conducteurs dans lesquels on introduit en grande quantité des éléments magnétiques (métaux de transitions ou terres rares) de sorte que les atomes magnétiques s'ordonnent sur un réseau périodique formant avec les atomes de la matrice un réseau cristallin défini (fig. III.3(a)) et donc une phase parfaitement définie, par exemple les chalcogénures à base de chrome (ACr_2X_4 , $A=Zn, Cd$ et $X=S$ ou Se) ou d'euporium et les manganites. Ces matériaux sont parfois appelés CMS (pour Concentrated Magnetic Semi-conductors). Les CMS ne sont en général ni de croissance facile ni compatible avec les semi-conducteurs les plus utilisés dans l'industrie, tels que le Si ou le GaAs. De plus, leur température de Curie est très basse, typiquement inférieure à 100K [5].

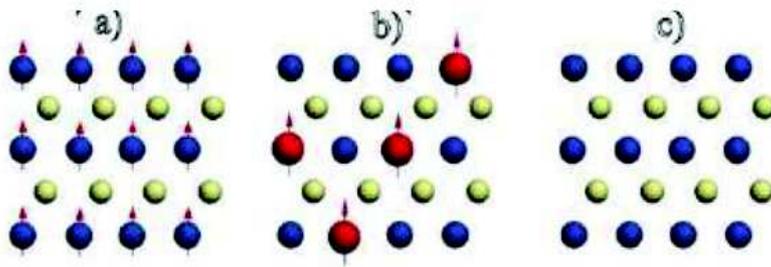


Figure. III.2: Classification des semi-conducteurs magnétiques [6].

(a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique (CMS).

(b) DMS ou les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.

(c) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques.

III.2.2 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement

L'approche DMS est sensiblement différente de la précédente. Ici, on va encore introduire des ions magnétiques (principalement les métaux de transition) dans une matrice semi-conductrice, mais avec des quantités suffisamment faibles pour ne pas modifier la structure cristalline de la matrice (fig. III.3(b)) [6].

III.3 Les différents types de DMS

On peut classer les DMS en fonction de leurs matrices semi-conductrices hôte en plusieurs type : Les III-V où l'on trouve entre autre le GaMnAs et le InMnAs, les IV, les IV-VI comme le $Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$ et les II-VI, par exemple Zn(TM)O et le Cd(TM)Te (TM = ion de la série des métaux de transition). De nombreux autres oxydes semi-conducteurs sont également beaucoup étudiés tel que le TiO_2 , SnO_2 et HfO_2 [7]. Un Matériau DMS susceptible de donner lieu à des applications optoélectroniques doit être ferromagnétique à température ambiante [8].

Les recherches se sont alors orientées vers des nouvelles matrices offrant une température de Curie supérieure à la température ambiante afin d'obtenir une utilisation optimale. En se basant sur le modèle de Zéner du champ moyen, Dietl et al. [9] ont prédit l'évolution de la température de Curie dans différents semi-conducteurs de type p (10^{20} cm^{-3}) dopés par 5% de manganèse (fig. III. 4).

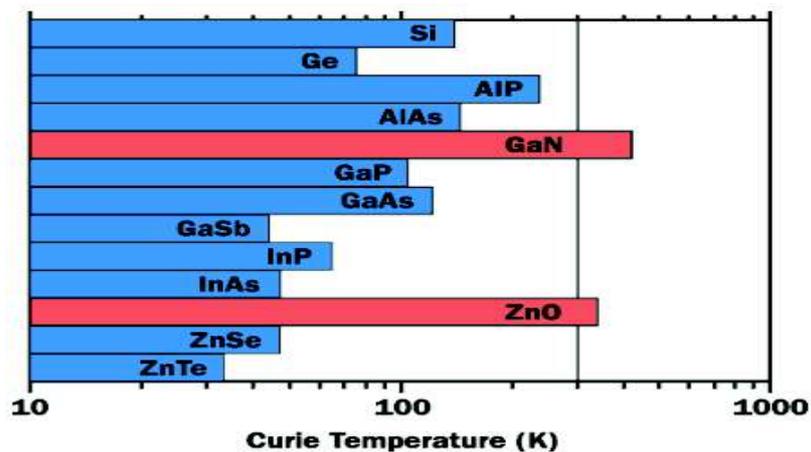


Figure. III. 3 : Température de Curie théorique, pour différents semi-conducteurs avec un dopage 5% de Mn et de 3.5×10^{20} trous cm^{-3} [9].

Ainsi, d'après ces prédictions théoriques, des semi-conducteurs à grand gap, tels que le GaN (3,39 eV) et le ZnO (3,35 eV), pourraient atteindre une température de Curie supérieure à la température ambiante. A l'heure actuelle, ces deux matrices font en effet l'objet de nombreuses recherches, les dopants magnétiques les plus usuels étant le cobalt et le manganèse [9].

III.3. 1 Les DMS à base des semi-conducteurs IV-VI

A cause de l'écart stœchiométrique qu'ils présentent, Ces matériaux ont une très grande densité de porteurs, suffisante pour que les interactions ferromagnétiques qu'ils véhiculent

soient plus fortes que l'antiferromagnétisme. La possibilité de contrôler l'apparition d'une phase ferromagnétique par la densité de porteurs est connue dans le composé $Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$ depuis 1986 [8]. Toutefois ces matériaux ne sont pas compatibles avec ceux constituant l'électronique moderne, car leur structure cristallographique est trop différente, alors, ils ne sont pas trop étudiés [10].

I.3.2 Les DMS à base des semi-conducteurs III-V

Les DMS III-V (essentiellement dopés au manganèse) font aujourd'hui l'objet de nombreuses publications. Le premier composé étudié en couches minces fut l'arséniure d'indium dopé au Mn. Le groupe de H. Ohno a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène dans l' $In_{1-x}Mn_xAs$ ferromagnétique [6], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [11]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semi-conducteurs III-V dopés du Mn et notamment le composé $Ga_{1-x}Mn_xAs$ qui est l'objet, depuis 1996 [12], de nombreuses publications expérimentales et théoriques.

Dans les DMS III-V composés de manganèse, les ions magnétiques divalents Mn^{2+} deviennent accepteurs. Le couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs domine. Le caractère magnétique et le dopage sont totalement liés, ce qui est un inconvénient de taille pour l'étude et la compréhension de ces systèmes.

III.3.3 Les DMS à base des semi-conducteurs II-VI

Les DMS II-VI, essentiellement le tellurure et le séléniure, dopés au manganèse, au fer ou au Cobalt ont été intensivement étudiés au cours des années 70-80. Les propriétés magnétiques de ces DMS II-VI sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Les progrès des techniques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semi-conducteurs ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants [13]. Actuellement les études se concentrent préférentiellement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétéro-structures (par exemple puits quantiques) et sur les semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante ($Zn_{1-x}Co_xO$, $Zn_{1-x}Cr_xTe$) [14].

III.3.4 DMS à base des semi-conducteurs IV

Les semi-conducteurs IV (Si, Ge) ont été les derniers à investir le champ d'étude des semi-conducteurs magnétiques dilués. La compatibilité avec la technologie à base silicium on en fait des candidats privilégiés pour leur abondance et coûts d'exploitation bas. Leur sous représentassions dans le monde des DMS tient probablement aux difficultés à y étudier la polarisation en spin des porteurs par des moyens optiques à cause des gaps indirects dusilicium et du germanium. De plus, l'utilisation des semi-conducteurs IV a généralement pour conséquence la formation de composés métalliques (siliciures, germaniures) [15].

III.3.5 Les DMS à base des chalcopyrites

A ce jour, uniquement des résultats pour les matériaux massifs ($Zn_{1-x}Mn_xGeP_2$ et $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$) ont été reportés ($T_c \sim 310K$). Parmi ces différentes familles de semi-conducteurs magnétiques, les chalcogénures ne semblent pas être pour le moment de bons candidats pour la réalisation de dispositifs en raison notamment de la difficulté d'élaborer ces matériaux et de leurs faibles températures de Curie. Les chalcopyrites présentent l'avantage d'avoir des températures de Curie supérieures à 300K mais ces composés sont difficilement incorporables dans les structures IV ou III-V. Cependant, ces chalcopyrites ont la particularité de posséder une phase ferromagnétique pour des composés de type *p* ou *n* [14].

III.4 Semi-conducteurs et impuretés magnétiques

III.4.1 Les métaux de transitions

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

III.4.2 Electron 3d

Les éléments de transitions présentent une couche **3d** incomplète, qui a pour conséquence l'existence de moments magnétiques localisés (Fig.III.4.2). Les électrons **3d** des ions magnétiques ne forment pas de bande séparée à cause de leur manque de recouvrement. Par contre, ils peuvent modifier les propriétés électroniques des bandes du fait de leur hybridation avec les états **p** de la bande de valence. La couche **3d** se sépare en niveau **3d↑** entièrement occupé et un niveau **3d↓** vide ou partiellement rempli, selon le type de l'ion de transition (Mn, Fe, Co...). Le champ cristallin scinde chacun des deux niveaux en un doublet **e_g** et un triplet **t_{2g}**. Il y a alors hybridation entre les états **t_{2g}** de l'ion magnétique et les états **p** de la bande de valence. Par contre, cette hybridation n'influence que très faiblement les niveaux **e_g**. La différence entre les métaux de transition apparaît dans la variation des énergies des états **e_g** et **t_{2g}**, cette variation résulte d'une occupation différente des niveaux **3d**.

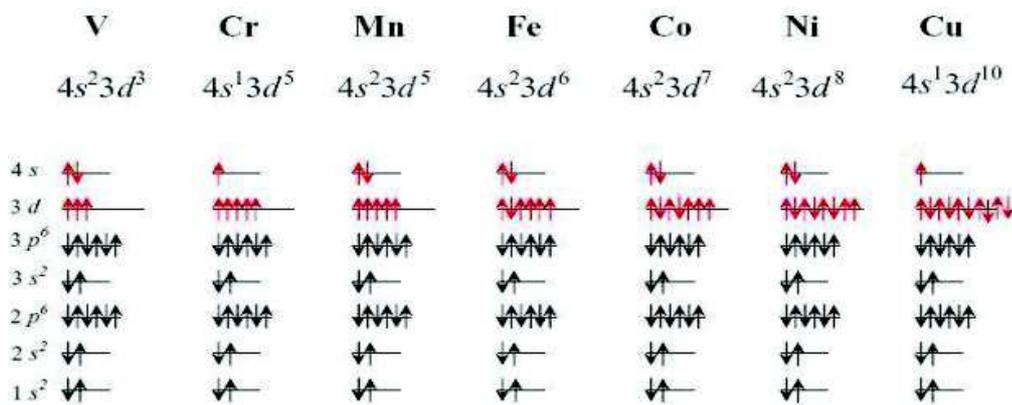
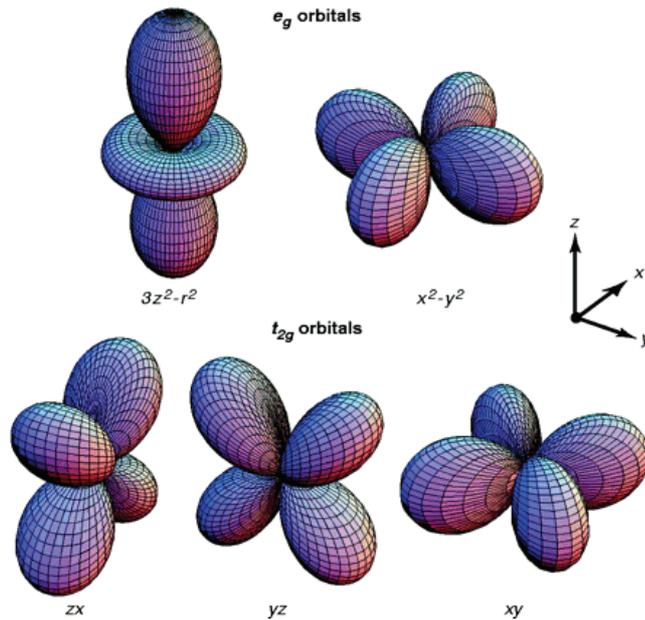


Figure. III.4: Configuration électronique des états 3d et 4s des métaux de transition [16].

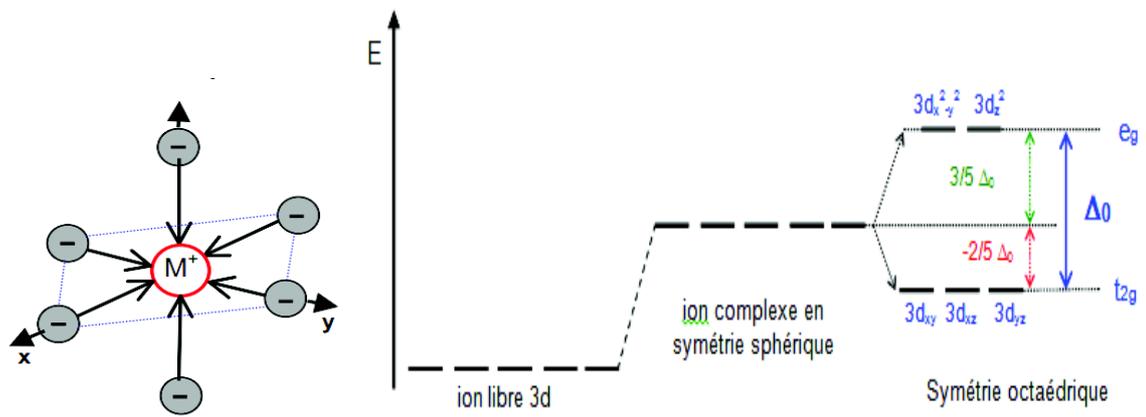
III.4.3. Le champ cristallin

Le champ cristallin est un champ électrique provenant des atomes voisins dans le cristal. Dans la théorie du champ cristallin, les orbitales voisines sont modélisées comme des charges ponctuelles négatives [17]. Il a été montré que le champ cristallin détruit la symétrie sphérique des ions de la série des métaux de transition. Cette levée de dégénérescence des orbitales **d** dépend de la forme et de la symétrie du complexe où se trouve l'ion (fig.III.4.3). Dans le cas d'une symétrie octaédrique, les orbitales situées le long des axes du référentiel cartésien (**dz²** et **dx²-y²**) sont plus fortement repoussées que les orbitales dont les lobes se trouvent entre les axes (**d_{xy}**, **d_{xz}** et **d_{yz}**). Il en résulte un dédoublement en deux groupes notés **e_g** et **t_{2g}**.

(a)



(b)



(c)

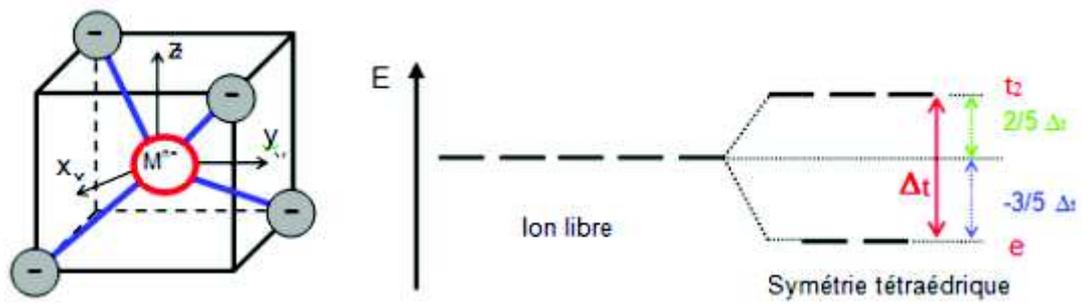


Figure. III.5: Influence du champ cristallin sur les niveaux d'énergie des orbitales d, (a) Disposition spatiale des cinq orbitales d, (b) champ octaédrique, (c) champ tétraédrique.

III.4.4. Semi-conducteurs à base de chrome

Le chrome est sans doute l'élément le plus utilisé après le Mn. Il a été incorporé dans les semi-conducteurs IV, II-VI et III-V. Parmi les semi-conducteurs IV, on peut se référer aux de Choi et al. [16]. Ils ont élaboré des monocristaux de germanium dopé au Cr (1%) et ont reporté des températures de Curie de l'ordre de 125K. Cependant la présence d'une phase secondaire ferromagnétique, dont la température de Curie est de l'ordre de 90K n'est pas à exclure. Parmi les semi-conducteurs II-VI, H. Saito et al. [18,19] ont reporté la présence d'une phase ferromagnétique dans le composé ZnTe. La température de Curie est de l'ordre de 15K (pour 3.5% de chrome) et ce composé a une densité de trous de 10^{15}cm^{-3} . Cette température de Curie reste faible mais est tout de même supérieure aux semi-conducteurs II-VI dopés au Mn où les T_c sont fréquemment inférieurs à 4K. Plus récemment, pour des concentrations de Cr élevées (20%), ils ont obtenu une phase ferromagnétique à température ambiante et ont montré qu'il existait une forte interaction entre les spins des porteurs localisés *d* et des porteurs délocalisés *sp* [20]. Le chrome a été aussi incorporé dans les semi-conducteurs III-V GaN, AlN et GaAs ; M. Yamada et al. [21] ont élaboré le composé (Ga, Cr)As avec des concentrations de chrome de 3% à 26%. La température de Curie de ces composés reste inférieure à la température ambiante. A. Dakhama et al. [22] ont reporté des températures de Curie de 10K, la densité de porteurs des couches minces étant de l'ordre 10^{20}cm^{-3} . Plusieurs groupes ont réussi à incorporer du chrome dans des nitrures(monocristaux [23] et couches minces [24]) et ont observé une phase ferromagnétique à température ambiante [25].

III.4.5 Semi-conducteurs à base de Fer

L'incorporation de fer dans des semi-conducteurs fait l'objet pour l'instant de peu de publications. On peut noter cependant les résultats concernant les semi-conducteurs SiC, GaN et ZnO. Theodoropoulou et al. [26] ont implanté des atomes de fer (5%) dans le semi-conducteur IV-IV SiC et ont mesuré une phase ferromagnétique jusqu'à 270K. Akinaga et al. [27] ont élaboré par épitaxie par jets moléculaires des couches de GaN dopées au fer. La Température de Curie de ces couches n'excédait pas 100K (pour une concentration de fer de 10^{19}cm^{-3}). Han et al. [28] ont reporté une température de Curie de l'ordre de 550K pour le semi-conducteur ZnO dopé au Fe et ont montré que l'introduction de cuivre comme dopant électrique (1%) augmentait considérablement le moment magnétique.

III.4.6 Semi-conducteurs à base de cobalt:

Le cobalt a été essentiellement intégré dans des oxydes dont notamment le ZnO et le TiO₂. Quelles que soient les méthodes d'élaboration (épitaxie par jets moléculaires, pulvérisation cathodique ou ablation laser), l'incorporation du cobalt, sans former d'agrégats métalliques, semble beaucoup plus délicate que pour les autres métaux. Cependant plusieurs groupes ont reporté la présence d'une phase homogène de ZnO dopé au cobalt avec des T_c supérieures à la température ambiante. Des températures de Curie supérieures à 300K ont été mesurées pour des couches de TiO₂ dopés au cobalt élaborées par ablation laser, par épitaxie par jets moléculaires (EJM) ou par des techniques combinatoires laser-EJM. L'origine du ferromagnétisme des composés ZnO ou TiO₂ dopés Co reste encore à éclaircir [29].

III.4.7 Semi-conducteurs à base de vanadium ou de nickel :

Ces métaux de transition ont été peu utilisés. On peut noter l'incorporation du nickel dans le semi-conducteur SiC où la température de Curie est de l'ordre de 50K [26] et dans le GaN où la T_c est de 185K [30]. Le ZnO dopé au vanadium, élaboré par ablation laser, possède une T_c supérieure à 350K [31].

III.4.8 Semi-conducteurs à base de manganèse

Le manganèse est le métal de transition le plus utilisé, il a été incorporé dans les semi-conducteurs IV, II-VI, III-V et dans les chalcopyrites. C'est un métal de transition de la colonne VIIB de la classification périodique possédant deux électrons de valence sur une orbitale 4s², ce qui lui permet de prendre la place d'un cation dans les semi-conducteurs magnétiques dilués. La différence importante entre le manganèse et les éléments de la colonne II est que l'orbitale 3d est à moitié pleine (3d⁵). Les cinq électrons de cette orbitale ont, de par la règle de Hund, des spins parallèles. Ils ne participent pas aux liaisons covalentes, mais confèrent au manganèse un spin 5/2. Parmi les semi-conducteurs IV, on peut noter les résultats obtenus pour le Ge dont les T_c sont de 285K pour des monocristaux [32] (115K pour des couches minces). Le SiC a une T_c de 250K [26]. Les semi-conducteurs III-V dopés au Mn ont été intensivement étudiés. Pour le moment les nitrures et les phosphures sont les plus prometteurs. Les températures de Curie pour le GaN sont bien au-dessus de 300K tand que pour le GaP, elles sont proches de 300K. Enfin les chalcopyrites ont aussi des T_c proches de 300K mais pour l'instant uniquement pour des monocristaux [30].

III.5. Les interactions magnétiques dans les DMS

On peut considérer les semi-conducteurs semi-magnétiques comme étant un ensemble de deux systèmes l'un comportant des électrons délocalisés (la bande de valence ou bande de conduction) et l'autre contenant les électrons localisés (impuretés magnétiques). Ce qui nous permet de distinguer deux types d'interactions :

Des interactions magnétiques d'une part, entre les porteurs délocalisés et les électrons des impuretés magnétiques (interaction *sp-d*) qui sont responsables, en particulier de l'effet Zeeman géant et d'autre part, des interactions entre les électrons des ions magnétiques (interaction *d-d*), qui couplent les moments localisés sur des sites différents et sont responsables des propriétés magnétiques des DMS.

III.5.1. Interactions entre ions magnétiques

III.5.1.1 Le double échange

Le modèle de double-échange a été introduit par Zener [33] en 1951, pour expliquer la forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique, et il a été observé par Jonker et van Santen [5] dans les manganites substitués $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ (où D est un cation alcalino-terreux divalent). Jonker et Van Santen ont trouvé que l'ion Mn^{3+} a un moment de $4\mu_B$ et l'ion Mn^{4+} à un moment de $3\mu_B$. Ils ont donc associé la forte conductivité électrique au transfert des électrons de l'ion Mn^{3+} à l'ion Mn^{4+} : Zener a considéré le ferromagnétisme et la conductivité électrique, comme la conséquence de l'interaction entre les électrons de conduction et les spins localisés des orbitales *d* des ions de manganèse. En utilisant les règles de Hund, Zener a considéré que l'état fondamental devrait être caractérisé par l'alignement parallèle des spins des électrons localisés. L'électron devrait donc se déplacer dans cet environnement de spins localisés parallèles, à fin de diminuer l'énergie du système. Zener a étudié le mécanisme d'interaction comme le transfert électronique entre les ions manganèse de l'état initial ψ_1 à l'état final ψ_2 , via l'ion d'oxygène. Il a appelé ce transfert le double-échange (Fig.I.8)

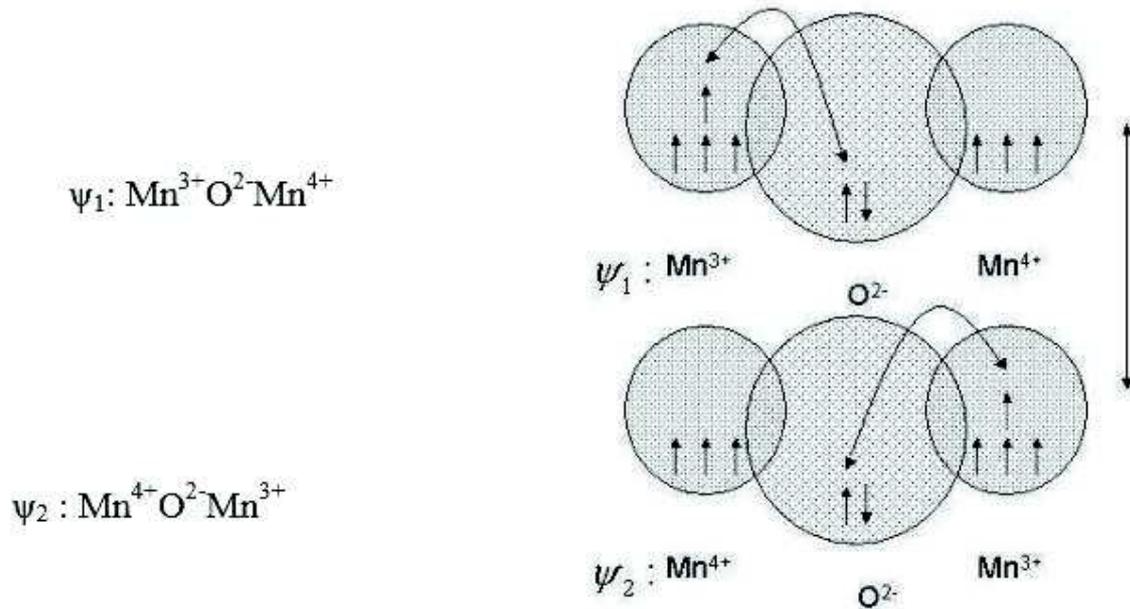


Figure. III.6 : Cas de deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{4+} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles.

III.5.1.2 Le super-échange

L'échange entre deux ions magnétiques se fait via un anion généralement de l'oxygène, entre les atomes plus proches voisins. L'interaction d'échange de l'Hamiltonien d'Heisenberg est déterminée par l'angle de la liaison métal-oxygène-métal ainsi que la configuration de l'électron d du matériau de transition (MT). Ces dépendances sont résumées dans les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson [26]. Goodenough et al. [11] ont formalisé l'interaction de super échange, ce qui a donné lieu aux règles de Goodenough-Kanamori. Un ion de la série des métaux de transition se trouvant dans un champ cristallin de symétrie quadratique subit une levée de dégénérescence des niveaux électroniques $3d$ en deux groupes séparés par l'énergie du champ cristallin Δ . Dans le cas d'une symétrie octaédrique, le triplet de plus basse énergie est appelé t_{2g} et le doublet de plus haute énergie e_g .

Dans le cas où les deux cations ont une orbitale e_g à moitié pleine pointant dans la direction de l'anion, le couplage est direct par les règles de Hund et donne de l'antiferromagnétisme fort (cas 1).

Dans le cas où les deux orbitales e_g sont vides (cas 2) donne également de l'antiferromagnétisme, mais faible. On peut imaginer que les électrons du cation ont une probabilité non nulle de se trouver sur l'orbitale vide e_g , et que cette probabilité est identique

pour les deux cations, ainsi, nous retrouvons le (cas 1), mais uniquement pendant un temps très bref, ce qui explique pourquoi l'interaction est faible.

L'angle entre deux cations est fixé à 180° et la description des orbitales 3d du cation et 2p de l'anion. Par contre, dans le cas 3, un des cations a une orbitale e_g à moitié pleine et l'autre vide. Dans ce cas, l'électron en question peut virtuellement passer d'un cation à l'autre à condition que les deux cations aient leurs spins parallèles. Ce passage virtuel donne naissance à l'interaction ferromagnétique faible [34].

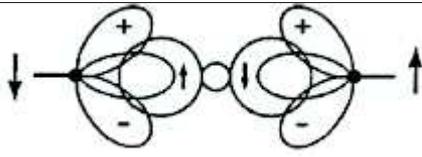
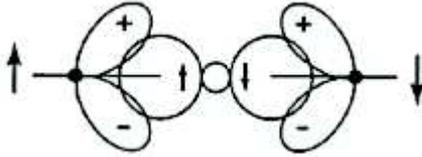
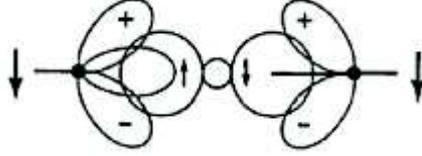
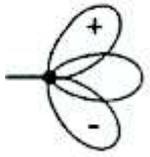
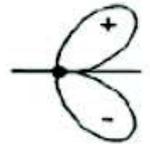
Cas	Configuration orbitale	Couplage par super échange
01		Couplage antiferromagnétique fort.
02		Couplage antiferromagnétique faible.
03		Couplage ferromagnétique faible.
cation	Description	
	Orbitales t_{2g} remplies et une orbitale e_g à demi remplie pointant dans la direction de l'anion.	
	Orbitales t_{2g} remplies et une orbitale e_g pointant dans la direction de l'anion.	
anion	Description	
	Orbitale $p\sigma$	

Figure. III.7 : Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants. L'angle entre deux cations est fixé à 180° [35].

III.5.2 Les interactions entre ions magnétiques et porteurs délocalisés

Les porteurs délocalisés dans un semi-conducteur peuvent se situer soit dans la bande de conduction du semi-conducteur intrinsèque (conduction de type n) soit dans sa bande de valence (conduction de type p). La bande de conduction est essentiellement formée à partir des fonctions d'onde des cations (Zn dans le cas de ZnO) et leur symétrie est proche de celle des électrons s. La bande de valence est essentiellement formée à partir des fonctions d'onde des anions (oxygène) et le haut de cette bande a ainsi une symétrie de caractère p.

Les ions magnétiques localisés sont des ions de la série des métaux de transition et les électrons "magnétiques" sont des électrons d. Les interactions s-d et p-d vont donc caractériser le semi-conducteur magnétique dilué.

L'Hamiltonien d'interaction peut s'écrire :

$$H_{ech} = \sum_{R_i} J(R_i - r) S_i \cdot s \quad (I.1)$$

Où S_i est le spin des ions magnétique s en position R_i et s le spin des porteurs délocalisés (en position r). J est l'intégrale d'échange entre les porteurs localisés et délocalisés. Dans l'hypothèse où les ions magnétiques sont répartis aléatoirement dans la matrice semi-conductrice, nous pouvons remplacer le spin S_i par sa moyenne $\langle S \rangle$. C'est l'approximation du champ moyen. Nous pouvons alors écrire l'hamiltonien d'échange entre les ions magnétiques et les porteurs délocalisés (de symétrie s ou p) comme :

$$H_{ech} = -x N_0 \alpha \langle S \rangle s \quad H_{ech} = -x N_0 \beta \langle S \rangle s \quad (I.2)$$

Porteurs dans la bande de conduction Porteurs dans la bande de valence

Où $x N_0$ est la concentration d'ion magnétique, $\langle S \rangle$ et s les moments magnétiques des ions et des porteurs délocalisés respectivement. Les constantes d'échange α (interaction s-d) et β (interaction p-d) peuvent être positives (interaction ferromagnétique) ou négatives (interactions antiferromagnétique). β est plus grande (en valeur absolue) que α .

II.5.2.1 Le couplage RKKY:

Le mécanisme RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya et Yoshida) a été introduit pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares. En effet, dans ces matériaux, l'orbitale atomique non complètement pleine qui porte le moment magnétique est une orbitale profonde, et ainsi le modèle de ferromagnétisme pour les métaux de transition ne peut s'appliquer. Dans le mécanisme RKKY, le ferromagnétisme est expliqué par un couplage d'échange entre les électrons de conduction et le moment localisé porté par les orbitales $4f$ des terres rares. Dans

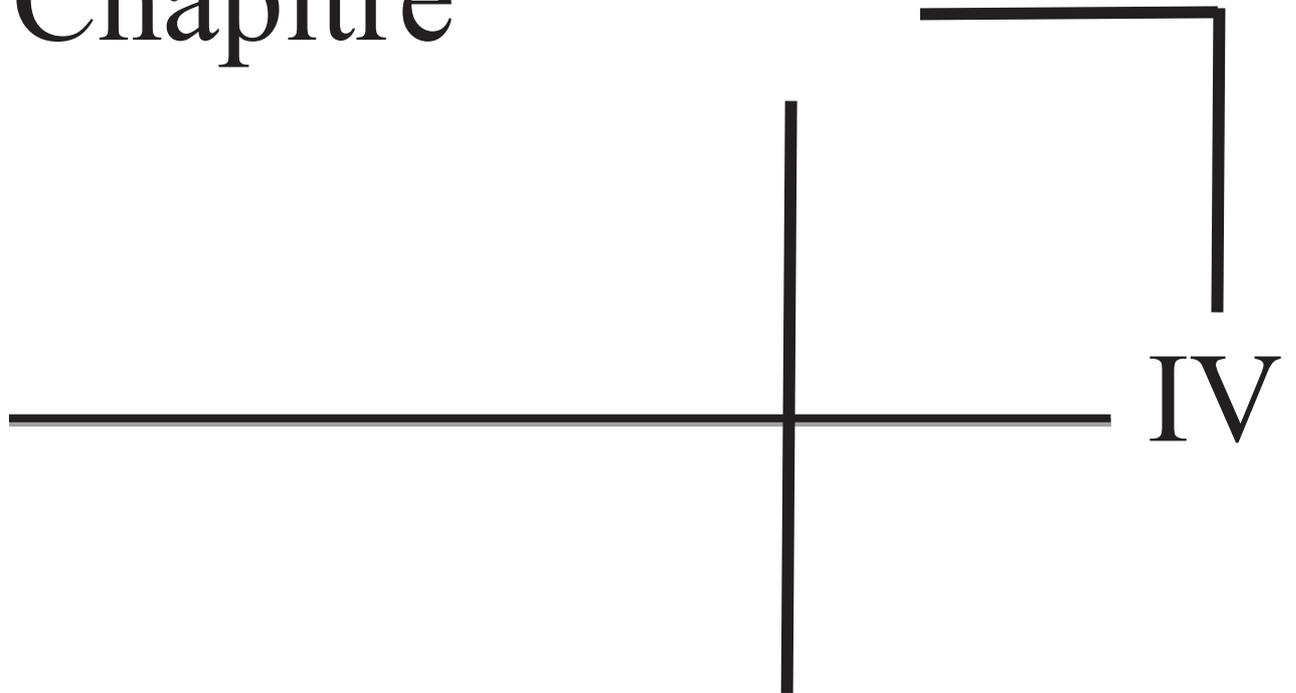
ce modèle le signe du couplage dépend de la distance entre deux ions magnétiques, alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique. Ce modèle a ensuite été appliqué pour expliquer le couplage ferromagnétique/antiferromagnétique entre deux couches minces d'un métal ferromagnétique séparées par une couche mince d'un métal non magnétique donnant lieu à un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches selon l'épaisseur de la couche non-magnétique. Dans le cas de semi-conducteurs magnétiques dilués, la distance entre deux ions magnétiques est plus courte que la distance moyenne entre deux spins délocalisés, dans ce cas, l'interaction RKKY est identique au double-échange dans le modèle de Zener. Cette interaction est à l'origine de la phase ferromagnétique des semi-conducteurs (III, Mn) V à forte concentration de trous.

Références bibliographiques

- [1] François Cardarelli, *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*, Springer Verlag, 2^eéd. (2008), 1340 p.
- [2] François Dagognet, *Tableaux et langages de la chimie : Essai sur la représentation*, Champ Vallon, (2002), 210 p
- [3] M. Holub, S. Chakrabarti, S. Fathpour, and P. Bhattacharya, *App. Phys. Lett.* 85, 6 (2004) 973.
- [4] Y. D. Park, A. T. Hanbicki, S. C. Erwin, C. S. Hellberg, J. M. Sullivan, J. E. Mattson, T. F. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos, and B. T. Jonker, 295 (2002), pp. 651_654.
- [5] J. M. D. Coey, M. Viret et S. vonMolnar .Mixe d- valence magnétique s. *Adv. in Phys.*, 48 :167, (1999). 1
- [6] Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura, *Phys. Rev. B*, 63 (2001), p. 195, 205.
- [7] Y-J. Zhao, T. Shishidou, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. Lett.*, 90, (2003) p. 047204.
- [8] T. Story, R.R. Galazk, and R.B.Frankel, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 777.
- [9] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science* (Washington, D. C.), 287: 10191022,2000.
- [10] David Plantier, *Etude par spectroscopie Raman des excitations de faibles énergies dans les semi-conducteurs soumis à des champs magnétiques intenses*. Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier-Grenoble 1, France (2003).
- [11] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, and L. L. Chang, *Phys. Rev. Lett.*, 68, p. 2664, (1992).
- [12] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.*, 69.
- [13] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y. M. D'aubigne and S. Tatarenko, *Phys. Rev.Lett.*, 79, p. 511, (1997).
- [14] S. Choi, S.C. Hong, S. Cho, Y. Kim, J. B. Ketterson, C.-U.Jung, K. Rhie, B.-J. Kim, and p. 363, (1996)
- [15] A. Fert, *La recherche* 67, (Décembre 2003)
- [16] H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata. Suzuki, and K. Ando, *J. Appl. Phys.*, 91, p. 8085, (2002).

- [17] F. Tuomisto, K. Saarinen, D. C. Look, G. C. Farlow, Phys. Rev. B 72, 85206 (2005)
- [18] H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, and K. Ando, Phys. Rev. Lett., 90, p. 207202, (2003).
- [19] M. Yamada, K. Ono, M. Mizuguchi, J. Okabayashi, M. Oshima, M. Yuri, H. J. Lin, H. Hsieh, C. T. Chen, and H. Akinaga, J. Appl. Phys., 91, p. 7908, (2002). "Growth of ferromagnetic semiconductor: (Ga,Cr)As".
- [20] A. Dakhama, B. LakshmiA, and D. Heiman, Phys. Rev.B, 67, p. 115204, (2003).
- [21] S. E. Park, H.-J. Lee, Y. C. Cho, S.-Y. Jeong, C. R. Cho, and S. Cho, Appl. Phys. Lett., 80, p. 4187, (2002).
- [22] S. Y. Wu, H. X. Liu, L. Gu, R. K. Singh, L. Budd, M. Van Schilfgaarde, M. R. McCartney, D. J. Smith, and N. Newman, Appl. Phys. Lett., 82, p. 3047, (2003).
- [23] S. G. Yang, A. B. Pakhomov, S. T. Hung, and C. Y. Wong, Appl. Phys. Lett., 81, p. 2418, (2002).
- [24] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, et al, Electrochemical and Solid-State Letters, 4, p. 119, (2001).
- [25] H. Akinga, S. Nemeth, J. DE Boeck, L. Nistor, et al. Appl. Phys. Lett., 77, p. 4377, (2000).
- [26] S.-J. Han, J. W. Song, C. H. Yang, S. H. Park, et al. Appl. Phys. Lett., 81, p. 4212, (2002).
- [27] K. Rode, A. Anane, R. Mattana, et al. J. Appl. Phys., 93, p. 7676, (2003).
- [28] S. J. Pearton, M. E. Overberg, G. Thaler, et al. J. Vac. Sci. Technol. A, 20, p. 721, (2002).
- [29] H. Saeki, H. Tabata, and T. Kawai, Solid State communications, 120, p. 439, (2001).
- [30] S. Cho, S. Choi, S. C. Hong, Y. Kim, J. B. Ketterson, B.J. Kim, Y. C. Kim, and J.H. Jung, Phys. Rev. B, 66, p. 033303, (2002).

Chapitre



La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

IV.1. Fondements théoriques

Les propriétés physiques d'un système solide, illustré par l'image des électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à N électrons requiert le calcul de la fonction d'onde correspondante : $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ (le spin est omis ici pour raison de simplicité). En principe, ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, $H\psi = E\psi$; mais en pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution de l'équation de Schrödinger avec un nombre important d'équations différentielles simultanées. En général, il n'est pas possible de résoudre cette équation et le recours à des approximations s'impose.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de la structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul de l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides. Nous avons utilisé dans ce chapitre pour les équations de la mécanique quantique les unités atomiques [1].

IV. 2 L'équation à plusieurs corps

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

$$H\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) = E_n\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) \quad (\text{IV.1})$$

Où H est l'hamiltonien du système, dans le régime stationnaire constitué par N électrons positionnés en $\{\vec{r}_i\}$, et M noyaux atomiques positionnés en $\{\vec{R}_j\}$; on peut mener cette équation à un problème aux valeurs propres ;

$$(\tilde{T}_e + \tilde{T}_N + \tilde{V}_{ee} + \tilde{V}_{Ne} + \tilde{V}_{NN})\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = E_n\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad (\text{IV.2})$$

Avec :

- $\tilde{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i$ L'opérateur de l'énergie cinétique totale des électrons.
- $\tilde{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{n=1}^M \frac{\Delta_n}{m_n}$ L'opérateur de l'énergie cinétique totale des noyaux.
- $\tilde{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ L'opérateur du potentiel d'interaction coulombienne.
- $\tilde{V}_{NN} = \sum_{N=1}^M \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|}$ L'opérateur du potentiel d'interaction noyaux-noyaux.
- $\tilde{V}_{Ne} = -\sum_{i=1}^N \sum_{N=1}^M \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|}$ L'opérateur du potentiel d'interaction noyaux-électrons.

III.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation imaginée faire a été élaborée conjointement par Born et Oppenheimer en 1927 [2]. Elle consiste à prendre en compte l'énorme différence de masse qui existe entre les noyaux et les électrons. On peut donc théoriquement, en première approximation, étudier séparément le mouvement des électrons et celui des noyaux, c'est-à-dire, résoudre deux équations de type Schrödinger : l'une pour la partie nucléaire et l'autre pour la partie électronique. C'est l'approximation, dite adiabatique, de Born-Oppenheimer. Dans cette approximation ; on recherche une solution de la fonction $\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\})$ sous la forme:

$$\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) = \phi_{R_N}(\{\vec{r}_i\}) \chi(\{\vec{R}_N\}) \quad (\text{II.3})$$

Où $\chi(\{\vec{R}_N\})$ est la fonction d'onde nucléaire, $\phi_{R_N}(\{\vec{r}_i\})$ est la fonction d'onde électronique correspondant aux positions \vec{R}_N des noyaux figés.

En écrivant l'hamiltonien H sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \quad (\text{III.4})$$

On fait apparaître un opérateur électronique H_{el} de la forme :

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (IV.5)$$

Si on remplace (II.3) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$H_{el} \phi_{R_N}(\vec{r}_i) = E_{el}(\{\vec{R}_N\}) \phi_{R_N}(\vec{r}_i) \quad (IV.6)$$

La fonction $\phi_{R_N}(\vec{r}_i)$ est une fonction propre de l'opérateur H_{el} avec la valeur propre $E_{el}(\{\vec{R}_N\})$, pour des positions $\{\vec{R}_N\}$ des noyaux figés.

Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des noyaux est régi par une équation de type de Schrödinger :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + E_{el}(\{\vec{R}_N\}) \right] \chi(\{\vec{R}_N\}) = E_{nucl} \chi(\{\vec{R}_N\}) \quad (IV.7)$$

Où $E_{el}(\{\vec{R}_N\})$ est l'énergie électronique évaluée par l'équation (II.6), et E_{nucl} l'énergie des noyaux.

L'approximation de Born-Oppenheimer découple ainsi le mouvement des électrons et des noyaux. Dans cette approximation les noyaux sont considérés comme gelés; leur mouvement n'est pas pris en compte. Il reste donc à résoudre l'hamiltonien électronique $H_{el}(\{\vec{R}_N\})$, où les $\{\vec{R}_N\}$ sont des paramètres fixés pendant les calculs. C'est encore un problème à N_e particules (électrons) insoluble directement par résolution de l'équation de Schrödinger dès que l'on dépasse quelques électrons. Pour cela des approximations supplémentaires on était mis en point.

IV.2.3 Approximation de Hartree

La résolution de l'équation (IV.6) est impossible du fait d'un grand nombre de particules mis en jeu. Le traitement consiste à réduire le problème de N_e corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique $\phi(\vec{r}_i)$ comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule $\phi_i(\vec{r}_i)$

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (IV.8)$$

Cette approximation, prend on considération que les électrons sont indépendants, chacun entre eux mouvant dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux.

L'équation de Schrödinger à une particule, appelée équation de Hartree [3], s'écrit sous la forme:

$$h_i \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.9})$$

Où l'hamiltonien h_i à un électron s'écrit

$$h_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \quad (\text{IV.10})$$

Où :

$V_{ext}(\vec{r})$ représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système, et

$$V_i(\vec{r}) = \int d^3 \vec{r}' \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{IV.11})$$

est le potentiel de Hartree pour le i^{eme} électron qui remplace l'interaction coulombienne électrons-électrons avec tous les autres électrons.

La densité d'électrons $\rho_i(\vec{r})$ dans l'équation (IV.11) est donnée par

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{IV.12})$$

Où la somme est faite sur les N_e états mono électronique occupés.

En substituant les équations (IV.10), (IV.11) et (IV.12) dans (IV.9) ; on trouve les équations de Hartree pour un système mono électroniques :

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int d^3 \vec{r}' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{IV.13})$$

Le potentiel de Hartree $V_i(\vec{r})$, donné par l'équation (IV.11), qui détermine les fonctions d'ondes mono électroniques $\varphi_i(\vec{r})$ est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'ondes selon l'équation de (IV.12). C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée *approximation du champ self consistant*.

Mais, trouver une solution auto-cohérente avec la formulation de Hartree est une tâche très ardue, surtout si le nombre d'électrons N_e mis en jeu est très grand. Très souvent la densité mono électronique $\rho_i(\vec{r})$ est supposé égale à la densité électronique totale $\rho(\vec{r})$, i.e

$$\rho_i(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{IV.14})$$

Ainsi, le potentiel subit par chaque électron est le même, mais on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui est incorrect surtout pour des systèmes localisés tels que les atomes.

IV.2.4 Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock [4] a montré que les solutions de l'Hamiltonien de Hartree [3] violent le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. L'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_{i+1}, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = -\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{i+1}, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (\text{IV.15})$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas ; car l'électron i occupe précisément l'état i .

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un « *déterminant de Slater* »

$$\phi(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \varphi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{N_e}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_{N_e}(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{IV.16})$$

Où $\vec{\sigma}$ représente le spin.

La fonction ϕ donnée par l'équation (III.16) conduit aux équations de Hartree-Fock Pour un système à une particule :

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int d^3 \vec{r}' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d^3 \vec{r}' \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{IV.17})$$

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons.

Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree, qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon Wigner [5].

IV.2.5 Approximation de Hartree-Fock-Slater

Slater [6] approxime le terme d'échange en supposant qu'il possède un caractère local contrairement à l'approximation Hartree-Fock. Ce potentiel d'échange s'écrit sous la forme :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{IV.18})$$

Où α est un paramètre sans dimension et $\rho(\vec{r})$ la densité de charge. Dans ses calculs, Slater pose $\alpha=1$, ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction. Cette méthode X_α de Slater soulève deux points essentiels : premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à l'AHF (due au fait qu'il est local), deuxièmement, il donne une forme simple du terme d'échange-corrélation. Toutefois le choix de ce potentiel pratiquement intuitif conduit à des résultats pas toujours satisfaisants.

De nos jours, l'une des plus importantes approximations dans le cadre du schéma mono électronique est l'*approximation de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)* qui présente la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un corps dans un champ effectif.

IV.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

IV.3.1 Etat fondamental

La DFT est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [4] suivants:

1. La densité électronique $\rho_0(\vec{r})$, associée au niveau fondamental d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$, détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel. De ce fait, toutes les propriétés du système et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental sont déterminées à partir de $\rho_0(\vec{r})$. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (IV.19)$$

Où $\int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}$ représente l'interaction noyaux-électrons, $F[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$ indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$; elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie :

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (IV.20)$$

Où $T[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree $E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]$ (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

Cette fonctionnelle n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ne sont pas connues exactement.

2. Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$\left[\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{IV.21})$$

La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est universelles pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné.

Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\vec{r})]$.

IV.3.2 Les équations de Kohn-Sham

En 1965, Walter Kohn et Lu Sham [7] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental $\rho(\vec{r})$. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de *Kohn-Sham (K.S)* V_{eff} .

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int d^3\vec{r} V_{ext} \rho(\vec{r}) + \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{IV.22})$$

Où les quatre termes du nombre de droite de l'équation (IV.22) signifient respectivement : l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons non-interagissant, l'énergie d'interaction avec le potentiel extérieur, l'énergie de répulsion électrostatique électrons – électrons, et le terme lié à l'échange (qui provient de la nécessité pour un système contenant des fermions d'avoir des fonctions d'ondes antisymétriques vis-à-vis de l'échange de n'importe quelle paire de fermions de même nature), la corrélation (i.e. le fait que statistiquement des électrons d'énergie quasi dégénérée puissent s'échanger et que dynamiquement les électrons peuvent « s'éviter » pour minimiser leur énergie).

Dans ce cas Kohn et Sham proposent de résoudre le système d'équations auto-cohérentes suivant qui permet de trouver la densité $\rho(\vec{r})$ qui minimise l'énergie du système

$$\begin{cases} H_{KS}\varphi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i^{KS} \varphi_i(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} f_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad (IV.23)$$

ε_i^{KS} et $\varphi_i(\vec{r})$ étant respectivement les valeurs propres et les fonctions d'ondes propres mono électroniques (dites de Kohn-Sham) à partir desquelles on détermine la densité électronique $\rho(\vec{r})$, V_{eff} est le potentiel efficace dans le quel se déplacent les particules.

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (IV.24)$$

Où l'on a posé

$$V_H(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad \text{et} \quad V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\rho(\vec{r})} \quad (IV.25)$$

En remplaçant dans l'équation (II.22), l'énergie cinétique et la densité électronique par celles trouvées en résolvant le système (II.23), on trouve l'énergie totale de l'état fondamental du système :

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i - \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int d^3\vec{r} V_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{xc}[\rho] \quad (IV.26)$$

On note que les transformations de Kohn-Sham sont des transformations exactes. Le problème de N_e électrons en interaction est remplacé par un problème de N_e électrons indépendants interagissant avec la densité électronique totale, ce qui simplifie considérablement les calculs.

Dans la formulation de Kohn-Sham, tous les termes de l'énergie, et leur potentiel associé, peuvent être évalués, sauf celui d'échange-corrélation, qui est source de problèmes.

IV. 3. 3 Traitement de terme d'échange et corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitaire de **Kohn-Sham** demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $E_{xc}[\rho]$ et finalement à une énergie

d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations

IV.3.4. Les approximations utilisées en DFT

IV.3.4.1. l'approximation de la densité locale LDA

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation) [8], il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électron uniforme. En d'autres termes, cette approche consiste à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- 1- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r} ;
- 2- La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

La fonctionnelle d'échange-corrélation LDA suppose que la partie d'échange corrélation de l'énergie totale de l'état fondamentale du système électronique peut être écrite selon l'expression :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3 \vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$$

(IV.27)

Où $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène de densité $\rho(\vec{r})$. D'autres paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Wigner [9], Vosko-Wilk-Nussair [10], Perdew-Zunger [11], à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC, *Variational Quantum Monte - Carlo*) de Ceperley et Alder [12] sur le gaz d'électrons.

Les approximations de ce potentiel d'échange-corrélation sont cependant nettement meilleures si on fait usage des densités de spin, ce qui est la manière la plus aisée de tenir compte des règles de Hund on obtient alors l'Approximation de la densité local de spin (LSDA, *Local Spin Density Approximation*) et la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3 \vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \quad (IV.28)$$

$$\text{Avec:} \quad \rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} \quad (\text{IV.29})$$

Où ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin $up(\uparrow)$ et $down(\downarrow)$.

La plupart des paramétrisations de ces fonctionnelles *LSDA* ont été obtenues en calculant exactement l'énergie d'un gaz d'électrons infini pour différentes densités électroniques données [12, 13, 14]. Les formes analytiques de $\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$ ne font pas appel à des paramètres externes empiriques dans la procédure de paramétrisation.

IV.3.4.2. L'approximation du gradient généralisé GGA

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (*Generalized gradient approximation*), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ mais également de son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$. (C'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

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

De la forme générale :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) dv \quad (\text{IV.31})$$

Plusieurs formes de la GGA existent, et peuvent être divisées en deux groupes : ceux qui sont construits à partir de contraintes physiques et contiennent un seul paramètre ajustable qui a été optimisé (ex. la forme PBE la plus utilisée [15]) et ceux qui utilisent des paramètres ajustés à des données expérimentales (ex. les fonctionnelle BLYP [16,17]).

Il faut cependant noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

IV.4. Le cycle auto-cohérent de la DFT

Ce processus commence par une superposition de densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale $\rho_{int}(\vec{r})$, cette densité est utilisée par la suite pour calculer le potentiel $V(\vec{r})$ qui est utilisé dans la résolution des équations de Kohn et Sham d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. Après cette étape, une nouvelle densité de sortie est créée et testée suivant certaines conditions de convergence. Si cette densité obéit à ces conditions, on s'arrête, sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation (II.37) et le processus se répète jusqu'à la convergence.

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

On peut présenter ce cycle par le schéma ci-après:

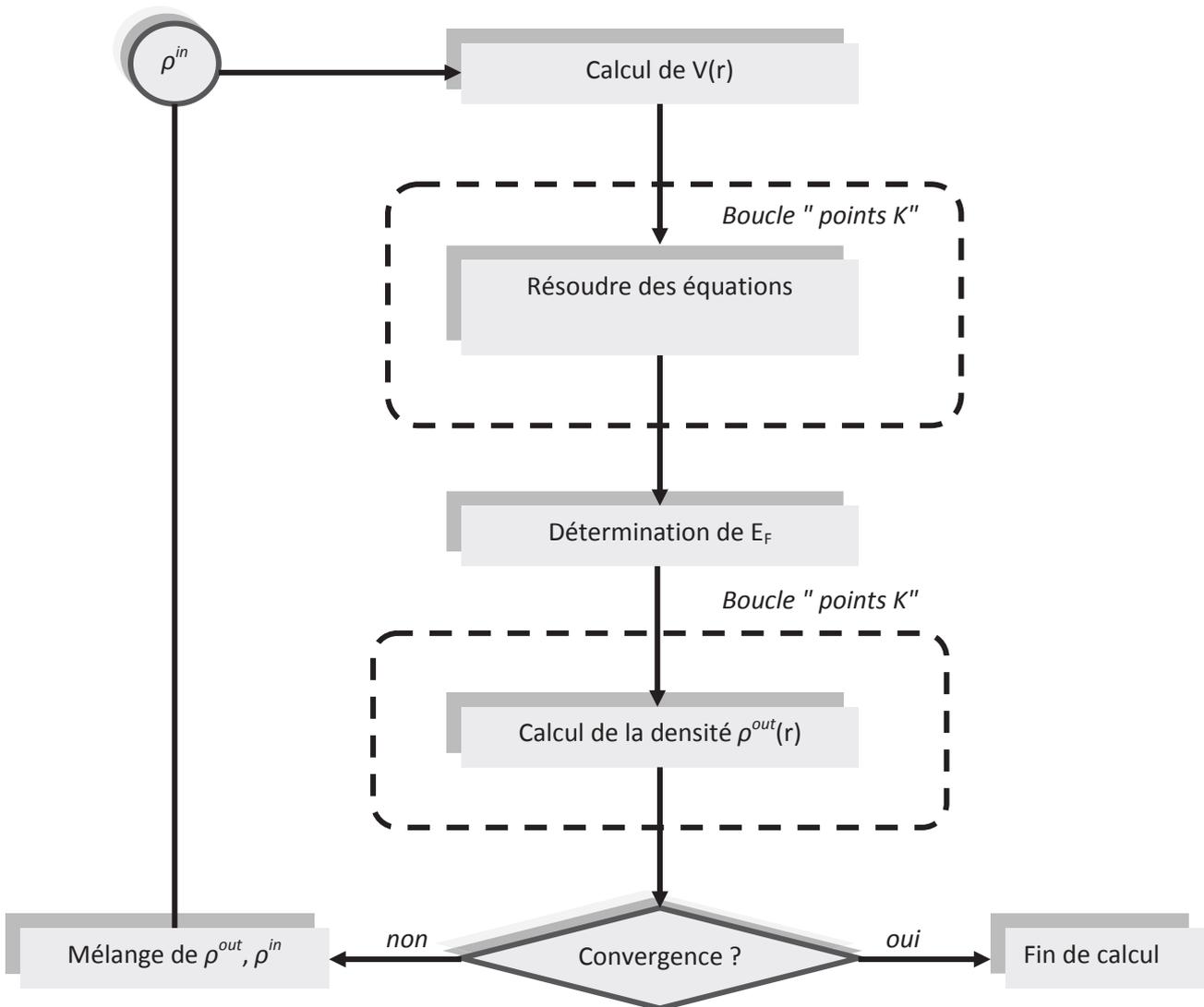


Figure IV.1: Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique

IV.5 Les méthodes du premier principe

Dans le but de prédire les propriétés électroniques des matériaux, diverses méthodes ont été employées en allant des méthodes classiques aux approches de la mécanique quantique. Ainsi plusieurs méthodes de calcul ont vu le jour, à savoir : Les méthodes empiriques, Les méthodes semi-empiriques et les méthodes de premier principe ou ab-initio. Ces dernières demandent beaucoup de temps de calcul, mais leurs avantages c'est qu'ils ne nécessitent aucune donnée expérimentale dans les calculs.

En vue de d'écrire correctement les fonctions d'ondes de l'électron du système étudié, il est nécessaire de choisir un ensemble approprié de fonctions de base simples avec lesquelles on peut écrire un développement de série de fonctions d'ondes électroniques. Il ya plusieurs approches concernant le choix de base des fonctions d'ondes, en allant de la méthode LMTO (Linear Muffin-tin Type Orbital), PW/PP (Plane Waves / Pseudo Potential) et la méthode FP-LAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Waves). Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la représentation du potentiel et des orbitales mono électroniques de *Kohn Sham*.

IV.5.1 La Méthode LAPW

Dans cette méthode, on représente le potentiel dans la forme appelée *Muffin-Tin* (MT). En 1937, *Slater* [18] a considéré le cristal comme un ensemble de régions atomiques séparées par des espaces vides (régions interstitielles). (figure 2.1). La fonction d'onde des électrons est utilisée suivant différentes bases dans ces deux régions : la fonction d'onde des électrons change rapidement si elle est proche des noyaux atomique. Une fonction radiale est utilisée comme solution de l'équation radiale de *Schrödinger* à l'intérieur de la sphère, tandis que dans la région interstitielle les électrons sont quasi libres, et la fonction d'onde électronique peut être représentée par des ondes planes. Les fonctions de base auront la forme suivante

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{r}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \text{pour } r > R_{\alpha} & (i.e. \vec{r} \in II) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha} u_l^{\alpha}(r, E) Y_{lm}(\hat{r}) & \text{pour } r < R_{\alpha} & (i.e. \vec{r} \in I) \end{cases} \quad (IV.33)$$

Où Ω , $u_l^{\alpha}(r, E)$, $Y_{lm}(\hat{r})$, A_{lm}^{α} , et R_{α} représentent respectivement le volume de la cellule unitaire de simulation, la fonction radiale, l'harmonique sphérique, les coefficients du développement en harmoniques sphériques et le rayon de la sphère « Muffin-Tin ». La base APW est une base dépendante de \vec{k} , comme l'est la base d'ondes planes.

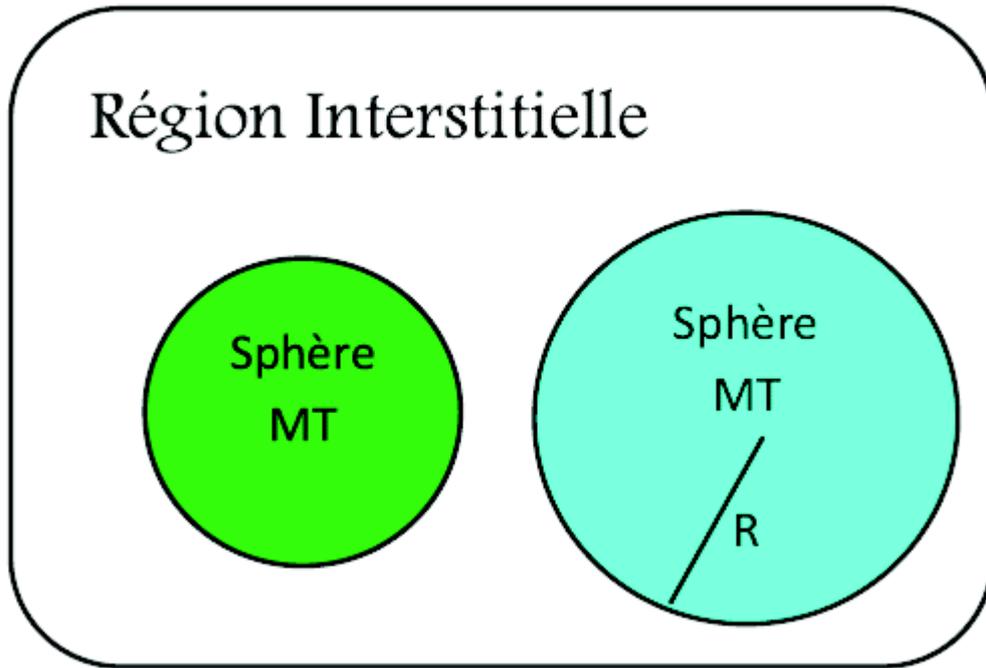


Figure IV.2 : Partition de l'espace selon la méthode APW

U_l est la solution régulière de l'équation :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (\text{IV.34})$$

Cette équation définit la fonction radiale orthogonale à n'importe quel état propre du même Hamiltonien et qui disparaîtra à la frontière des sphères [19]. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (\text{IV.35})$$

Dans laquelle u_1 et u_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en remarquant que :

- (i) les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant ;
- (ii) les fonctions radiales sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique lorsque E_l est égale à une valeur propre.

De manière à assurer la continuité de la fonction $\phi_{\vec{k}}^{\alpha}(\vec{r}, E)$, une condition de contrainte doit être appliquée. Elle correspond à exprimer les coefficients A_{lm}^{α} en fonction des $C_{\vec{K}}$ à partir du développement en harmoniques sphériques des ondes planes. Cette procédure conduit à la condition :

$$A_{lm}^{\alpha} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l^{\alpha}(R_{\alpha})} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{K}} j_l(\vec{k} + \vec{K} | R_{\alpha}) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}) \quad (\text{IV.5})$$

De ce fait, les coefficients A_{lm}^{α} sont complètement déterminés par les coefficients $C_{\vec{K}}$ et les paramètres E_l qui constituent les coefficients vibrationnels dans cette méthode.

Les fonctions individuelles, étiquetées par \vec{K} , deviennent ainsi des ondes planes ajustées à des fonctions radiales dans les sphères « Muffin-Tin » et correspondent de ce fait à des ondes planes augmentées (*Augmented Plane Waves*).

Dans cette méthode les fonctions APWs constituent des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères mais uniquement pour l'énergie E_l . Il leur manque ainsi une certaine flexibilité pour rendre compte des modifications de la fonction d'onde lorsque la bande d'énergie dévie de cette valeur de référence. En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'énergie d'indice \vec{K} . Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point k donné) 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.

IV.3.2. Principe de la méthode LAPW

La méthode LAPW fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette procédure reprend la partition de l'espace en deux zones. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à la méthode APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques, $u_l(r)Y_{lm}(\hat{r})$, et de leurs dérivées, $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(\hat{r})$, par rapport à l'énergie.

Les fonctions $u_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(\hat{r})$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = r \dot{u}_l(r) \quad (\text{IV.6})$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales u_l et \dot{u}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW :

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}} & r > R_{\alpha} \quad \left(i.e. \vec{r} \in II \right) \\ \sum [A_{lm}^{\alpha} u_l(r) + B_{lm}^{\alpha} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \quad \left(i.e. \vec{r} \in I \right) \end{cases} \quad (\text{IV.7})$$

Où B_{lm}^{α} sont les coefficients correspondant à la fonction \dot{u}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm}^{α} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire de u_l et \dot{u}_l reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Les potentiels non sphériques à l'intérieur de la sphère « Muffin –Tin » peuvent désormais être traités sans difficulté.

La précision d'une base d'onde plane est déterminée par K_{\max} . Il n'est pas incorrect d'utiliser ce même critère pour les méthode APW et LAPW mais il est plus précis, dans le cadre de ces formalismes, de considérer le produit $R_{\alpha}^{\min} \cdot K_{\max}$ dans lequel R_{α}^{\min} représente le plus petit rayon de MT.

La méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états de semi-cœur, intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie E_l peut s'avérer insuffisant. Dans ce cas de figure, la méthode LAPW+LO, établie par Singh [31] offre un meilleur traitement du problème comparativement à une résolution à partir de la méthode LAPW.

IV.3.3. La méthode LAPW+LO

Une première façon de remédier à cette déficience de la méthode LAPW consiste à utiliser deux fenêtres d'énergie et à résoudre séparément les équations séculaires associées. Cependant, il existe, pour cette méthodologie, un risque de rencontrer des problèmes d'orthogonalité entre les fonctions propres des deux fenêtres.

Une seconde méthode, plus intéressante, appelée LAPW+LO [31], correspond à l'utilisation d'une troisième catégorie de fonctions de base. Ces fonctions sont des orbitales locales notées « LO » :

$$\phi_{\alpha',LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \left(i.e. \vec{r} \in II \right) \\ (A_{lm}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha',LO} \dot{u}_l^{\alpha'}(r, E_l) + C_{lm}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r, E_{LO})) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_{\alpha} \left(i.e. \vec{r} \in I \right) \end{cases} \quad (IV.8)$$

Cette méthodologie permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Une orbitale locale est définie pour un l et un m données et également pour un atome α' donné. Le « » indique que tous les atomes dans la cellule unitaire sont considérés et non plus uniquement les atomes inéquivalents. Au-delà du traitement des états de semi-cœur, ces orbitales locales « LO » peuvent être également utilisées 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 originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

IV.3.4. La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes deux caractérisées par une limitation importante. Sjostedt, Nordstrom et Singh [32] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire 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) mais qui ne requiert malgré tout 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 maintenant $u_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs

propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment 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 vibrationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base «APW+ lo» est donc définie par l'association des fonctions suivantes :

(i) des fonctions APWs pour un jeu d'énergies fixées, E_l^α :

$$\phi_{\vec{k}}^{\alpha}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_\alpha & \left(\begin{array}{l} i.e. \vec{r} \in II \end{array} \right) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^\alpha u_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha & \left(\begin{array}{l} i.e. \vec{r} \in I \end{array} \right) \end{cases} \quad (IV.9)$$

(ii) Des orbitales locales :

$$\phi_{\alpha',lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha & \left(\begin{array}{l} i.e. \vec{r} \in II \end{array} \right) \\ (A_{lm}^{\alpha',lo} u_l^{\alpha'}(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha',lo} \dot{u}_l^{\alpha'}(r, E_l)) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha & \left(\begin{array}{l} i.e. \vec{r} \in I \end{array} \right) \end{cases} \quad (IV.10)$$

Les orbitales locales ne sont plus notées « LO » comme dans le cadre de la méthode LAPW+LO mais « lo » de manière à les différencier. Les orbitales locales « lo » sont relativement similaires aux orbitales « LO » mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que les coefficients A_{lm} et B_{lm} ne dépendent plus de \vec{k} et sont désormais déterminés par la condition que ces orbitales « lo » sont nulles en limite de sphère et normalisées. Ainsi, les orbitales APW et les orbitales « lo » sont toutes deux continues en limite de sphère tandis que leurs dérivées premières sont discontinues.

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit $R_\alpha^{\min} \cdot K_{\max}$ d'une valeur environ égale à un. Cela correspond à une diminution de la taille de base d'environ 50% qui permet d'abaisser le temps de calcul d'un ordre de grandeur comparativement à la méthode LAPW+LO.

IV.4. Le code WIEN 2K

Une application réussite de la méthode FP-APW+lo est le code WIEN 2K, un code développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [4]. WIEN 2K consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le SHELL SCRIPT.

IV.2.1. Définition des programmes

L'usage des différents programmes est utilisé dans la figure (II-2).

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

LSTART : C'est une version modifiée du code LSDA de Desclaux. Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

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 Brouillon.

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 : Ce programme utilise la densité d'électron pour calculer le potentiel

$$V_{coul} = V_{Ne} + V_{ee}, V_{xc} \text{ et } V_{total} = V_{coul} + V_{xc}.$$

LAPW1 : Dans ce programme, la matrice H de l'hamiltonien de Kohn et Sham et la matrice de chevauchement S sont construits, les valeurs propres et les vecteurs propres sont aussi obtenus (dans des fenêtres prédéfinies).

LAPW2 : Ce programme Calcule les valeurs et les vecteurs propres (solution de l'équation de Kohn et Sham) trouvées par LAPW1, et les utilisent pour calculer l'énergie de Fermi et le

développement de la densité du spin. Ceci est fait pour chaque état occupé et à chaque point k dans la zone de Brillouin. A partir de ces développements, les charges correspondantes (partielles) sont obtenues par intégration.

LCORE : Il est utilisé dans la résolution des états du cœur de la partie sphérique du potentiel total.

MIXER : Dans ce programme, les densités d'électron (d'entrée et sortie) sont combinées et mixées.

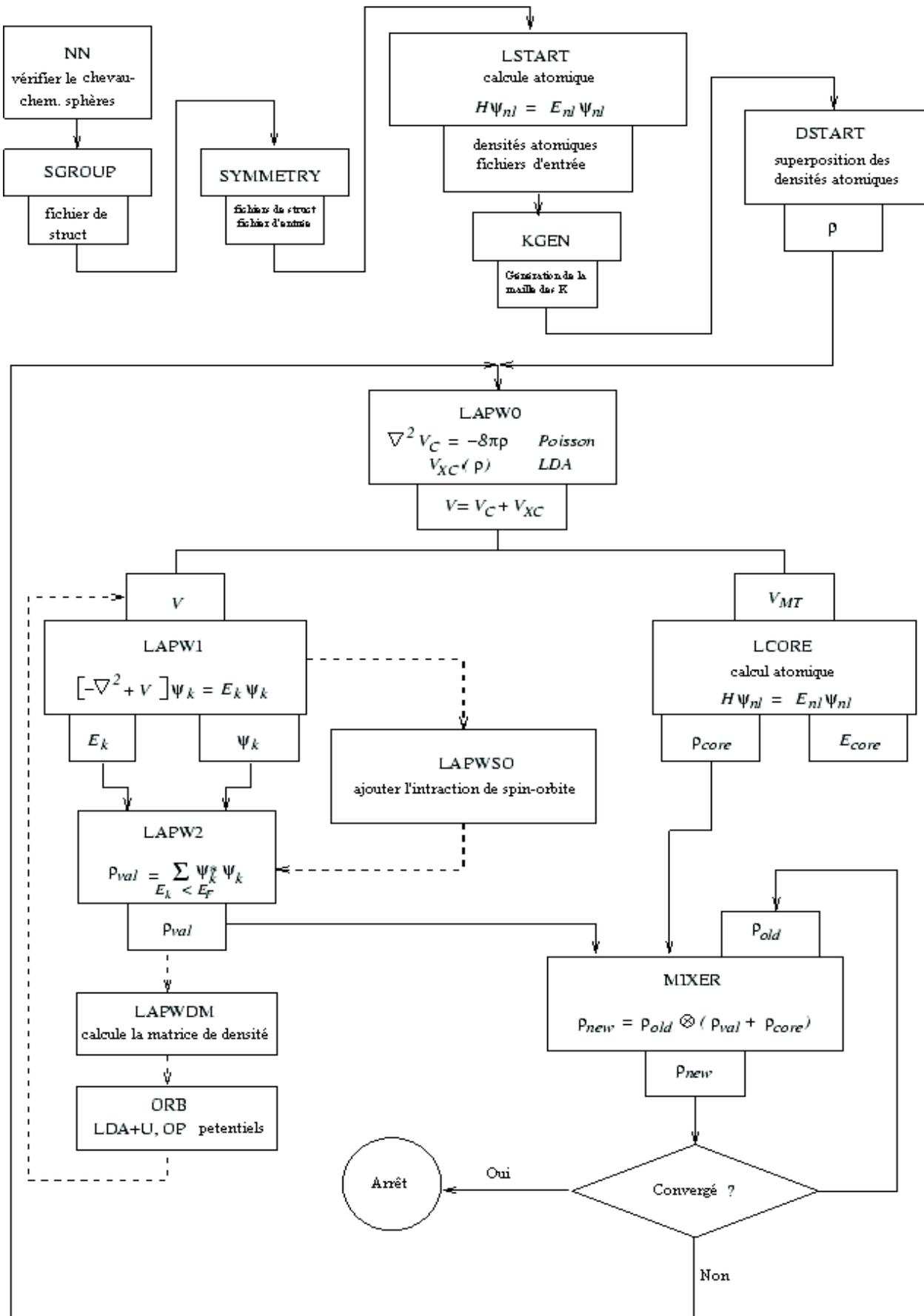
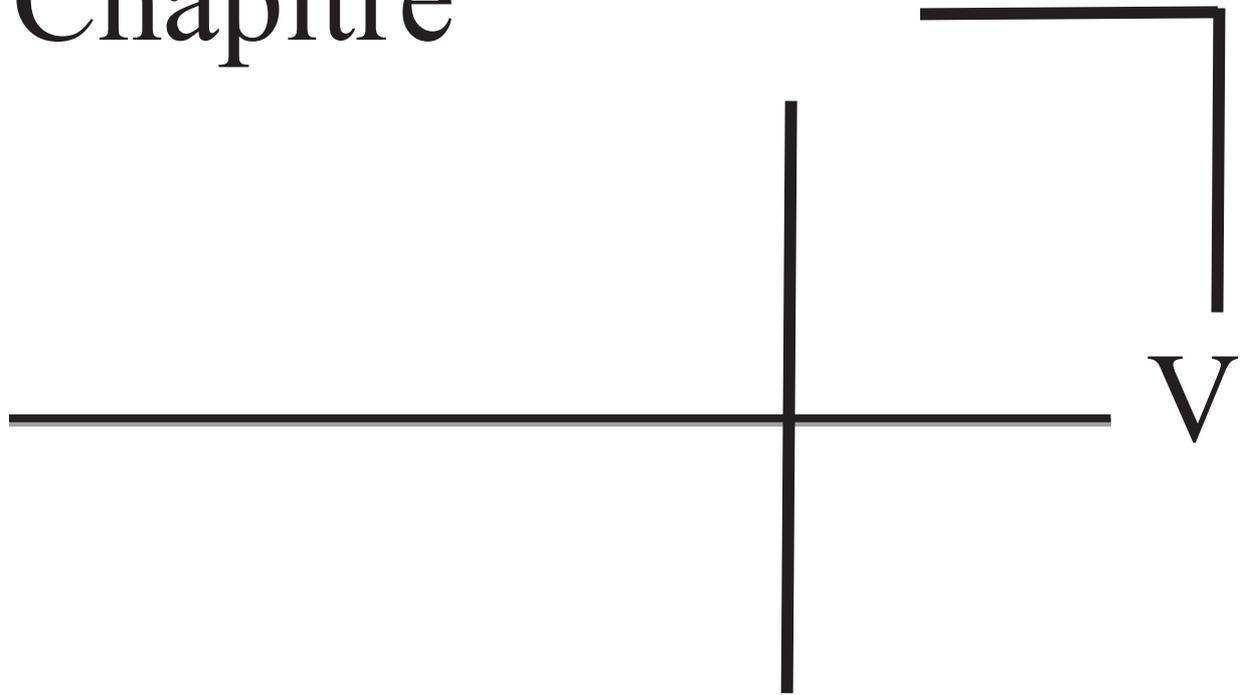


Figure II.3 : Organigramme du code WIEN 2k [4].

Références bibliographiques

- [1] Virginie Trinite, Étude théorique des phases du titane de l'École Polytechnique Spécialité: Physique – Sciences des Matériaux
- [2] D. Born and J. Oppenheimer, *J.R. Ann.Phys. Rev.* **84**, (1927) 457.
- [3] D.R. Hartree. *Proc. Cambridge. Philos. Soc.*, **24**, (1928) 328.
- [4] V.A. Fock, *Z. Phys.*, **15**(1930) 126.
- [5] E.P. Wigner. *Trans. Faraday Soc.*, **34**, (1938) 678.
- [6] J.C. Slater. *Phys. Rev.* **81**, (1951) 385.
- [7] W. Kohn and L.J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, (1965) 1133.
- [8] E.P. Wigner. *Trans. Faraday Soc.*, **34**, (1938) 678.
- [9] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair. *Can. J. Phys.* **58**, (1980) 1200.
- [10] J.P. Perdew and A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, (1981) 5048.
- [11] D.M. Ceperley and B.J. Alder. *Phys. Rev. Lett.* **45**, (1980) 566.
- [12] U. von Barth and L. Hedin. *J. Phys. C* **5**, (1976) 1629.
- [13] O. Gunnarson and B.I. Lundqvist. *Phys. Rev. B* **13**, (1976) 4274.
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang. *Phys. Rev. B* **45**, (1993) 13244.
- [15] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, (1996) 3865.
- [16] A. D. Becke. *J. Chem. Phys* **98**, (1993) 5648.
- [17] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. *Phys. Rev. B* **37**, (1988) 785.
- [18] J.C. Slater. *Phys. Rev.* **51**, (1937) 151.
- [19] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr. *Phys. Rev. B* **37**, (1988) 785.

Chapitre



Résultats et Discussion

V.1. Introduction

Les semi-conducteurs ternaires de type chalcopyrite ont une importance considérable en raison de leurs applications potentielles dans les différents secteurs tels que : diodes luminescentes, systèmes optiques non-linéaires, dispositifs photovoltaïques et cellules solaires [1-9].

Généralement, un alliage ternaire ABX_2 composé de mélange entre deux structures Zinc-Blende (ZB), introduit un changement du groupe de symétrie de la ZB (F-43m) vers le groupe symétrie (I-42d) caractérisant ainsi une structure quadratique chalcopyrite pour ces types de cristaux, le paramètre de maille « c » devrait être le double du paramètre « a », or les chalcopyrites présentent, de par l'alternance des cations, des modifications structurales qui sont : le déplacement anionique et la compression quadratique c/a. De plus, et en raison des différences des rayons entre les deux cations, le réseau est distordu avec une hauteur de cellule unie légèrement inférieure au double de la base. Le cristal entier se trouve comprimé le long de l'axe cristallographique « c ». Cette compression quadratique est caractérisée par τ , tel que [10]

$$\mu = \frac{1}{4} - \frac{d_{AX}^2 - d_{BX}^2}{a^2} \quad (V.1)$$

$$\tau = 2 - \frac{c}{a} \leq 0 \quad (V.2)$$

Pour une chalcopyrite idéale, c'est à dire $c = 2a$, on a $\tau = 0$ et $\mu = 1/4$. L'écart par rapport à l'idéalité est dû à la différence de la longueur de la liaison atomique A-X et la B-X, ce qui revient à dire qu'il existe une différence entre les polyèdres AX_4 et BX_4 . Les deux atomes A et B sont coordonnés par un tétraèdre d'atomes X. Les deux distances les plus importantes d_{AX} et d_{BX} sont liées à la longueur de cellule et l'atome X par sa position interne libre par la relation [11]

$$d_{AX} = \sqrt{a^2 \mu^2 + \frac{4a^2 + c^2}{64}} \quad (V.3)$$

$$d_{BX} = \sqrt{a^2 (\mu + 1/2)^2 + \frac{4a^2 + c^2}{64}} \quad (V.4)$$

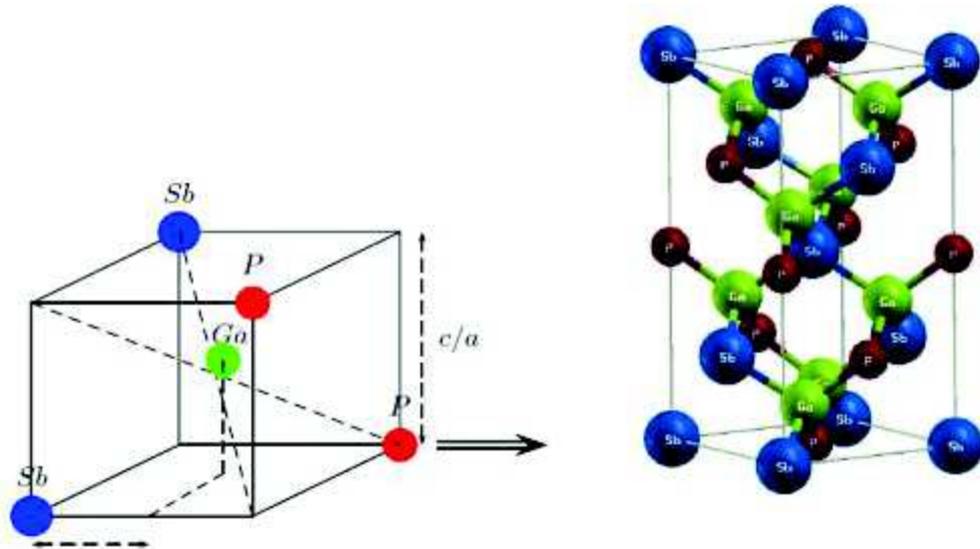


Figure V.1: Représentation graphique de la structure chalcopyrite, ainsi que la distorsion c/a et le paramètre interne u selon la direction des z .

VI.2 Détails des calculs

Les calculs sont effectués avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented plane Waves : FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Pour le potentiel d'échange et corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof [12].

La première étape de ce calcul consiste donc à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps de calcul, le coût et la précision du calcul. Les paramètres comme les fonctions d'onde ψ , les densités électroniques ρ et le potentiel v sont développés en combinaison des harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales autour des sites atomiques l_{max} , et un développement en série de Fourier dans la région interstitielle ; cette région est limitée par un rayon de coupure (cut-off) $R_{mt}^{min} * k_{max}$ (R est le plus petit rayon de la sphère de muffin-tin (MT), k_{max} est le cut-off du vecteur d'onde pour les ondes planes) ; il correspond à la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement des fonctions propres en ondes planes. Pour éviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin) et s'assurer de l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère (Muffin-tin), on doit faire le bon choix des rayons de Muffin-tin R_{mt} pour les atomes Zn, Si et As. Nous avons

donc effectué des tests de convergence sur la norme du plus grand vecteur d'onde G_{max} pour $ZnSiAs_2$ et $ZnSnAs_2$; et le nombre de points k considéré dans la première zone de Brillouin irréductible. Ces paramètres sont représentés dans le tableau V-1.

Tableau V-1 : Les valeurs : $R_{MT} * k_{max}$, G_{max} , et k_{points} pour $ZnSiAs_2$ et $ZnSnAs_2$

Matériaux	$R_{mt}(u, a)$				$R_{mt} * K_{max}$	l_{max}	G_{max}	K_{points}
	Zn	Si	Sn	As				
ZnSiAs₂	2.21	1.57		1.39	9	10	12	1000
ZnSnAs₂	2.17		1.61	1.33	9	10	12	1000

VI.3 Propriétés structurales

La détermination des propriétés structurales dans la physique des matériaux joue un rôle très important ; elle permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux et elle aura un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés. Pour un cristal réel, les informations structurales très précises peuvent être obtenues par l'intermédiaire des expériences de diffractions de rayons X et de neutrons. Plusieurs types de calculs *ab-initio* ont déjà montré que l'énergie totale d'un solide dans différentes structures atomiques peut être calculée assez précisément par la **GGA**. Il est possible de déterminer l'énergie la plus basse par le calcul de l'énergie totale pour les différentes structures possibles. Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs volumes au voisinage de la valeur expérimentale. Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan (1944) [13] donnée par :

$$.EV = \left[E_0 + \frac{B_0 V}{B'} \right] * \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B'} - 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'} - 1 \quad (V.5)$$

Où : B_0 et B' sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa première dérivée par rapport à la pression, et V_0 étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. Le module de rigidité B_0 est déterminé par l'équation :

$$B = V * \delta^2 E / \delta V^2 \quad (V.6)$$

Les matériaux chalcopyrites $ZnSiAs_2$ et $ZnSnAs_2$ ont une structure tétragonale décrite par trois paramètres a , c et le paramètre interne u . Pour déterminer la géométrie d'équilibre de cette structure, il faut optimiser les paramètres indépendants suivants: le volume de la maille V , le rapport c/a et enfin le paramètre interne u . Nous avons optimisé en premier lieu le

paramètre interne en utilisant la structure idéale. Avec la valeur d'équilibre trouvée de ce paramètre u_{eq} , nous avons optimisé le rapport c/a . En utilisant les valeurs d'équilibre ainsi déterminées (u_{eq} et c/a_{eq}), nous avons optimisé, en dernier lieu, le volume et enfin déterminé les paramètres d'équilibre a_{eq} et c_{eq} .

Tableau V.2 : Les paramètres structuraux à l'équilibre des composés $ZnSnAs_2$ et $ZnSiAs_2$

	a (Å)	c (Å)	c/a	u	B0(GPa)	B'
ZnSiAs ₂ Nos calculs (GGA-PBE)	5.670	11.58	1.954	0.26	79.43	4.0123
Exp [14, 15,16]	5.606	10.27	1.940	0.28	75.60	
Theo [17]	5.559	10.30	1.945	0.27	81.49	
ZnSnAs ₂ Nos calculs (GGA-PBE)	5.942	11.957	2.012	0.225	55,0622	4,6765
Exp [16]	5.908	11.670	1.975	0.225		

Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles [14]. Nos valeurs calculées de la constante de réseau a et c s'écarte de la valeur mesurée par approximativement 7%, ce qui confirme la validité et la fiabilité du présent calcul effectué. Nos paramètres de mailles obtenues sont également en très bon accord avec ceux calculés précédemment [15]. La valeur de la dérivée du module de compressibilité calculée pour $ZnSiAs_2$ est en bon accord avec ce qui est rapportée [14,15].

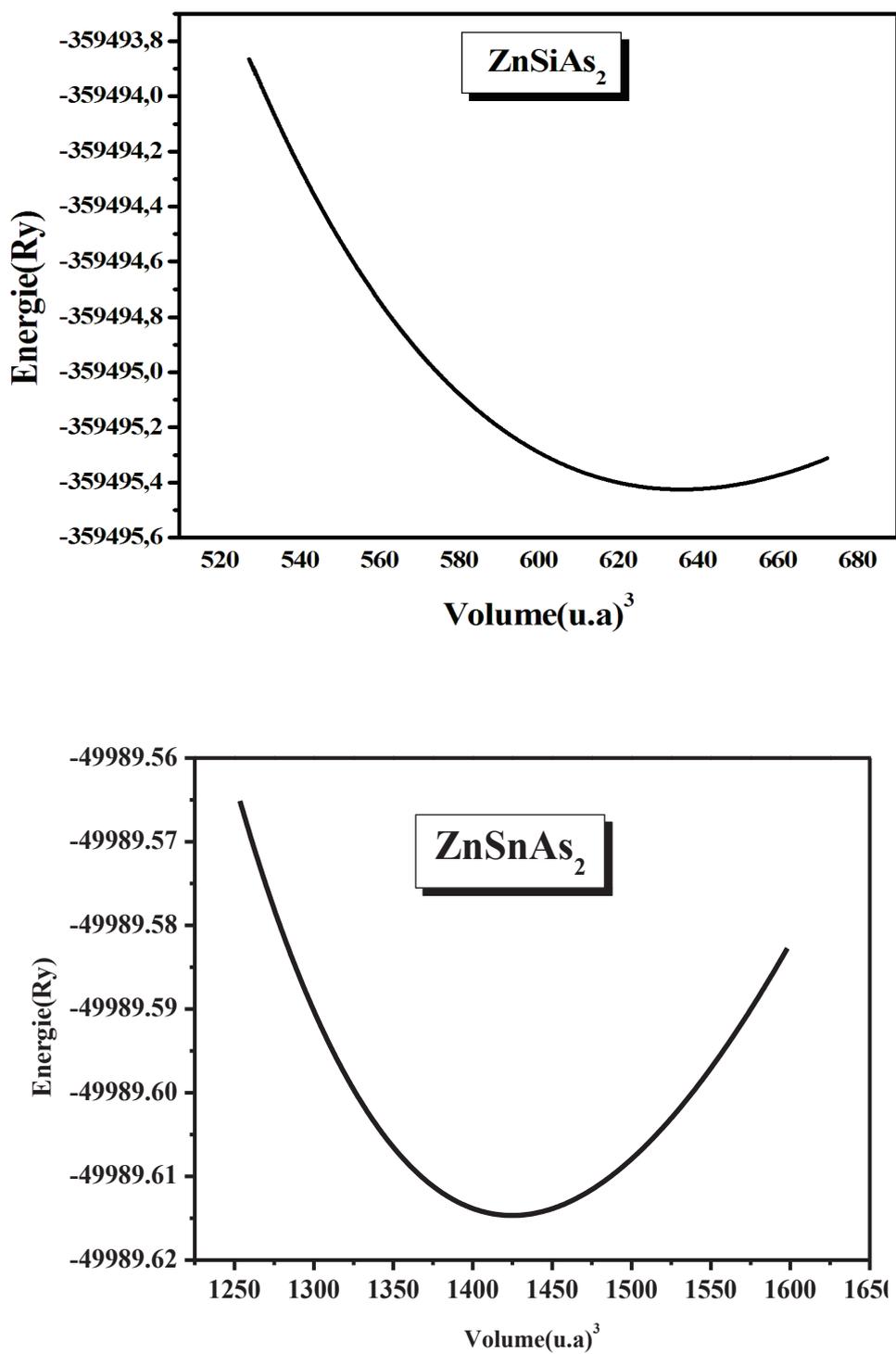


Figure V.2 Courbes des optimisations des volumes des composés ZnSnAs₂ et ZnSiAs₂.

V.4. 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. Ces propriétés comprennent les structures de bandes et les densités d'état. Alors nous avons utilisé la méthode FP-LAPW pour calculer les structures de bande et les densités d'état électronique (DOS) de ZnSnAs_2 et ZnSiAs_2 .

V.4.1. La structure de bande

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites.

Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. Le plus simple rapprochement de la structure de la bande d'énergie pour un composé ternaire chalcopyrite est obtenu par intégration de la structure de bande du zinc blende binaire analogue dans la zone de Brillouin de la chalcopyrite (Figure V-3).

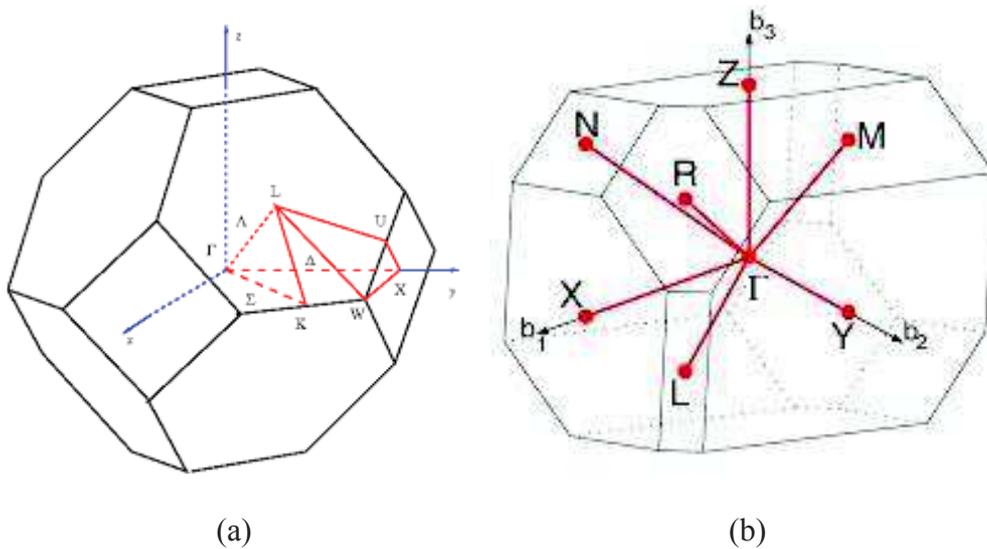


Figure V. 3 : Représentation graphique de la première Zone de Brillouin,
(a) Zinc blende, (b) Chalcopyrite

Le volume de la maille élémentaire du réseau chalcopyrite est quatre fois plus grand que celui du zinc blende, tandis que la zone de Brillouin est quatre fois plus petite.

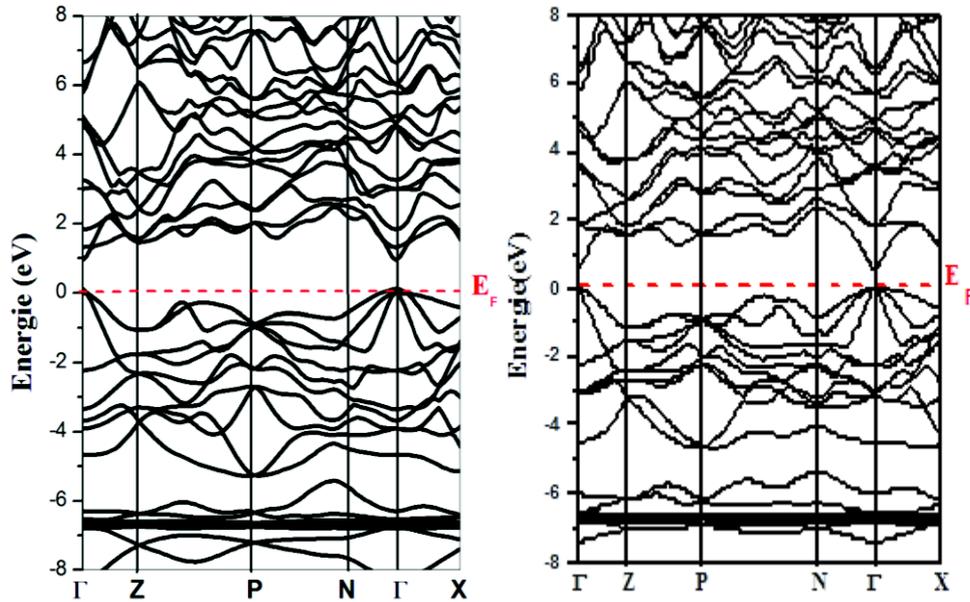


Figure VI.4 : Les structures de bande de ZnSiAs_2 et ZnSnAs_2

Tous les calculs sont réalisés en utilisant nos paramètres de réseaux d'équilibres optimisés. La figure VI.4 montre les structures de bandes de ces composés calculées le long des différentes directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin.

Le résultat obtenu pour le gap énergétique est donné dans le tableau V.3 pour chaque matériau et il est comparé avec ceux obtenus expérimentalement et théoriquement. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés aux points Γ . Ces composés possèdent donc des gaps directs dans la direction Γ - Γ . Le gap énergétique direct obtenu par la GGA est $E_{\Gamma\Gamma} = 1.34$ eV

Tableau V.3: Gap direct calculé pour ZnSiAs_2 et ZnSnAs_2 avec l'approximation GGA en (eV).

	E_g^{exp}	E_g	$\Delta(E_g^{exp} - E_g)$	E_g^{LMO}	Nature du gap
ZnSiAs_2	1.74 ^b	1.35 ^a	0.39	0.91 ^c	Direct
ZnSnAs_2	0.65 ^d	0.6 ^a	0.05		Direct

^a Nos résultats.

^b Réf.[9]

^c Réf.[10]

^d Réf.[11]

V.4.2. La Densité d'état

La densité d'état comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. La densité d'état totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s , p , d ou f . On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et nous donnent donc accès qu'à une information qualitative.

La *Figure V.5* montre la densité d'état totale et partielle des composés chalcopyrite ZnSiAs_2 et ZnSnAs_2 dans la gamme d'énergie $[-5\text{eV}, 5\text{eV}]$.

La densité d'état totale du ZnSiAs_2 qui se situe dans la gamme d'énergie $[-5\text{eV}, 0\text{eV}]$ présente la partie supérieure de la bande de valence limitée par le niveau de fermi $E_F = 0$ comme référence. Dans cette région, les états de Si-p et As-p sont les plus dominantes et les états de Zn-s et Zn-p ont seulement une petite contribution accompagnés par une très faible présence presque négligeable des états As-p, As-d et Si-s, As-d. Dans la bande de conduction de ZnSiAs_2 , les états dominants sont les Si-s, Si-p et As-p, Zn-s. Les deux régions déterminent la valeur de la bande interdite E_g .

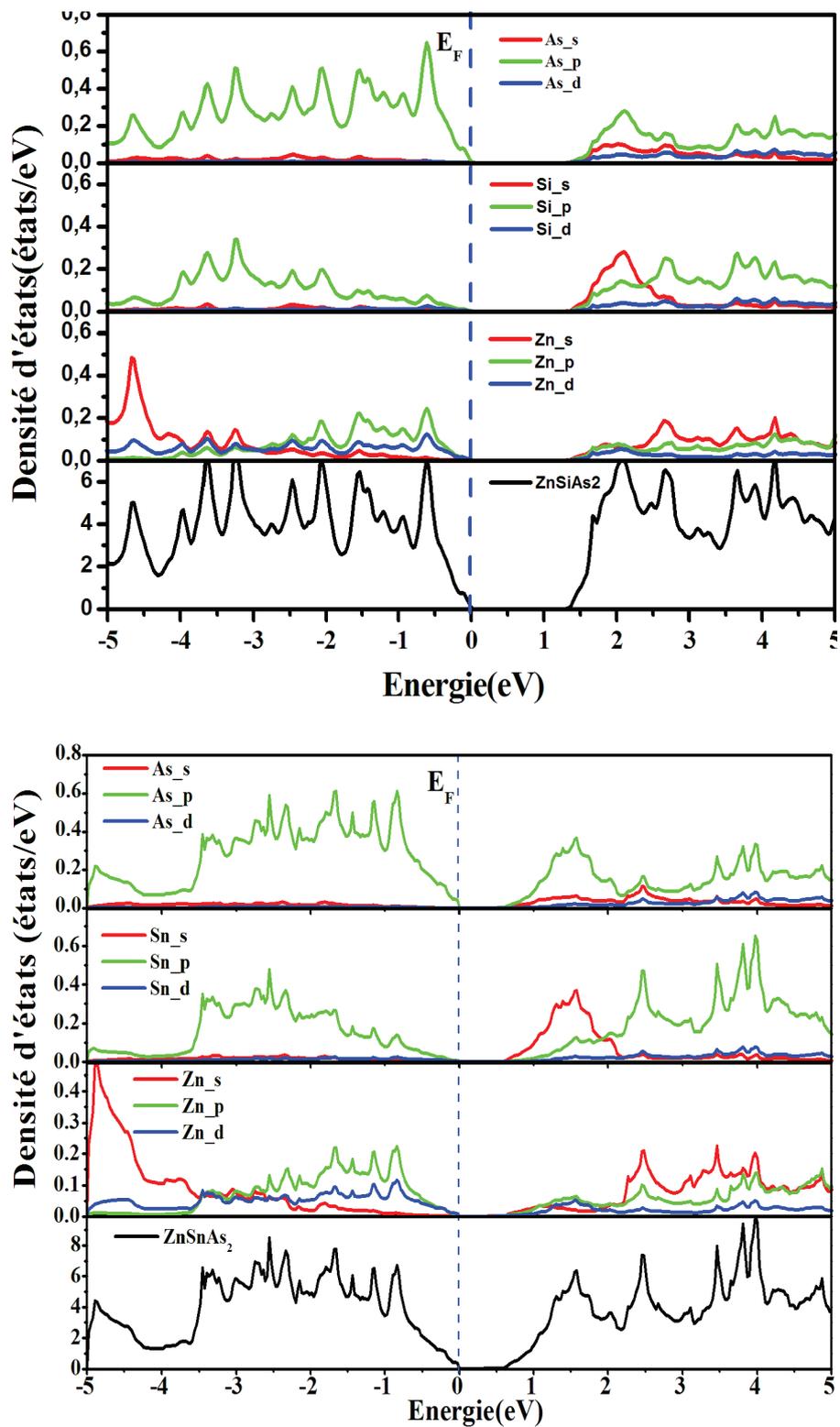


Figure V.5 : Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) des composés ZnSiAs₂ et ZnSnAs₂

V.5 Propriétés magnétiques

Dans notre semi-conducteur magnétique dilué, les impuretés magnétiques substituent aléatoirement les cations (Zn, Si(Sn)). Parmi ces impuretés on trouve les métaux de transition qui possèdent une couche 3d partiellement remplie.

Nous proposons dans cette partie d'étudier les propriétés magnétiques des semi-conducteurs (ici, ZnSiAs₂ ou ZnSnAs₂) dopés aux métaux de transitions : Cr, Mn, Fe, Co, V.

V.5.1 Les propriétés magnétiques de ZnSnAs₂ Dopé au Manganèse (Mn)

Les calculs des DMS sont effectués en plaçant un seul atome Mn dans une super-cellule, contenant 64 atomes et ayant des vecteurs du réseau $(2,0,0)a$, $(0,2,0)a$, et $(0,0,\eta)a$; Les paramètres du réseau de ZnSiAs₂ pur sont utilisés pour la construction d'une super-cellule de ZnSiAs₂ ($2 \times 2 \times 1$), contenant 64 atomes (16 atomes de Zinc, 16 atomes de silicium et 32 atomes d'Arsenic). Parmi les seize sites cationiques, nous remplaçons un seul atome Mn par un seul atome Zn ou Si. La formule de l'énergie de formation est donnée par la relation suivante [17] :

$$E_f = \frac{1}{64} [E((Zn,Sn)_{1-x}Mn_xAs_2) - E(ZnSnAs_2) - \mu(Mn) + \mu(Zn,Sn)] \quad (V.7)$$

où $E((Zn,Sn)_{1-x}Mn_xAs_2)$ est l'énergie totale de la super-cellule contenant l'impureté Mn, $E(ZnSnAs_2)$ est l'énergie totale de ZnSnAs₂ pur, μ_{Mn} et $\mu_{(Zn,Sn)}$ représentent les potentiels chimiques des atomes Mn, Zn et Sn, respectivement.

Les résultats obtenus de l'énergie de formation de ZnSnAs₂ substitué au Mn sont 0.248 eV et 0.216 eV respectivement pour le les sites des atomes Zn et Sn; où on peut conclure que le dopage dans le site Sn est énergétiquement plus favorable par rapport au site Zn. Généralement, les éléments de transitions présentent une couche **3d** incomplète, qui a pour conséquence l'existence de moments magnétiques localisés. Les électrons **3d** des ions magnétiques ne forment pas de bandes séparées à cause de leur manque de recouvrement. Par contre, ils peuvent modifier les propriétés électroniques des bandes du fait de leur hybridation avec les états **p** de la bande de valence.

La densité d'état dans la Fig. V. 6 présente une forte hybridation des états **d** de l'impureté magnétique autour du niveau de Fermi pour les deux types de polarisation de spin (*spin*

majoritaire, et *spin minoritaire*) et le composé ZnSnAs_2 dopé Mn présente un caractère magnétique. Le moment magnétique obtenu pour les ions de Mn substituants les sites Zn ou le Sn est $4.00 \mu_B$ et $3.90 \mu_B$, respectivement, qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux ($3.85 \mu_B/\text{Mn}$) pour ZnSnAs_2 dopé Mn ($x=0.056$) [8].

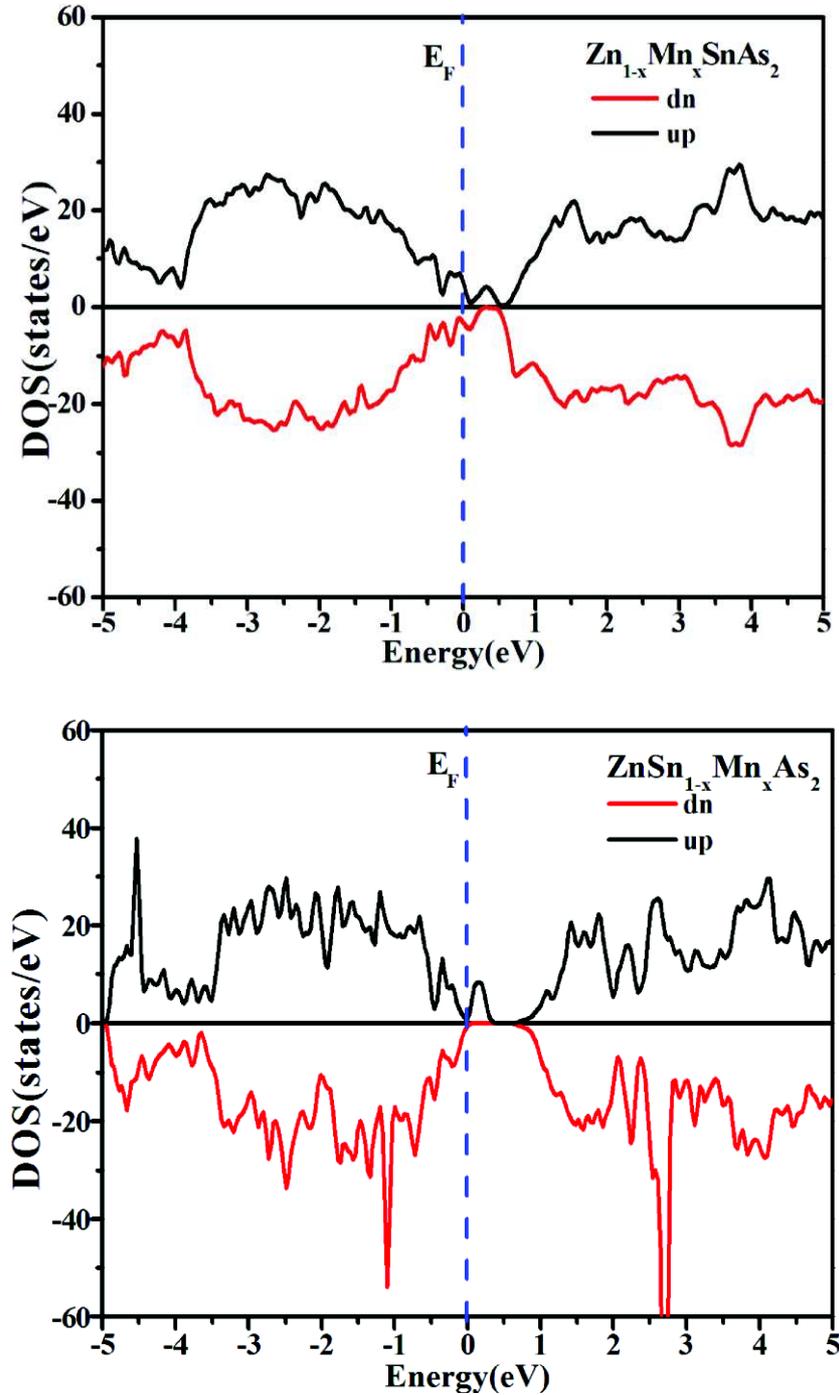


Figure V. 6 Densité totale du ZnSnAs_2 dopé au Mn. Un seul atome Mn est en substitution dans une super-cellule de 64 atomes ($x=0.0625$).

VI.5.2 Propriétés électroniques du $\text{ZnSn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{As}_2$

Cette partie sera consacrée pour clarifier le mécanisme qui stabilise les états ferromagnétiques dans la chalcopyrite dopé $\text{ZnSn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{As}_2$. Pour cela nous avons commencé par étudier la densité d'état en se basant sur l'approximation du gradient généralisée GGA. Les moments magnétiques localisés sur les ions Mn dans la chalcopyrite ZnSnAs_2 peuvent interagir non seulement avec les de valence et bande de conduction délocalisés, mais ils peuvent également interagir entre eux-mêmes, directement ou indirectement. Tous les phénomènes magnétiques collectifs sont causés par des interactions entre les moments magnétiques microscopiques. Le plus important de ces interactions est l'interaction d'échange. Il est purement électrostatique en nature et peut avoir plusieurs mécanismes sous-jacents. Pour mieux comprendre l'interaction d'échange nous avons utilisé une super-cellule de 64 atomes de la structure ZnSnAs_2 dont deux atomes de Sn sont substitués par deux atomes de Mn.

Nos résultats sont présentés sur la Fig. 4. Il en résulte de cette figure que les orbitales (3d) de Mn ne sont plus situés dans le gap d'énergie, mais sont largement hybridés dans la bande de valence. Cela n'exclut pas l'effet de la forte corrélation, mais leur influence sur la densité d'états est beaucoup moins visible. L'interaction du Mn avec les états As-p divise les états-Mn 3d dans un doublet des états e ($d_{3z^2-r^2}$ et $d_{x^2-y^2}$) et un triplet des états t_2 (d_{xy} , d_{yz} et d_{xz}). Le fractionnement est dû à la différence de la répulsion électrostatique, qui est le plus fort pour les états e qui pointent directement sur les atomes As. Dans le groupe de bandes de spin minoritaire, les états Mn (3d) sont décalés vers les basses énergies et forment une bande 3d commune avec les autres états Mn (3d), tandis que dans le groupe de la bande de spin majoritaire les états Mn 3d sont décalés vers des énergies plus élevées et sont partiellement inoccupés, afin qu'un gap d'énergie soit formé à E_F , en séparant les états liants d occupés par les états anti-liants d inoccupés (voir Fig. 4). A cet effet, le composé $\text{ZnSn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{As}_2$ présente un caractère d'un demi-métal avec un gap au niveau de Fermi dans la bande de spin majoritaire, par contre il présente un caractère métallique au niveau de Fermi dans la bande de spin minoritaire. La présence d'un atome de Mn supplémentaire dans la structure du chalcopyrite implique des interactions plus complexes. Ces interactions sont importantes et elles apparaissent entre les plus proches voisins des atomes Mn (interactions Mn-Mn) lesquels sont responsables de la stabilité du ferromagnétisme dans la chalcopyrite dopé $\text{ZnSn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{As}_2$.

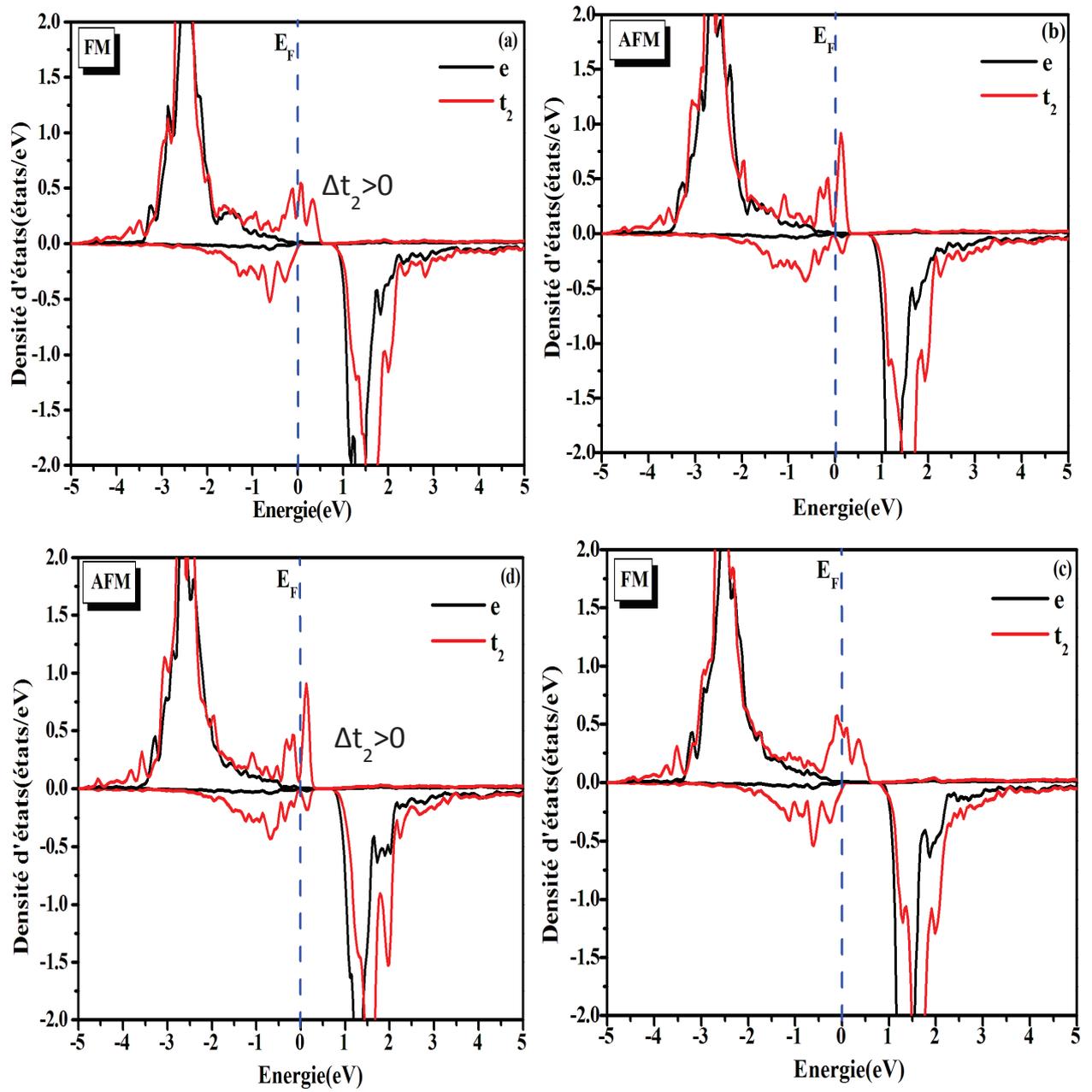


Figure V.7. Densité d'états du $ZnSn_{0.875}Mn_{0.125}As_2$ dans les deux configurations FM et AFM selon les différentes distances Mn-Mn. (a,b) $d=7.307 \text{ \AA}$; (c,d) $d=7.284 \text{ \AA}$

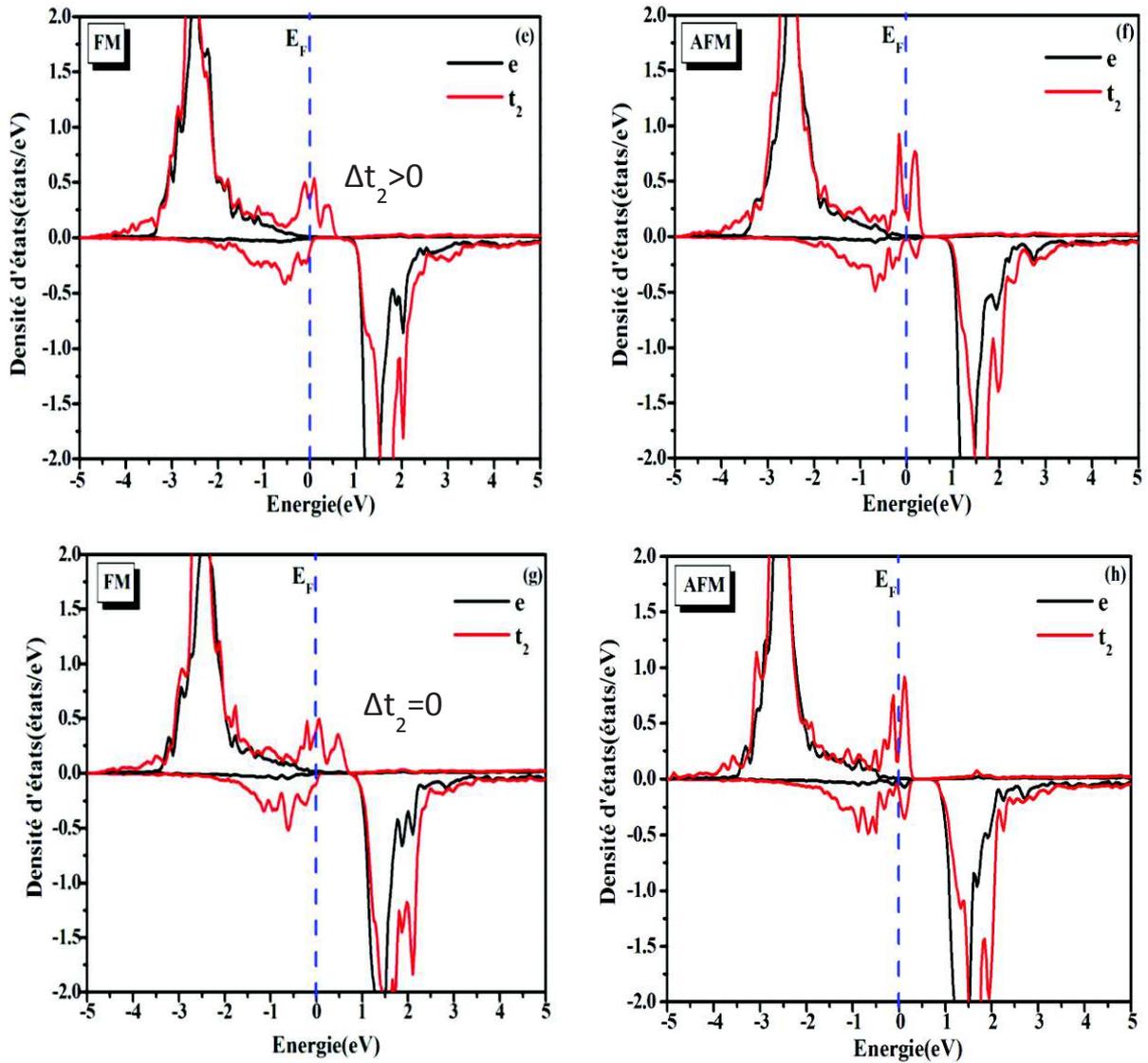


Figure V.8. Densité d'états du $\text{ZnSn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{As}_2$ dans les deux configurations FM et AFM selon les différentes distances Mn-Mn. (e,f) $d=5.941 \text{ \AA}$; (g,h) $d=4.214 \text{ \AA}$.

Le tableau V.4 montre que pour toutes les différentes géométries, relativement aux distances entre les impuretés Mn, il doit y avoir des moments magnétiques non nuls. Cette observation nous conduit à déterminer l'état magnétique le plus stable pour de tels systèmes. Pour atteindre cela, la différence d'énergie magnétique (ΔE) entre l'état ferromagnétique (FM) et l'état antiferromagnétique (AFM) a été calculée. Il est connu que cette quantité détermine la stabilisation de la phase magnétique dans les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). En particulier, la valeur négative de cette quantité correspond au fait que l'état AFM est plus stable que l'état FM et vice versa. Le calcul de la variation totale de ΔE en fonction de nos systèmes dopés $\text{ZnSn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{As}_2$ avec différentes géométries est présenté dans le tableau V-1 et il en résulte que l'état antiferromagnétique est plus stable que l'état ferromagnétique

pour des distances Mn-Mn voisines ; correspondant aux valeurs supérieures à 4,21 Å. Les interactions ferromagnétiques Mn-Mn sont principalement responsables de la stabilité ferromagnétique de ces matériaux, qui n'est pas le cas pour les distances plus lointaines. Cette complexité du comportement témoigne de la complexité de la structure électronique de ces systèmes.

Tableau V. 4: Les résultats obtenus pour des différentes distances qui définissent les paires Mn-Mn dans la super-cellule $Zn_{16}Sn_{14}Mn_2As_{32}$. ΔE est l'énergie de stabilisation entre les états AFM et les états FM avec le moment magnétique correspondant à chaque atome Mn.

Distance Mn-Mn (Å)	ΔE (mRy)	Δt_2	$\mu_{Mn}(FM)$ (μ_B)	$\mu_{Mn}(AFM)$ (μ_B)
3.963	-0.312	-0.24	3.143	3.127
5.670	-0.791	-0.02	3.262	3.269
6.838	-0.241	0	3.266	3.285
6.918	0.414	0.11	3.059	3.095

V.5.3 Les propriétés magnétiques de $ZnSiAs_2$ dopé au Manganèse

La densité d'états dans la figure V-6 montre la séparation entre les spins majoritaire et les spins minoritaire près du niveau de Fermi E_F , ce qui implique que la présence de Mn peut entraîner le magnétisme dans le $ZnSnAs_2$ pur. Lorsque les ions du Mn substituent dans les sites du Si, le même comportement que le Sn apparaît ici pour le Si.

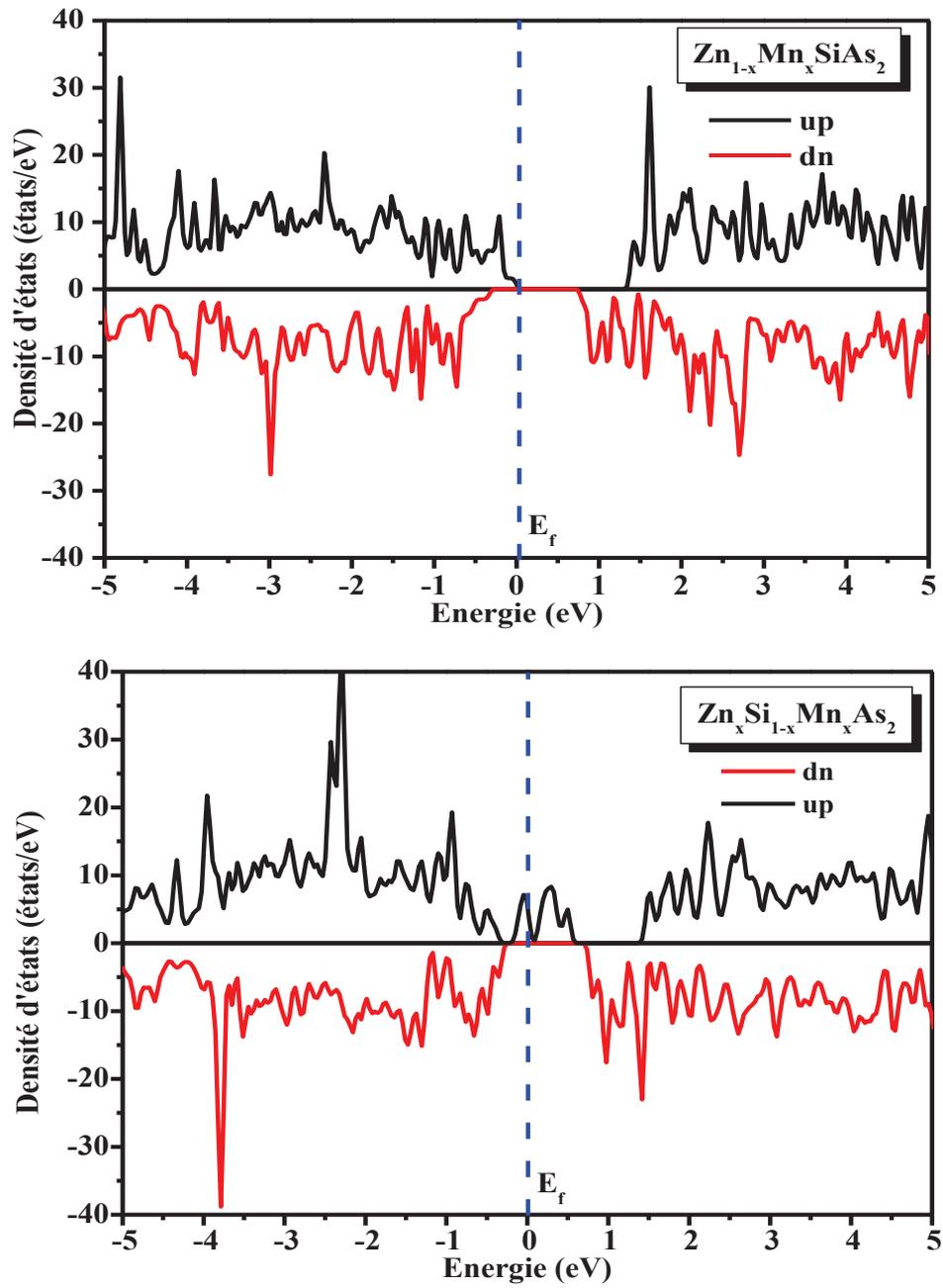


Figure V. 9 Densité d'état total du ZnSnAs₂ dopé au Mn. Un seul atome Mn est inséré dans la super-cellule de 64 atomes.

V.5.4 Les propriétés électroniques du $\text{ZnSi}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{As}_2$

La théorie du champ cristallin explique les propriétés magnétiques manifestées par les complexes des éléments d, en accord avec leurs géométries. Le passage d'une configuration de spin majoritaire à un spin minoritaire est relié à la force du champ des ligands qui doit passer du champ faible au champ fort.

Les états « e » et « t_2 » peuvent être utilisés pour mesurer les interactions magnétiques dans les semi-conducteurs dilués. La différence d'énergie entre les états e et t_2 ($\Delta_{CF}=E_e-E_{t_2}$) nous donne la puissance du champ cristallin. La différence d'énergie entre les états t_2 du spin majoritaire et t_2 du spin minoritaire ($\Delta t_2= E_{t_2}(up)- E_{t_2}(dn)$) et ($\Delta e= E_e(up)- E_e(dn)$) caractérise l'interaction d'échange. Nous avons tracé ici un schéma type de la densité d'état pour éclaircir cette différence :

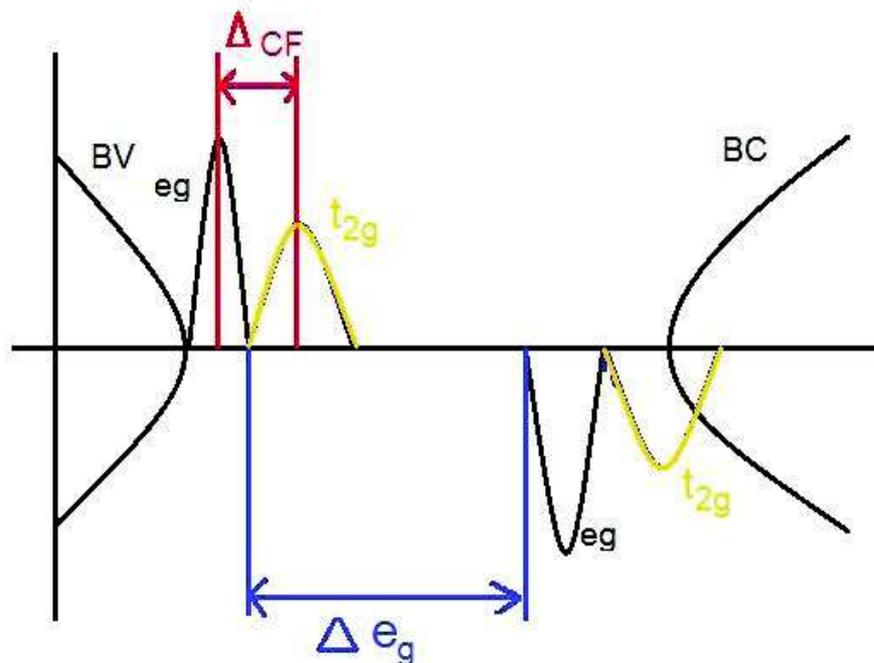


Figure. V.10 : La différence d'énergie entre les états t_{2g} et e_g .

Dans les figures V.9(a-h), l'environnement tétraédrique scinde l'état d des atomes Mn en deux états, un doublet e et un triplé t_2 . Les interactions entre les états anioniques et cationiques de même symétrie t_2 produisent un état liant et un état anti-liant connu sous le nom du couplage p-d. Les états e ne forment pas de liaisons et restent non perturbés dans le solide, et demeure plutôt comme des états non-liants, ils sont donc localisés dans l'espace et en énergie.

Pour les quatre distances traitées, un mélange entre les orbitales e et t_2 est observé pour les spins majoritaires avec une faible contribution de t_2 pour les spins minoritaires situés en dessous de -3eV par rapport au niveau de Fermi. Au niveau de Fermi, uniquement les états t_2 qui dominent. Un mélange est observé entre des états vides de e et t_2 en spin minoritaire dans la bande de conduction dans les spins minoritaires avec un léger décalage entre leurs sommets.

En comparant les différentes figures, le caractère ferromagnétisme est toujours maintenu énergétiquement, malgré les différences observées au niveau de la valeur calculée Δt_2 .

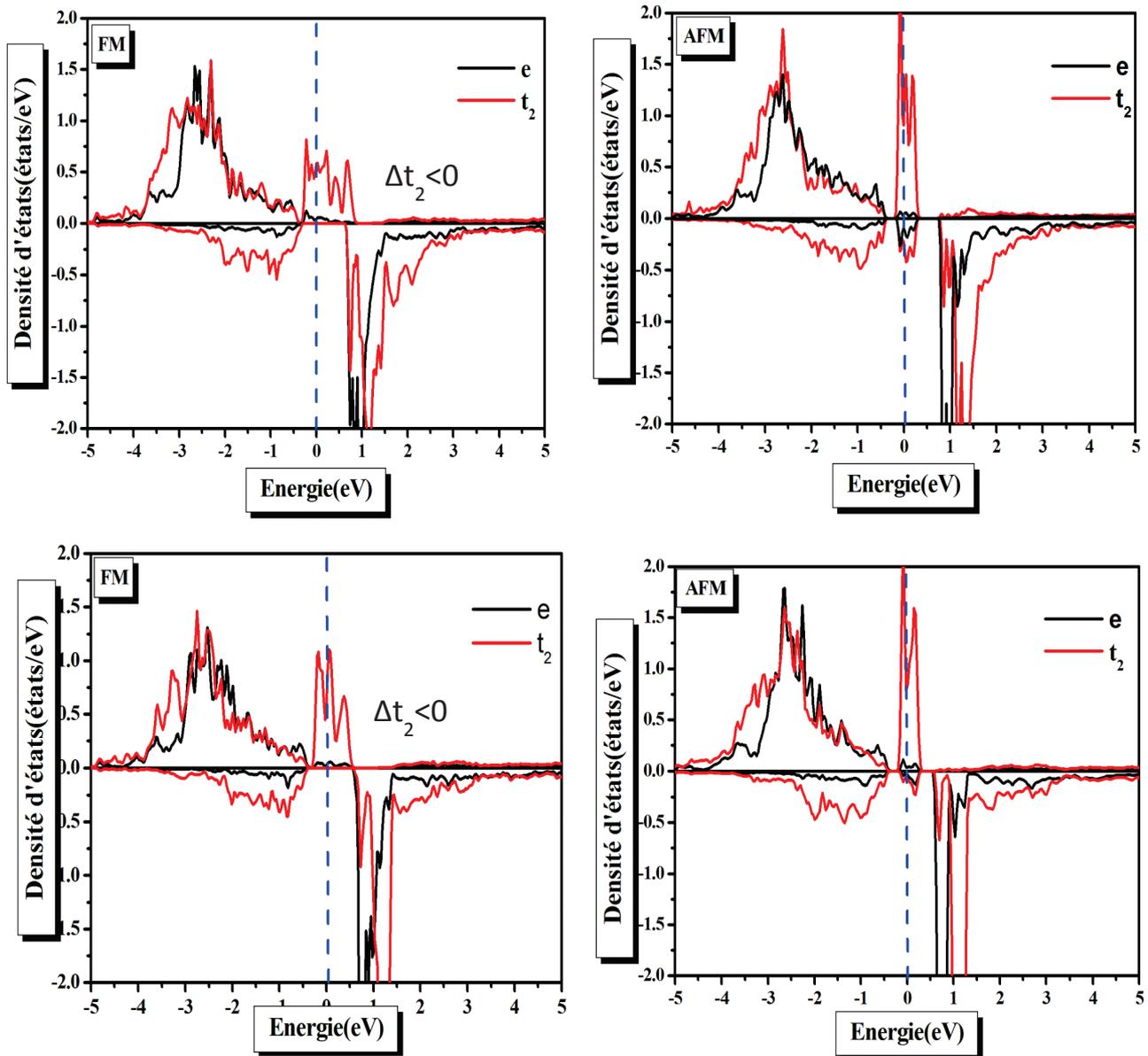


Figure V.11. Densité d'états du $\text{ZnSi}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{As}_2$ dans les deux configurations FM et AFM selon les différentes distances Mn-Mn. (a,b) $d = 5.670\text{\AA}$; (c,d) $d = 5.941\text{\AA}$

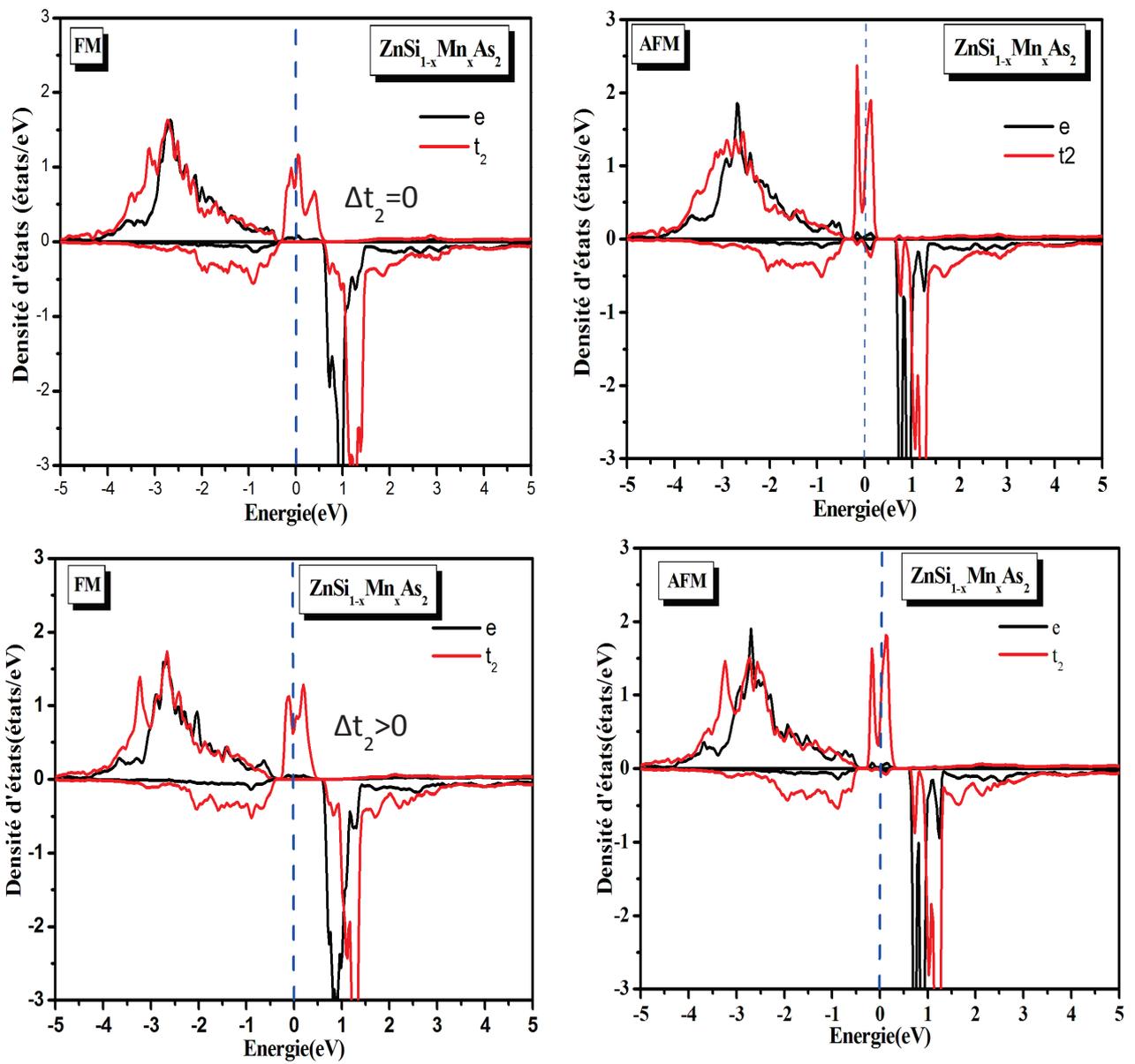


Figure V.12. Densité d'états du $ZnSi_{0.875}Mn_{0.125}As_2$ dans les deux configurations FM et AFM selon les différentes distances Mn-Mn. (e,f) $d= 6.838\text{\AA}$; (g,h) $d= 6.918\text{\AA}$

Tableau V.5: Les résultats obtenus pour des différentes distances qui définissent les paires Mn-Mn dans la super-cellule $Zn_{16}Si_{14}Mn_2As_{32}$. ΔE est l'énergie de stabilisation entre les états AFM et les états FM avec le moment magnétique correspondant à chaque atome Mn.

Distance Mn-Mn (Å)	ΔE (mRy)	Δt_2	μ_{Mn} (FM) (μ_B)	μ_{Mn} (AFM) (μ_B)
3.963	-0.312	-0.24	3.143	3.127
5.670	-0.791	-0.02	3.262	3.269
6.838	-0.241	0	3.266	4.3285
6.918	0.414	0.11	3.059	3.095

A partir du tableau ci-dessus, on remarque que le dopage du $ZnSiAs_2$ par les métaux de transitions (Mn) a provoqué un changement significatif des propriétés magnétiques de $ZnSi_{Mn}As_2$ qui est devenu magnétique du fait que le moment magnétique calculé est significatif et non nul. Cette situation nous conduit aussi à déterminer l'état magnétique le plus stable pour de tels systèmes. Pour atteindre cela, la différence d'énergie magnétique (ΔE) entre l'état ferromagnétique (FM) et l'état antiferromagnétique (AFM) a été calculée. Il est connu que cette quantité détermine la stabilisation de la phase magnétique dans les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). En particulier, la valeur négative de cette quantité correspond au fait que l'état AFM est plus stable que l'état FM et vice versa.

Il en résulte que l'état ferromagnétique est plus stable que l'état antiferromagnétique du composé $ZnSiAs_2$ pour les différentes géométries.

V.5.2 Effet du type de l'impureté sur les propriétés du ZnSiAs₂

Pour connaître le site le plus favorable, nous avons créé une super-cellule de 2x2x1 constituée de 64 atomes et nous avons remplacé un seul atome de (Zn, Si) par un seul atome de métaux de transitions (MT = Cr, Mn, Fe, Co, V) pour obtenir Zn_{1-x}MT_xSiAs₂ et ZnSi_{1-x}MT_xAs₂ avec x=0.125. L'énergie de formation est donc calculée pour chaque configuration ferromagnétique relative à chacun des atomes d'impureté.

Tableau V.6: Energies de formation de Zn_{1-x}MT_xSiAs₂ et ZnSi_{1-x}M_xAs₂ (MT= Cr, Mn, Fe, Co, V)

Métaux de transition	E _{Formation} (eV) Zn _{1-x} MT _x SiAs ₂	E _{Formation} (eV) ZnSi _{1-x} MT _x As ₂
Cr	0.2414	0.1748
Mn	0.6660	0,0520
Fe	0.2924	0.2258
Co	0.5336	0.4669
V	0.2181	0.1514

D'après ces résultats on peut conclure que le dopage dans le site Sn est énergétiquement favorable par rapport par rapport au site Zn.

Les densités d'état des différentes structures pour les configurations FM et AFM sont représentés. A part la structure contenant du Cr qui est antiferromagnétique, toutes les autres structures contenant les autres types d'impuretés (Mn, Fe, Co, V) sont ferromagnétiques.

Tableau V.7: Energies de stabilisation FM/AFM du Zn_{1-x}MT_xSiAs₂ et ZnSi_{1-x}M_xAs₂ (MT= Cr, Mn, Fe, Co, V)

Métaux de Transition	ΔE (mRy)	μ (FM) (μ _B)	μ (AFM) (μ _B)
Cr	-6.145538	2.259	2.295
Mn	3.12	3.143	3.127
Fe	2.07	2.73877	2.56320
Co	2.3	1.0617	1.0393
V	0.248	0.93054	0.9012

V.5.2.1 ZnSiAs₂ dopé Mn

Le manganèse est le métal de transition le plus utilisé, il a été incorporé dans les semi-conducteurs IV, II-VI, III-V et dans les chalcopyrites. Je me restreindrai dans ce paragraphe aux semi-conducteurs ZnSiAs₂ dopé Mn. Pour le ZnSiAs₂ dopé Mn dans les deux sites (Zn,Si), la remarque la plus importante est la présence d'états électroniques dans le niveau de Fermi dans la densité d'état des électrons à spin-up, alors que le caractère semi-conducteur est préservé dans la densité d'état des électrons à spin-down. Ce qui signifie que le système présente un caractère demi-métallique.

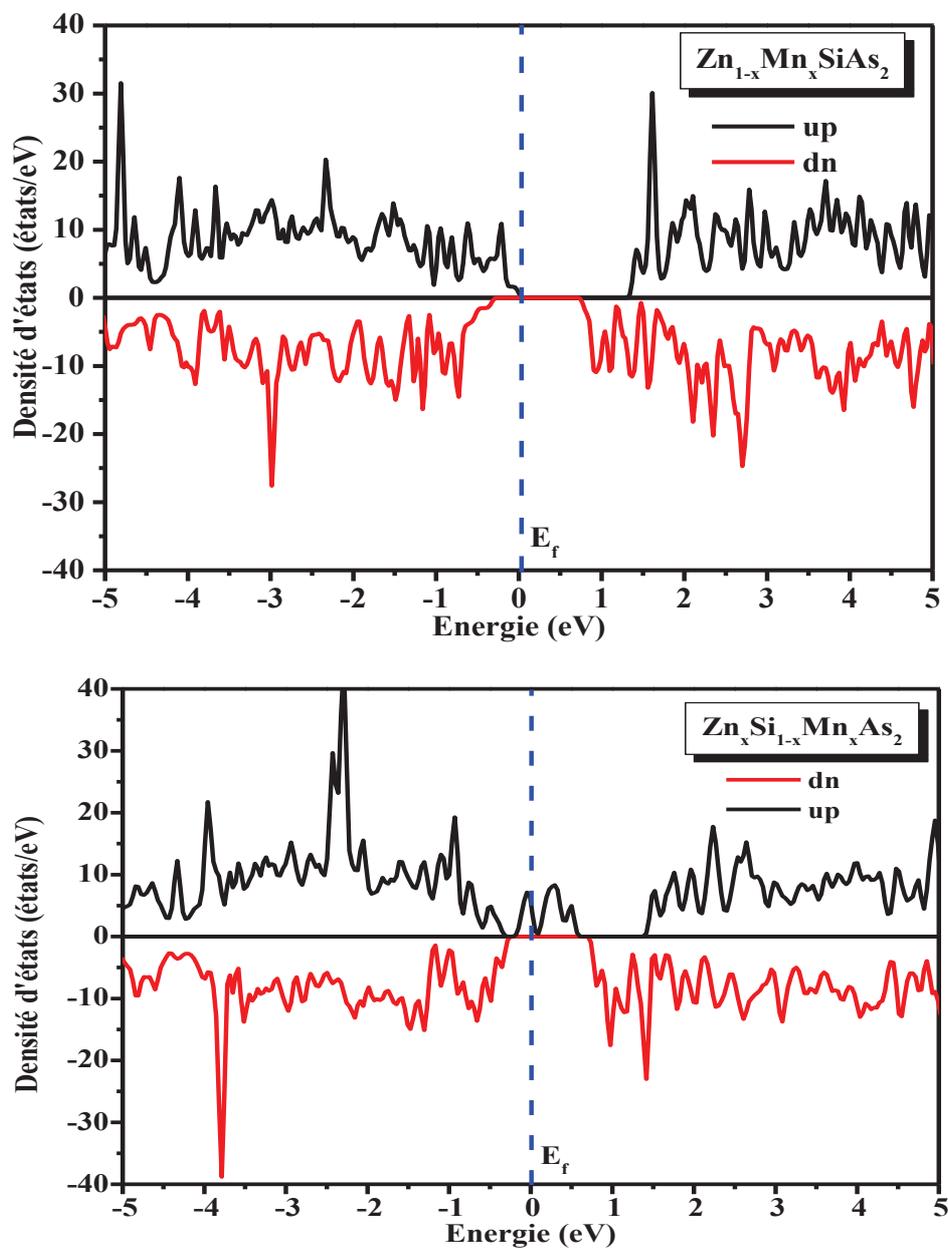


Figure V.13. Densités d'états du $ZnSi_{1-x}MT_xAs_2$ ou $Zn_{1-x}SiMT_xAs_2$, ($MT = Mn$)

V.5.2.2 ZnSiAs₂ dopé Chrome

Le chrome est sans doute l'élément le plus utilisé après le Mn. Il a été incorporé dans les semi-conducteurs IV, II-VI et III-V. Parmi les semi-conducteurs IV, on peut se référer aux travaux de Choi et al. [42]. Ils ont élaboré des monocristaux de germanium dopé au Cr (1%) et ont reporté des températures de Curie de l'ordre de 125K.

La densité d'état présente une forte hybridation des états d de l'impureté magnétique autour du niveau de Fermi, pour le spin haut, donc le matériau dans cette direction du spin est métallique. Tandis que pour le spin bas, aucun état n'est détecté et le matériau est semi-conducteur. Ce caractère différent pour les deux spins (d'un côté métallique et d'un autre semi-conducteur) est très bénéfique pour la spintronique d'où l'application de ce composé.

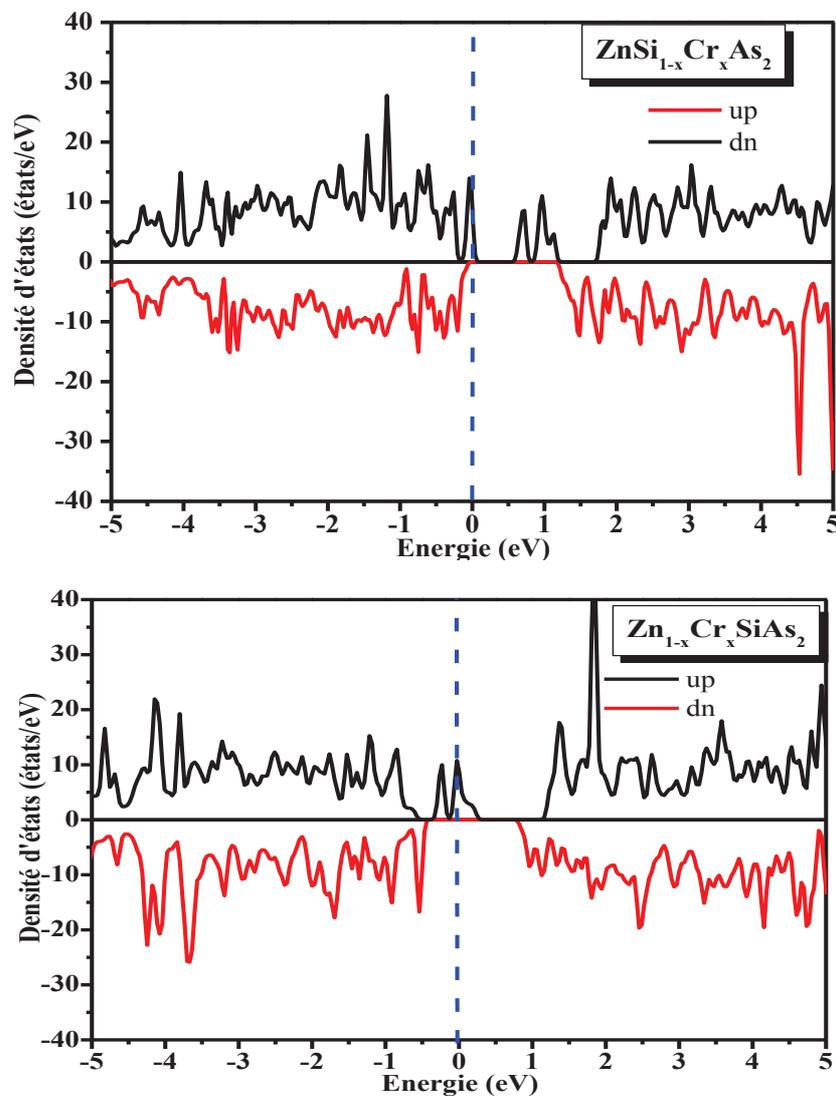


Figure V.14. Densités d'états du ZnSi_{1-x}MT_xAs₂ ou Zn_{1-x}SiMT_xAs₂, (MT= Cr)

V.5.2.3 ZnSiAs₂ dopé Cobalt et Vanadium

Les niveaux 3d du (Co,V) de spin majoritaire sont localisés juste au-dessous du niveau de Fermi. Une faible hybridation entre les niveaux 3d du (Co,V) de spin minoritaire avec la bande de valence implique un résultat demi-métallique.

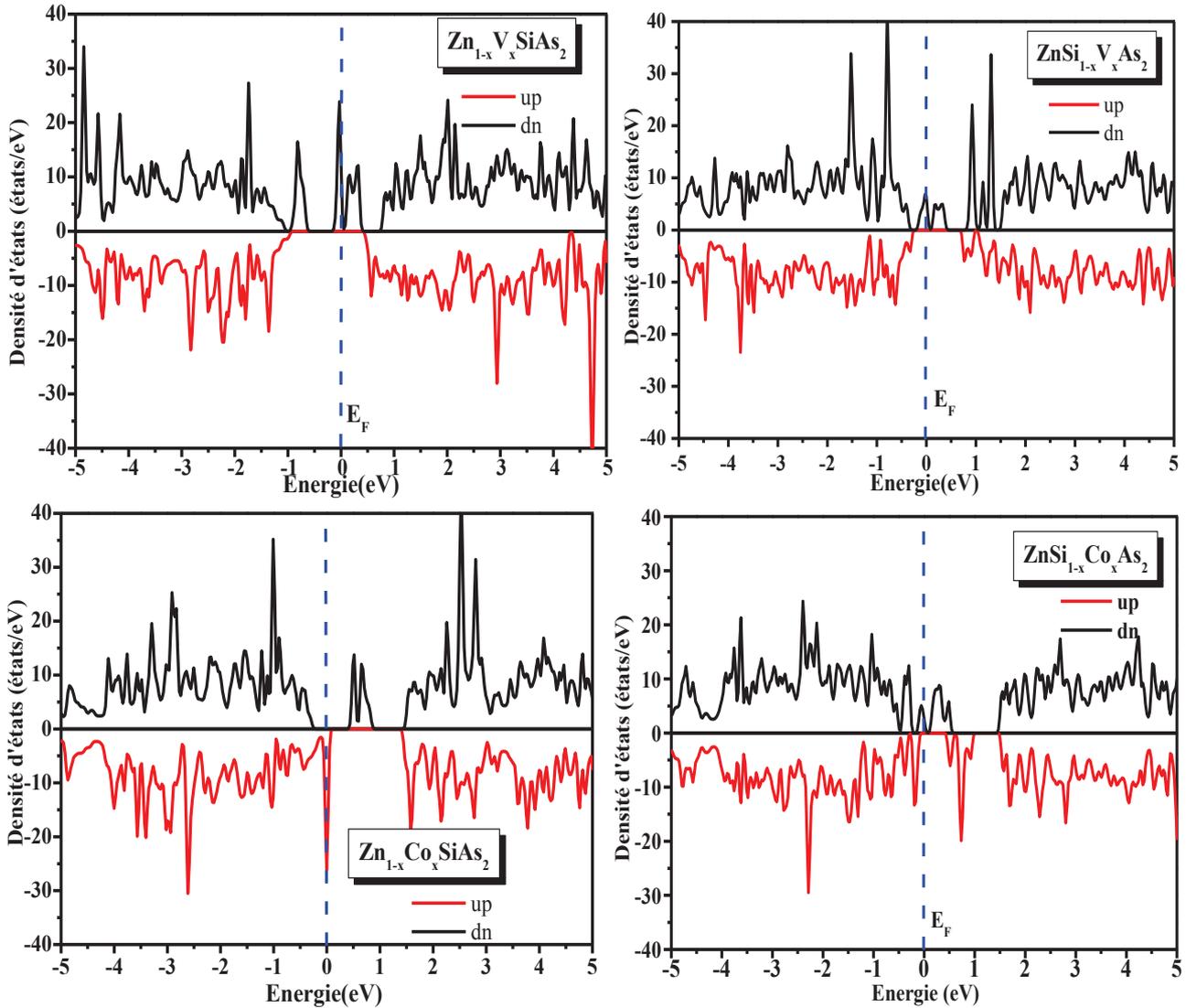


Figure V.15. Densités d'états du $ZnSi_{1-x}MT_xAs_2$ ou $Zn_{1-x}SiMT_xAs_2$

($MT = Co, V$)

V.5.2.4 ZnSiAs₂ dopé Fer

Nous constatons qu'il y a apparition de niveaux supplémentaires à l'intérieur de la bande interdite pour les deux sites. Aussi, contrairement au cas pur, les densités d'états électroniques ne sont pas symétriques (la différence entre les densités des états up et down n'est pas nulle). En particulier, nous remarquons qu'au niveau de Fermi les valeurs des densités d'états des spins minoritaires sont non nulles. La polarisation au niveau de Fermi est ainsi très forte. Il est bien clair que les états apparus dans la bande interdite sont majoritairement engendrés par l'atome de Fer

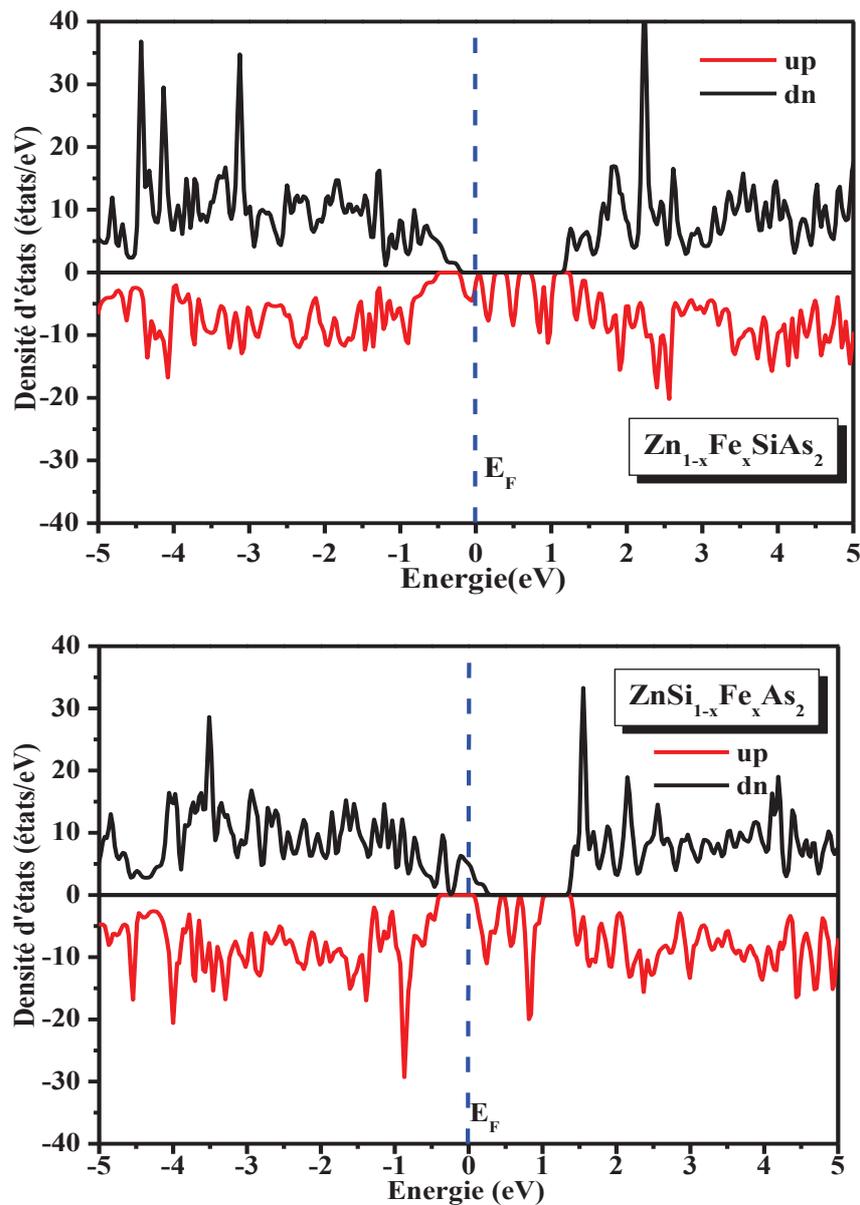


Figure V.16. Densités d'états du ZnSi_{1-x}MT_xAs₂ ou ZnSi_{1-x}SiMT_xAs₂
(MT = Fe)

Références bibliographiques

- [1] Shay J. L. and Wernik J. H., Pergamon Press, Oxford (1975).
- [2] Yamomoto N. and Miyauchi T. J. Phys. Collq. (Paris). (1975), 36, C3-155.
- [3] Gramire E., Integrated Optics, T Tanic, New York: Springer (1975).
- [4] Mikkelson J. C. and Kildas H. J. Appl. Phys. (1978), 49, 271; *ibid.* (1988), 23, 97; *ibid.* (1988), 23, 531.
- [5] Neumann Cryst H. Res. Technol. (1987), 22, 271; *ibid.* 1988, 23, 97; *ibid.* 1988, 23, 531.
- [6] Reddy R. R., Nazeer Ahammed Y., Rama Gopal K. and Raghuram D. V. Indian J. Pure Appl. Phys. 1999, 37, 25.
- [7] Narain S. Phys. Stat. Solidi (b). 1994, 182, 273.
- [8] Moss T. S. Phys. Stat. Solidi (b). 1985, 131, 415.
- [9] Neumann Cryst H. Res. Technol. 1983, 18, 665.
- [10] Ouahrani Tarik. Thèse de doctorat Université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen (2011).
- [11] S. Choi, G.B. Cha, S.C. Hong, S. Cho, Y. Kim, J.B. Ketterson, S.Y. Jeong, G.C. Yi, Solid State Commun. 122 (2002) 165.
- [12] A. Mackinno, Numerical data and functional relationships in science and technology, in: O. Madelung (Ed.), Landolt-Börnstein New Series, Group III, vol. 17, Pt. h, Springer, Berlin, 1985, p. 9.
- [13] F. Boukabrine a,b, F. Chiker Ab initio calculation of ZnSiAs₂ and CdSiAs₂ semiconductor compounds. Physica B 406 (2011) 169-176 .
- [14] A.A. Vaipolin, Sov. Phys. Solid State 15 (1973) 965.
- [15] Deus, P., Volland, U., Neumann, H.: Phys. Status Solidi A 108 (1988) 225
- [16] B. Mercey, D. Chippaux, A. Deschanvres, Materials Research Bulletin Vol 12(1977) 619
- [15] S. Mishra, B. Ganguli, J. Solid State Chem. 200 (2013) 279.
- [16] V.L. Shaposhnikov, A.V. Krivosheeva, V.E. Borisenko, Phys. Rev. B 85 (2012) 205201.
- [17] C.-W. Zhang and S.-S. Yan, Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 232-108.
- [18] G.A. Medvedkin, K. Hirose, T. Ishibashi, T. Nishi, V.G. Voevodin, K Sato, J. Cryst. Growth, 609 (2002) 236.

Conclusion et perspectives

La spintronique a déjà permis plusieurs avancées majeures en technologie. Le concept de la spintronique est donc une technologie émergente qui offre des perspectives intéressantes en matière d'intégrabilité, de vitesse de communication, de consommation et de non volatilité de l'information. C'est en ce sens que la spintronique a suscité un vif intérêt dans la communauté scientifique comme alternative à l'électronique classique qui aujourd'hui confrontée à des obstacles physiques majeurs dûs à une réduction accrue de la taille des composants. Dans ce cadre, de nouveaux matériaux sont étudiés dont les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Ces derniers associent les propriétés des semi-conducteurs avec le spin de l'électron pour donner de nouvelles fonctionnalités.

Ce travail représente une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de semi-conducteurs ferromagnétiques dilués à base du ZnSnAs_2 et ZnSiAs_2 .

Nous avons trouvé à travers l'étude de la structure de bande que le ZnSiAs_2 et ZnSnAs_2 sont des semi-conducteurs à gap direct, et qu'une fois qu'ils sont dopés avec du Mn ils présentent un caractère demi-métallique.

L'étude détaillée de la densité d'état totale et partielle nous a permis de déterminer le type d'hybridation, i.e. interaction d'échange entre l'orbitale p de l'Arsenic et l'orbital d du Manganèse. Cette interaction d'échange induit un couplage ferromagnétique pour le composé ZnSiAs_2 dopé au Mn pour les différentes distances entre les paires Mn-Mn, et pour le ZnSnAs_2 dopé au Mn, on observe le caractère antiferromagnétique qui est le plus dominant énergétiquement sauf pour la distance la plus proche entre paires Mn qui présente un caractère ferromagnétique stable. Cette étude est accompagnée par un balayage de quelques autres éléments des métaux de transition (Cr, Co, Fe, V) juste à titre comparatif sur l'effet de chacun de ces éléments sur les propriétés magnétiques de ces mêmes semi-conducteurs.

Ces résultats montrent l'intérêt du dopage introduit par les métaux de transition, du fait qu'avec de faibles pourcentages de dopage, nous pouvons obtenir de nouveaux matériaux susceptibles d'être largement utilisés dans la spintronique.

Comme perspective à ce travail, nous pouvons à court terme, reprendre les mêmes composés en leur appliquant cette fois-ci deux autres approximations en l'occurrence la LSDA+U (afin d'améliorer les erreurs dues à la sous-estimation du gap) et la nouvelle approximation relatif au potentiel de Beck-Johnson modifié pour effectuer une étude comparative avec les résultats de cette thèse. Nous pouvons aussi à moyen terme, lancer une étude à travers des méthodes classiques de Boltzmann sur l'influence de la température sur la stabilité du ferromagnétisme.

Résumé

L'étude des semi-conducteurs magnétique dilués (DMS) constitue, depuis plusieurs années, un sujet de recherché majeur en physique de la matière condensée. L'intérêt de ces composé est double, puisqu'ils sont, à la fois, des matériaux semi-conducteurs, et ferromagnétiques. Ce travail présente une contribution à l'étude des propriétés des matériaux chalcopyrites $ZnSnAs_2$ et $ZnSiAs_2$ dopé Mn. Les calculs des différentes propriétés structurales, électronique et magnétique ont été réalisé en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dont la méthode des ondes planes augmentées (LAPW) a été utilisée. On emploie l'approche supercell pour étudier l'effet du dopage du manganèse sur les interactions magnétiques dans $ZnSnAs_2$ et $ZnSiAs_2$ dopé Mn. L'étude détaillée de la densité d'état totale et partielle nous a permis de déterminer le type d'hybridation, i.e. interaction d'échange entre l'orbitale p de l'Arsenic et l'orbital d de Manganèse. Cette interaction d'échange induit un couplage ferromagnétique pour le composé $ZnSiAs_2$ dopé Mn pour toute les distance entre paires Mn, et pour le $ZnSnAs_2$ dopé Mn le caractère AFM est le plus dominant énergétiquement sauf pour la distance la plus proche entre paires Mn où dans ce cas le caractère FM est stable.

Mots-clés : Semi-conducteurs Magnétiques Dilués ; DFT ; LAPW ; Super-cellule.

Abstract

For several years, the study of the diluted magnetic semiconductors (DMS) has constituted a major subject of research in the condensed matter's physics. The interest of these compounds is double, since they are, at the same time, semiconductors, and ferromagnetic materials. This work presents a contribution to the properties study of a diluted ferromagnetic semiconductor $ZnSnAs_2$ and $ZnSiAs_2$ doped Mn. Calculations of the various structural, electronic and magnetic properties were based on the density functional theory (DFT). In which the method of the linearized increased plane waves (LAPW) was used. We employment the supercell's approach to study the dropping's effect of manganese on the magnetic interactions in $ZnSnAs_2$ and $ZnSiAs_2$ doped Mn. The detailed study of the total and partial density of states has allowed us to determine the type of hybridization, ie exchange interaction between the p orbital of Arsenic and Manganese d orbital. the exchange interaction between a Mn pairs is found to oscillate with the distance between them. Consequently, the AFM alignment is energetically favored in Mn-doped $ZnSnAs_2$ compounds, except for low impurity concentration associated with lower distances between neighboring Mn impurities, in this case the stabilization of FM increases and FM coupling for Mn- doped $ZnSiAs_2$.

Key words: Diluted Magnetic Semiconductors; DFT; LAPW; Supercell.

المخلص

دراسة شبه النواقل المغناطيسية الممددة، تكون منذ عدة سنوات موضوع بحث أولي في فيزياء المادة المكثفة، الهدف من هذه المركبات مزدوج. لأنهم في نفس الوقت مواد شبه ناقلة وفيرومغناطيسية. هذا العمل يمثل مساهمة في دراسة خصائص شبه النواقل المتمثلة في $ZnSnAs_2$ و $ZnSiAs_2$ المطعم ب Mn. دراسة مختلف الخصائص البنيوية، الالكترونية و المغناطيسية تمت بالاستناد على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) وذلك باستخدام طريقة الموجات المستوية المعدلة الخطية لجهد تام (LAPW) و التي تنفذ في برنامج wien2k باستعمال التقريب بالتدرج المعم GGA. قمنا باستعمال الخلية الفائقة لدراسة مفعول التهجين لذرات المنغنيز على التفاعلات المغناطيسية المؤثرة على المواد $ZnSnAs_2$ و $ZnSiAs_2$. و قد سمحت لنا الدراسة الجزئية و الكلية للكثافة بتحديد نوع التهجين. هذا التبادل التفاعلي يعطينا ازدواج فيرو مغناطيسي بالنسبة للمركب $ZnSiAs_2$ مهجن ب Mn لكل المسافات بين زوجي Mn اما فيما يخص المركب $ZnSnAs_2$ المهجن ب Mn فان الخاصية ضد الفيرومغناطيسية هي العالية ما عدا المسافة الأقرب بين الأزواج حيث في هذه الحالة الخاصية الفيرو مغناطيسية الأكثر استقرار.

الكلمات المفتاحية: شبه النواقل المخففة: DFT ;LAPW ;