N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

CIENTIFIQUE

UNIVERSITE DJILLALI LIARES FACULTE DES SCIENCIES EXACTES SIDI BEL ARRES

THESE DE DOCTORAT DE 3^{ème} CYCLE

Présentée par

BOUBLENZA DJAMEL EDDINE

Domaine : Science de la Matière 'SM' **Filière** : Physique **Spécialité** : Physique des Milieux Condensés

Intitulé

MODÉLISATION DE NOUVEAUX SEMICONDUCTEURS PAR UNE MÉTHODE DU PREMIER PRINCIPE

Soutenue le 14/07/2022 Devant le jury composé de :

 Président :
 Pr. ABBAR Boucif
 de l'Université de Sidi Bel-Abbès

 Examinateurs :
 Or. OAHANI Ameur
 de l'Université de SAIOA

 Or. OINE Khaled
 de l'Université de SAIOA

 Oirecteur de thèse :
 Pr. ZAOVI Ali
 de l'Université de Sidi Bel-Abbès

 Co-Oirecteur de thèse :
 Or. OFERMOUNI Mostefa
 de l'Université de Relizane

Année universitaire 2021-2022

Dédicaces

Je dédie ce travaille A Mes grands parents Mes parents Mes Frères et Ma Sœur Ma femme et à Mes enfants Mounib et Dina Tous ceux qui me sont proches.

Remerciements

Le travail que j'ai l'honneur de vous présenter, a été réalisé dans le laboratoire de Physique Computationnelle des Matériaux de l'Université de sidi bel Abbes.

Je remercie vivement Monsieur ZAOUI Ali, Professeur à l'université de Sidi bel Abbes pour m'avoir dirigé au cours de ce travail et pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur ABBAR Boucif, Professeur à l'Université de sidi bel Abbes, d'avoir accepté de présider le Jury de cette thèse.

Je remercie sincèrement Monsieur DAHANI Ameur, Maître de Conférences à l'Université de SAIDA, ainsi que Monsieur DINE Khaled Maître de Conférences à l'Université de SAIDA d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à Monsieur DJERMOUNI Mostefa pour l'aide précieuse qu'il n'a cessé de m'apporter tout le long de ce travail à travers ses conseils et son soutien.

Je tiens également à exprimer mes remerciements aux membres du laboratoire de Physique Computationnelle des Matériaux (LPCM) sans exception.

Et enfin Merci à tous mes proches, mes parents qui ont toujours été là pour moi pour me guider vers le droit chemin, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance, tous les membres de ma famille, ma femme qui m'a beaucoup encouragé et tous mes amies qui m'ont accompagné durant tout mon parcourt Mohamed BOUBCHIR et MEZOUAR, Kheir-Eddine, Amine BENYELLES et SID EL MERABEUT, Ramzi, Rachid, Abir.

Merci...

Table of	des	matières
----------	-----	----------

Dédicaces
Remerciements
Table des matières4
Liste des tableaux 10
IntroductionGénérale11
Chapitre I
I.1 Introduction
I.2 Généralités sur les semi-conducteurs
I.2.1 Définition d'un semi-conducteur 19
I.2.2 Types de Semi-conducteurs
I.2.3 Semi-conducteur intrinsèque
I.2.4 Semi-conducteur extrinsèque
a.Semi-conducteur extrinsèque type n20
b.Semi-conducteur extrinsèque type p20
I.2.5 Les semi-conducteurs II-VI
I.2.6 Les semi-conducteurs III-V
I.3 Les semi-conducteurs magnétiques dilués
I.3.1 Introduction
I.3.2 Définition
I.3.3 Classification des semi-conducteurs magnétique dilués

I.3.4 Les DMS IV (semi-conducteurs de base de l'électronique)	
I.3.5 Les DMS à base des semi-conducteurs III-V	
I.3.6 DMS à base des semi-conducteurs II-VI	
I.3.7 La famille de semi-conducteurs magnétiques à base des chalcopyrites	
I.4 Avantage des DMS à base des semi-conducteurs III-V et II-VI	27
I.5 La spintronique	28
I.5.1 Introduction	
I.5.2 Les principaux axes de la spintronique	
I.5.3 La magnétorésistance géante	
I.5.4 La magnétorésistance tunnel	
I.5.5 L'intégration de semi-conducteurs dans la spintronique	
Chapitre II	37
Théorie de la fonctionnelle de la densité	38
II.1 Introduction	
II.2. L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde	
II.2.1 Construction de l'opérateur Hamiltonien	
II.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer	40
II.2.3 Approximation de Hartree (électrons libres)	41
II.2.4 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	42
II.2.5 Les équations de Kohn et Sham	43
II.3 La fonctionnelle d'échange et de corrélation	44

II.3.1 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	45
II.3.2L'Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA :	46
II.3.4Résolution des équations de Kohn-Sham	48
II.4Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées	50
II.4.1Introduction	50
II.4.2 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées	51
II.4.3 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	51
II.4.4 Principe de la méthode LAPW/APW	53
II.4.4.1Les rôles des énergies de linéarisation	55
II.4.4.2 Développement en orbitales locales	56
II.4.4.3 La méthode LAPW+LO	56
II.4.4.4La méthode APW+lo	56
II.4.5 Le concept de la méthode FP-LAPW	57
II.4.6Le code Wien2k :	58
II.4.7 L'initialisation	58
II.4.7 Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant) :	59
II.4.8 Détermination des propriétés :	59
Références du chapitre II	61
Chapitre III	65
Résultats et Discussion	65
II.1.Introduction	66

II.2.Détails du calcul	68
II.3.Propriétés structurales	69
II.3.1.Structure cristalline	70
II.3.2.Paramètres d'équilibre	70
II.4.Étude de la structure électronique	76
II.4.1.Structure de bandes électroniques	76
II.4.2.Densité d'états	79
II.5.Étude des propriétés optiques	84
II.5.1.La fonction diélectrique	84
II.5.2.Le calcul des propriétés optiques à l'aide du code Wien2k	85
II.5.3.La fonction diélectrique des semi-conducteurs XY ₂ Z ₂	86
II.6.Étude comparative et sélective	86
II.7.L'effet du couplage spin orbite (SOC) et de la pression sur les SC-122	89
Références	92
Conclusion générale	97

Liste des figures

Figure I.1 : Silicium dopé au Phosphore a) T=0 °K. b) T≠0 °K20
Figure I.2 : Silicium dopé au Bore a) T=0 °K. b) T \neq 0 °K21
Figure I.3 : Partie du tableau périodique des éléments chimiques de Mendeleïev21
Figure I.4 : Extrait de la classification périodique des éléments
Figure I.5: Semi-conducteur hôte CdTe et le Semi-conducteur magnétique Dilue CdMnTe24
Figure I.6 : (a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques (c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire
Figure I.7 : Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante. (a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle
Figure I.8 : Effet tunnel entre deux couches ferromagnétiques F1 et F2 séparées par une barrière isolante I du potentiel rectangulaire déformée par l'application d'une tension V 32
Figure I.9 : Représentation schématique du Spin FET
Figure I.10 : Cycle auto-cohérant de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)49
Figure I.11:Potentiel « Muffin-Tin » (MT)51
Figure I.12 : L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K)60
Figure III.1: Les Structures cristallines des semi-conducteurs examinés. (a) tétragonale
I4/mmm structure pour semi-conducteurs de type 122 ; (b) un tétraèdre spécifique à deux
connexions en structure I4/mmm ; (c) le même que (b) avec une représentation du tétraèdre ;
(d) Structure hexagonale wurtzite P63mc pour semi-conducteurs III-V ; (e) identique à (d)
avec la représentation en tétraèdre. La cellule primitive wurtzite en (d) et (e) est illustrée
dans la structure tétragonale (cellule rouge en pointillés)69

Figure III.5: Les propriétés optiques, les structures de bande d'énergie et la densité d'états des composés BaZn2As2 BaZn2P2 et leurs analogues semi-conducteurs GaAs, AlSb calculés par approche TB-mBJ
Figure III.6: Les propriétés optiques, la structures de bande d'énergie et la densité d'états du composé et son analogues semiconducteur InP calculé par approche TB mBJ
Figure III.7: La densité d'états partielle du composé SrZn2P2 et de leur semi-conducteur analogue InP, calculé par l'approche TB-mBJ
Figure III.8: Les énergies de bande interdite directe des composés XY2Z2 comparées à celles des semi-conducteurs III–V et II-VI
Figure III.9: Schéma des différentes étapes de calcul de la fonction diélectrique Complexe avec le code Wien2k
Figure III.10: Le gap d'énergies par rapport aux données structurales des composés XY2Z2, III-V et II-VI
Figure III.11: Les gaps d'énergies par rapport aux données optiques des composés XY2Z2, III-V et II-VI
Figure III.12: Effet du couplage spin-orbite (SOC) sur la structure de bande des composés BaZn2P2, BaZn2As2 et SrZn2P2
Figure III.13: Effet de la pression hydrostatique sur la bande interdite des composés GaAs et BaZn2As2 88

Liste des tableaux

Tableau 1: detail du calcul DFT	68
---------------------------------	----

Tableau 2: Les paramètres de réseau a, c (Å) et le paramètre interne z ont été calculés dans la structure cristalline tétragonale de type ThCr2Si2 avec groupe spatial I4/mmm (n°139), de tous les composés XY2Z2, où les atomes X, Y et Z localiser aux positions wyckoff 2a (0, 0, 0), 4d (0, 1/2, 1/4) et 4e (0, 0, z) respectivement, et sont comparés à l'expérience......72

Introduction Générale

Un semi-conducteur (SC), comme le silicium, c'est un matériau qui n'est ni tout à fait un conducteur d'électricité, ni tout à fait un isolant. Il peut être soit l'un, soit l'autre selon diverses conditions. Le semi-conducteur est un matériau dont la conductivité électrique est intermédiaire entre celle des métaux et celles des isolants, les semiconducteurs traditionnels tels que le silicium, II-VI et III-V sont les plus célèbres dans le marché de l'électronique, et leurs applications sont multiples.

L'industrie actuelle de l'optoélectronique est à la recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et/ou chimiques spécifiques. Car, les propriétés du silicium sont insuffisantes à cause de mobilités des porteurs relativement petites et à cause de transitions électroniques indirectes au seuil d'absorption optique [1]. Le développement des composés semi-conducteurs III-V a été spectaculaire. En effet, ces composés présentent des performances bien supérieures à celles de silicium ou germanium. Ce sont des matériaux de choix pour toutes les applications micro-électroniques et optoélectroniques [2]. Pourtant les caractéristiques de ces matériaux et des composants sont sensibles à l'état de surface et de l'interface [3]. L'étude du fonctionnement des différents types de composants électroniques passe par une maîtrise préalable des phénomènes physiques régissant les propriétés des électrons dans les semi-conducteurs et leurs alliages. Les domaines d'application vont du consommateur à l'industriel et la demande en semi-conducteurs dans la technologie devrait être augmentée sous l'influence de plusieurs facteurs de demande.

L'industrie de l'informatique est de loin le domaine le plus générateur de demande de semi-conducteurs. Des ordinateurs portables aux serveurs, les produits semi-conducteurs alimentent toute la vie quotidienne. Comme la charge des données est devenue plus complexe, le besoin de puces informatiques avancées a augmenté. Par conséquent, l'informatique est devenue un moteur de demande critique pour l'industrie des semi-conducteurs. De même, des avions aux trains, en passant par les métros et l'automobile, tout devient plus automatisé et avancé. Ces industries exigent de nouvelles fonctionnalités qui peuvent fournir la sécurité et le divertissement en même temps. C'est là que des puces de semi-conducteurs efficaces sont nécessaires et sont donc devenues un élément essentiel de la demande pour les semi-conducteurs. En outre, les solutions filaires et sans fil dépendent fortement des semi-conducteurs. Avec l'augmentation du besoin de connectivité haute vitesse sécurisée, la demande de nouvelles solutions de semi-conducteurs s'est encore accrue. Cela fait des télécommunications un autre grand moteur de la demande pour l'industrie des semi-conducteurs. Également, la fabrication de pointe est devenue

automatisée, et la fabrication sans erreur nécessite des puces intelligentes. Ainsi, les appareils grand public deviennent plus intelligents et plus rapides, augmentant ainsi le besoin de semiconducteurs avancés.

Ces facteurs de demande créent un nouveau marché, qui exige souvent de nouvelles caractéristiques, des nouvelles fonctionnalités, ainsi de nouveaux matériaux semiconducteurs mieux adaptés et plus avancés.

Alors qu'en réalité nous vivons actuellement une pénurie de semiconducteurs. Certains journaux ont signalé cette détresse [4-5]. De ce fait, nous ne pouvons pas s'appuyer que sur les SC classique, sachant que ces derniers sont très limités du point de vue utilisation dans le domaine de la spintronique. La spintronique, également connue sous le nom 'électronique de spin', est l'étude de non seulement la charge de l'électron, mais aussi le spin intrinsèque de l'électron et de son moment magnétique associé, dans des dispositifs semi-conducteurs [6].

Les systèmes spintroniques sont souvent réalisés dans des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Cette terminologie désigne un semiconducteur dans lequel une quantité faible d'ions de la matrice hôte semiconductrice a été remplacée par des ions magnétiques, souvent un ion de la série des métaux de transition. En effet, le dopage d'un semi-conducteur avec un élément magnétique tel que le GaAs est susceptible de lui conférer les propriétés d'un matériau ferromagnétique [7], tout en conservant le caractère semi-conducteur. Cela permet de manipuler l'état de spin des porteurs ainsi que la densité de porteurs, par l'intermédiaire de champs magnétiques et électriques.

Le semi-conducteur GaAs devient un semi-conducteur magnétique dilué lorsqu'on y introduit une impureté magnétique comme le manganèse (Mn), qui porte un *spin* et donc un moment magnétique. Ce sont les porteurs de charges du semi-conducteur qui assurent le couplage ferromagnétique entre les moments magnétiques localisés sur les impuretés [7]; c'est un mécanisme qui existe dans les métaux magnétiques ; néanmoins, les densités de charges et les densités de moments magnétiques dans les DMS sont beaucoup plus faibles et les températures critiques obtenues jusqu'à maintenant sont bien inférieures à la température ambiante.

Les recherches actuelles portent sur deux axes :

- D'une part, augmenter la température de Curie en améliorant la qualité d'un matériau donné, ou en cherchant des matériaux plus favorables ;
- D'autre part, apprendre à fabriquer des composants élémentaires de l'électronique de *spin* à partir des semi-conducteurs magnétiques dilués actuels.

Les chercheurs ont exploré plusieurs formes de DMS. Quoique, ce type de DMS montre une température de Curie moins importante par rapport à la température ambiante à cause de la solubilité chimique limitée, ce qui se traduit par des échantillons métastables uniquement disponibles sous forme de couches minces épitaxiales [8].

Pour surmonter ces difficultés, certains nouveaux types de matériaux DMS ont été découverts récemment pour contrôler séparément le degré de liberté de dopage, de la charge et du spin [9-11]. Cette séparation a été proposée pour la première fois dans les demi-Heusler. Pour obtenir le magnétisme de spin [10], des spécimens massifs de *Li(Zn, Mn)As* ont été fabriqué avec des charges injectées via des concentrations en excès de *Li* et la substitution isovalente (Mn²⁺, Zn²⁺). Li (Zn, Mn) As est considéré comme le représentant de la nouvelle génération du ferromagnétisme, offrant une nouvelle façon de rechercher de nouveaux matériaux DMS. Peu de temps après, un autre nouveau DMS ferromagnétique massif (en volume) a été synthétisé, il s'agit du composé de la structure tétragonale de type-122 'Ba_{1-x}K_xZn_{2-y}Mn_yAs₂'; ce qui était attendu avoir une température de Curie plus élevée [11]. Les porteurs de trous ont été fournis via la substitution isovalente de Zn²⁺ par Mn²⁺. Cette famille de DMS à offert plusieurs avantages par rapport aux DMS conventionnels.

L'une des nombreuses structures qui peuvent offrir cette opportunité est le cristal d'une structure tétragonale de type ThCr₂Si₂ [12], bien que depuis 2008, cette structure soit à l'origine de la supraconductivité à haut température critique (HTC) dans le fer en couches de pnictures et de chalcogénures [13]. Très peu de travaux théoriques ou expérimentaux ont étudiés les propriétés semi-conductrices de ces matériaux. Récemment, N.S. Sangeetha et al. [14] ont confirmé que BaMn₂Sb₂ est un semi-conducteur en utilisant des données de diffraction des rayons X. BaZn₂Pn₂ (Pn=P, As, Sb) ces composés ont également été trouvés semi-conducteurs avec un petit gap [15–21]. D'autres chercheurs ont été capable de synthétiser de nouveaux DMS à semi-conducteurs magnétiques dilués en dopant des matériaux de type 122 par des éléments de métaux de transition [21–26]

L'une des principales préoccupations des chercheurs est de trouver une matrice semiconductrice hôte fonctionnelle pour les dispositifs optoélectroniques et spintronique. Dans ce travail, nous avons traité d'éventuels semi-conducteurs basés sur la célèbre structure 122.

A cet effet, L'objectif de ce travail est d'une part, de trouver plusieurs semiconducteurs de type 122 favorables aux applications de l'électronique de spin ; et d'autre part, de proposer des nouveaux DMS à base des SC-122 qui peuvent être facilement synthétisé). Afin de souligner l'intérêt que ces matériaux peuvent offrir, nous avons établi une comparaison minutieuse entre la structure électronique des systèmes 122 et celle des semi-conducteurs conventionnels. Par ailleurs, nous montrons les similitudes entre ces deux matériaux afin de prédire de nouveaux semi-conducteurs plus attractifs.

Cette thèse s'articule en trois chapitres :

Le premier chapitre est une littérature sur les semi-conducteurs, avec une présentation des travaux déjà publiés sur les différends semiconducteurs classiques, tels que les III-V et II-VI. Ce chapitre présente également une description des principales propriétés physiques des composé III-V et II-IV et leurs DMS associes. Dans le deuxième chapitre, nous fournirons l'ensemble des concepts théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode de calcul utilisée. Dans le troisième chapitre, nous nous présentons et nous discuterons les résultats obtenus et enfin nous terminerons par une conclusion générale en évoquant les principaux résultats obtenus et leur rapport significatif sur ce vaste thème de recherche.

Références bibliographiques de l'introduction générale

[1] I.A. Buyanova, W.M. Chen, et B. Monemar, MRS Internet J. NNitride Semicond REs.6, (2001)1.

[2] « Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques », H. Mathieu, H. Fanet, Edition Dunod, Paris, 2009

[3] BELROUL RAFEKA, thèse de doctorat "étude de nano composants à base des matériaux III-V, CARACTERISATIONS ELECTRIQUES ET MODELISATIONS DES PHENOMENES DE TRANSPORT ASSOCIEES" (2019)161.

[4] Par Le Parisien avec AFP Le 14 novembre 2021 à 20h11 (journal électronique)

[5] BFM Buissness Olivier Chichportich Le 05/01/2022 à 12 :42 (journal électronique)

[6] Sabpreet Bhatti, Rachid Sbiaa ,Atsufumi Hirohata Hideo Ohno Shunsuke Fukami S.N. Piramanayagam "Spintronics based random access memory: a review" materialstoday 20(2017)530.

[7] L. Besombes, D. Ferrand, H. Mariette, and J. Cibert, "Semi-conducteurs magnétiques dilués," *Bull. la Société Française Phys.*, no. 153, pp. 5–9, Mar. 2006.

[8] K. Zhao, Z. Deng, X.C. Wang, W. Han, J.L. Zhu, X. Li, Q.Q. Liu, R.C. Yu, T. Goko,

B. Frandsen, L. Liu, F. Ning, Y.J. Uemura, H. Dabkowska, G.M. Luke, H. Luetkens, E.

Morenzoni, S.R. Dunsiger, A. Senyshyn, P. Boni, C.Q. Jin, Nat. Commun. 4 (2013) 1442.

[9] J. Mašek *et al.*, "Dilute Moment n-Type Ferromagnetic Semiconductor Li(Zn,Mn)As," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 6, p. 067202, Feb. 2007.

[10] Z. Deng *et al.*, "Li(Zn,Mn)As as a new generation ferromagnet based on a I–II–V semiconductor," *Nat. Commun.*, vol. 2, no. 1, p. 422, Sep. 2011.

[11] K. Zhao *et al.*, "New diluted ferromagnetic semiconductor with Curie temperature up to 180 K and isostructural to the '122' iron-based superconductors," *Nat. Commun.*, vol. 4, no. 1, p. 1442, Jun. 2013.

[12] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes, and R. Pöttgen, "Spindensity-wave anomaly at 140 K in the ternary iron arsenide BaFe2 As2," *Phys. Rev. B* -*Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 78, no. 2, pp. 2–5, 2008.

[13] M. Rotter, M. Pangerl, M. Tegel, and D. Johrendt, "Superconductivity and Crystal Structures of (Ba 1 Å x K x) Fe 2 As 2 (x = 0 - 1)**," vol. 2, pp. 7949–7952, 2008.

[14] N. S. Sangeetha, V. Smetana, A. Mudring, and D. C. Johnston, "PHYSICAL REVIEW B 97, 014402 (2018) Antiferromagnetism in semiconducting SrMn 2 Sb 2 and BaMn 2 Sb 2 single crystals," vol. 014402, pp. 1–12, 2018.

[15] "AMn2P2_synthesis_structure.pdf.".

[16] Y. Singh *et al.*, "Magnetic order in BaMn₂As₂ from neutron diffraction measurements," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 80, no. 10, pp. 1–4, 2009.

[17] S. Calder *et al.*, "Magnetic structure and spin excitations in BaMn2Bi2," *Phys. Rev. B* - *Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 89, no. 6, pp. 1–6, 2014.

[18] I. R. Shein and A. L. Ivanovskii, "Elastic, electronic properties and intra-atomic bonding in orthorhombic and tetragonal polymorphs of BaZn2As2 from first-principles calculations," *J. Alloys Compd.*, vol. 583, pp. 100–105, 2014.

[19] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachouane, and J. C. Bernède, "Structure, composition and optical properties of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 68, no. 1–3, pp. 175–179, 2001.

[20] C. Y. Tsay, K. S. Fan, S. H. Chen, and C. H. Tsai, "Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol-gel method," *J. Alloys Compd.*, vol. 495, no. 1, pp. 126–130, 2010.

[21] T. V. Prevenslik, "Acoustoluminescence and sonoluminescence," J. Lumin., vol. 87, pp. 1210–1212, 2000.

[22] C. N. Xu, T. Watanabe, M. Akiyama, and X. G. Zheng, "Preparation and characteristics of highly triboluminescent ZnS film," *Mater. Res. Bull.*, vol. 34, no. 10–11, pp. 1491–1500, 1999.

[23] W. Tang and D. C. Cameron, "Electroluminescent zinc sulphide devices produced by sol-gel processing," *Thin Solid Films*, vol. 280, no. 1–2, pp. 221–226, 1996.

[24] B. M. Basol, "Electrodeposited CdTe and HgCdTe solar cells," *Sol. Cells*, vol. 23, no. 1–2, pp. 69–88, 1988.

[25] K. Lischka, "Epitaxial ZnSe and cubic GaN: Wide-band-gap semiconductors with similar properties?," *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 202, no. 2, pp. 673–681, 1997.

[26] K. Ando *et al.*, "Highly efficient blue-ultraviolet photodetectors based on II-VI widebandgap compound semiconductors," *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 229, no. 2, pp. 1065–1071, 2002.

Chapitre I

Généralités sur les semiconducteurs

I.1 Introduction

Après les résultats déterminants et impressionnants enregistrés dans la technologie de différents domaines comme la microélectronique la recherche des composants présentant de nouvelles propriétés conduit de nombreux laboratoire de recherche à s'intéresser aux composés semi-conducteurs

I.2 Généralités sur les semi-conducteurs

I.2.1 Définition d'un semi-conducteur

Un semi-conducteur est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais la probabilité que les électrons puissent contribuer au courant est faible, mais suffisamment grande. Il existe deux types de conduction dans les semi-conducteurs : la conduction électronique et la conduction par trou [1]. Lorsque certaines liaisons entre les atomes du cristal sont rompues, les électrons peuvent se déplacer librement. L'endroit où le lien est rompu s'appelle un trou. Sous l'action du champ électrique, les électrons se déplacent dans la direction opposée à la direction du champ électrique et les trous se déplacent dans la direction du champ électrique.

Les semi-conducteurs sont principalement les éléments de la colonne IV du tableau de classification des éléments (Si, Ge), mais il existe également des composés III-V (GaAs, GaN, AlAs, AlP, InP) ou II-VI (ZnS, CdS, CdSe, CdTe). Le silicium est le matériau semiconducteur le plus utilisé dans le commerce en raison de ses bonnes propriétés, et même si des dizaines d'autres semi-conducteurs sont utilisés, tels que le germanium, l'arséniure de gallium ou le carbure de silicium, son abondance naturelle est identique.

I.2.2 Types de semi-conducteurs

I.2.3 Semi-conducteur intrinsèque

Si le nombre d'électrons est égal au nombre de trous, le semi-conducteur est dit être un semiconducteur intrinsèque. La teneur en impuretés est très faible (moins d'un atome pour 1013 atomes d'éléments semi-conducteurs).

I.2.4 Semi-conducteur extrinsèque

Un semi-conducteur extrinsèque contenant un atome pour 10⁵ atomes d'un élément semi-conducteur, sa teneur en impuretés est très élevée, alors le semi-conducteur est appelé semi-conducteur extrinsèque. Selon la nature des impuretés. Il existe deux types de semiconducteurs externes [2] :

a. Semi-conducteur extrinsèque type n

En, considèrent un semi-conducteur tétravalent, tel que Si ou Ge. Il cristallise dans une structure dans laquelle chaque atome est connecté de manière covalente à quatre atomes adjacents. Introduisons un atome à cinq électrons de valence (phosphore, arsenic, antimoine...). Il remplace un atome dans le cristal.

Parmi les électrons d'impuretés, quatre participeront à la liaison avec les voisins, et le cinquième restera unique. L'atome d'impureté a un niveau d'énergie connexe appelé niveau donneur, qui est situé directement en dessous de la bande de conduction. Dans ce cas, le semi-conducteur est appelé de type n.



Figure I.1: Silicium dopé au Phosphore a) T=0 °K. b) T≠0 °K

b. Semi-conducteur extrinsèque type p

Si nous introduisons des atomes d'impuretés (aluminium bore ou gallium) avec trois électrons de valence. Cet atome ne peut saturer que trois liaisons. Par conséquent, chaque atome d'impureté est dépourvu de liaison, ce qui correspond au niveau d'énergie au-dessus de la bande de valence, appelé niveau accepteur. Les semi-conducteurs sont appelés types p.



Figure I.2 : Silicium dopé au Bore **a**) T=0 °K. **b**) T≠0 °K.

I.2.5 Les semi-conducteurs II-VI

Les semi-conducteurs II-VI sont formés par l'association d'atomes de la colonne II avec des atomes de la colonne VI du tableau périodique des éléments chimiques (tableau I.1) [3]. Les composés II-VI sont des semi-conducteurs à bande interdite directe. Ils ont généralement une bande interdite assez large, supérieure à 2 eV [4,5].

							IIIA	IVA	VA	VIA
							¹⁰ ₅ B	${}^{12}_{6}C$	¹⁴ ₇ N	8 ¹⁶ 80
VIB	VIIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	²⁷ Al	²⁸ ₁₄ Si	$^{31}_{15}P$	32 16 S
$^{52}_{24}Cr$	⁵⁵ Mn	⁵⁶ Fe	⁵⁹ Co	⁵⁸ ₂₈ Ni	⁶³ ₂₉ Cu	⁶⁵ ₃₀ Zn	⁶⁹ 31Ga	⁷⁴ 32 Ge	⁷⁵ 33 As	⁸⁰ 34 Se
⁹⁶ 42Мо	98 Tc	¹⁰² ₄₄ Ru	¹⁰³ ₄₅ Rh	¹⁰⁶ Pd	¹⁰⁷ Ag	¹¹⁴ Cd	¹¹⁵ ₄₉ In	¹²⁰ Sn	¹²¹ ₅₁ Sb	¹³⁰ Te
¹⁸⁴ ₇₄ W	¹⁸⁷ ₇₅ Re	¹⁹² ₇₆ Os	¹⁹³ ₇₇ Ir	¹⁹⁵ ₇₈ Pt	¹⁹⁷ 879 A u	²⁰² ₈₀ Hg	²⁰⁵ 81 Ti	²⁰⁸ ₈₂ Pb	²⁰⁹ 83 Bi	²¹⁰ ⁸⁴ Po
					-					

Figure I.3 : Partie du tableau périodique des éléments chimiques de Mendeleïev montrant les

Demi-métaux

Non-métaux

Métaux de transition Métaux pauvres

différents types de métaux.

La dernière orbite des atomes du groupe II n'a que deux électrons, tandis que la couche externe des atomes du groupe VI contient six électrons de valence, dont deux sur l'orbitale (s) et quatre sur l'orbitale (p). Par conséquent, le matériau IIVI contiendra des liaisons hybrides de type sp3, où chaque cation (élément II) existe dans l'environnement tétraédrique de l'anion (élément VI) et vice versa. Ces liaisons sont polaires, entre liaisons ioniques et covalentes [6].

I.2.6 Les semi-conducteurs III-V

Les matériaux semi-conducteurs des groupes III-V sont des composites formés d'éléments de la colonne III (th) et de la colonne V (th) du tableau périodique de Mendeleïev. Le tableau II-1 compile des extraits de cette classification (les chiffres du haut et du bas représentent respectivement le numéro atomique et la masse atomique). Par conséquent, de nombreux composés binaires peuvent être produits [7]. Si la somme des électrons des deux espèces est égale à 8 électrons, un semi-conducteur peut être obtenu.

III	IV	V
⁵ _{10,81} <i>B</i>	$^{6}_{12,01}C$	⁷ _{14,01} N
$^{13}_{26,98}Al$	¹⁴ _{28,09} Si	$^{15}_{30,97}P$
³¹ _{69,74} Ga	³² _{72,59} Ge	³³ _{74,92} A.s
⁴⁹ 114.82 <i>In</i>	⁵⁰ _{118,69} Sn	⁵¹ _{121,75} Sb

Figure I.4 : Extrait de la classification périodique des éléments montrant les éléments de groupes III, IV et V.

La figure 4 montre une représentation simplifiée du tableau périodique de Mendeleïev, permettant de comprendre les composés et alliages possibles. Par exemple :

- Ga : le nombre d'électron de valence est 3 électrons.

- As : le nombre d'électron de valence est 5 électrons.

Donc :

Ga + As = GaAs : est un semi-conducteur car la somme des électrons des deux espèces (Ga et As) est égale à 08 électrons. Telle que (GaAs) il satisfait à la condition du

Bragg (2d sin q=n l). Qui représente la loi de déplacement des électrons.

I.3 Les semi-conducteurs magnétiques dilués

I.3.1 Introduction

Ces dernières années, de nombreuses études expérimentales et théoriques se sont concentrées sur un nouveau groupe de semi-conducteurs aux caractéristiques uniques (appelés « semi-conducteurs magnétiques dilués »), ouvrant ainsi la voie à une nouvelle science : la spintronique est considérée l'un des importants verrous technologiques. L'idée n'est pas seulement de gérer l'information en utilisant la charge d'électrons, mais aussi de gérer l'information à travers les caractéristiques de spin des électrons afin de créer de nouvelles fonctions et de nouveaux dispositifs électroniques, tels que les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Nommés aussi semi-conducteurs semi magnétiques (SMSC).

La terminologie qui désigne les semi-conducteurs qui présentent une phase magnétique (ferromagnétisme, antiferromagnétisme,) a évolué au cours du temps. Les termes de semiconducteurs magnétiques dilués (DMS pour Diluted Magnetic Semiconductor) ou de semiconducteur semi magnétique ont été utilisés à partir des années soixante quand ces semiconducteurs présentaient une phase magnétique verre de spin. La dénomination "semiconducteur ferromagnétique" s'est manifester au début des années 90 quand les développements des techniques d'élaboration ont permis d'incorporer une quantité plus importante d'éléments magnétiques dans les semi-conducteurs III-V et à partir du moment où ces semi-conducteurs présentaient une phase ferromagnétique clairement définie.

I.3.2 Définition

Le DMS ou SMSC est un semi-conducteur dont certains atomes sont substitués par des ions avec des moments magnétiques du cation de semi-conducteur hôte (Figure 5), comme la série d'ions de métaux de transition, qui permet de produire le semi-conducteur le plus proche possible du semi-conducteur de la microélectronique. Ce DMS présente aussi des propriétés magnétiques et semiconductrices. C'est la combinaison des avantages de la microélectronique et de la possibilité de la spintronique qui produit de nouveaux dispositifs avec deux fonctions électronique et magnétique.



Figure I.5: Semi-conducteur hôte CdTe et le Semi-conducteur magnétique Dilue CdMnTe

Au fil du temps, le terme désignant les semi-conducteurs à phases magnétiques (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, état du verre de spin, etc.) s'est développé. Depuis les années 60's, lorsque ces semi-conducteurs ont une phase magnétique de verre de spin, le terme « semi-conducteur magnétique dilué » (DMS) a été utilisé. Le terme « semi-conducteur ferromagnétique » existe depuis le début des années 90's. À cette époque, les progrès de la technologie qui ont permis d'ajouter plus d'éléments magnétiques aux semi-conducteurs III-V. Depuis lors ces semi-conducteurs présentaient une phase ferromagnétique clairement définie.

I.3.3 Classification des semi-conducteurs magnétique dilués

En fait, il existe plusieurs types de semi-conducteurs (Figure I.6). D'une part, nous avons des semi-conducteurs non magnétiques (a) qui ne contiennent aucun élément magnétique ; d'autre part, les semi-conducteurs ont des réseaux périodiques d'éléments magnétiques (c). Le chauffage de ces matériaux est un moyen qui permet de perturber cette séquence magnétique et de créer une confusion. Donc, pour chaque matériau magnétique, il existe une température au-dessus de laquelle il perd ses propriétés magnétiques, c'est la température de Curie (de Pierre Curie prix Nobel de physique). Au-dessus de cette température, le matériau est dans un état désordonné appelé paramagnétisme. Cependant, ces matériaux sont difficiles à synthétiser, et leur structure cristalline est assez différente de celle des semi-conducteurs classiques tels que Si ou GaAs. Les caractéristiques des semi-conducteurs sont généralement modifiées par dopage. Il suffit d'introduire des impuretés dans leur matrice pour obtenir des composés de type n ou p. En appliquant le même principe

au dopage des éléments magnétiques, on obtient le DMS (c), qui est un mélange entre (a) et (b).



Figure I.6 : (a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques (c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.

On trouve dans la nature des semi-conducteurs ferromagnétiques (FM) ou ferrimagnétiques (FiM) tels que l'EuO ainsi que des spinelles semi-conducteurs dans lesquels les ions magnétiques forment un réseau périodique. Ces matériaux ne sont généralement ni faciles à élaborer ni compatibles 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, généralement inférieure à 100K. Donc, nous pouvons dire que le DMS est la solution pour avoir un semiconducteur magnétique.

Nous pouvons classer les DMS en plusieurs types selon sa matrice de semiconducteur hôte : III-V, ou nous pouvons trouver GaMnAs et InMnAs, IV, IV-VI, comme $Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$ et. II-VI, comme ZnTMO et Cd (TM) Te (TM = ions de la série des métaux de transition). De nombreux autres oxydes semi-conducteurs ont également été étudiés, tels que TiO₂, SnO₂ et HfO.

I.3.4 Les DMS IV (semi-conducteurs de base de l'électronique)

Ces dernières années, plusieurs groupes de recherche ont signalé la présence de phases ferromagnétiques dans ces matériaux. On peut remarquer les résultats obtenus sur le germanium dopé en Mn [15] ou en Cr [16], ou SiC dopé en Fe, en Ni ou en Mn [17].

I.3.5 Les DMS à base des semi-conducteurs III-V

Le DMS III-V (principalement dopés au manganèse) fait désormais l'objet de nombreuses publications. Le premier composé étudié dans la couche mince était l'arséniure d'indium dopé au Mn. L'équipe d'H. Ohno a rapporté en 1989 que le ferromagnétique In₁₋ _xMn_xAs peut être induit par le dopage de manganèse [18]. Puis, ils ont prouvé en 1992 que le ferromagnétisme est causé par les trous [19]. Depuis 1996, ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes de recherche à étudier les semi-conducteurs III-V dopés au Mn, en particulier les composés Ga_{1-x}Mn_xAs [20]. De nombreuses publications expérimentales et théoriques ont été publiées. Dans le DMS III-V composé de manganèse, l'ion magnétique divalent Mn²⁺ est l'accepteur. Le couplage ferromagnétique porté par le porteur de charge joue un rôle dominant. Alors, le magnétisme et le dopage de charge qui sont totalement liés, ce qui cause un principal inconvénient pour non seulement l'élaboration de l'échantillon, mais aussi, difficile pour la compréhension de ces systèmes.

I.3.6 DMS à base des semi-conducteurs II-VI

Au cours des années 70's et 80's, le DMS II-VI (essentiellement tellurure et séléniure) dopé au manganèse, au fer ou au cobalt a été intensivement étudié. Les propriétés magnétiques de ces DMS II-VI sont déterminées par l'interaction antiferromagnétique de super échange entre les spins localisés. Cela provoque les propriétés du verre paramagnétique, antiferromagnétique ou de spin, en fonction de la concentration des ions magnétiques liés.

Les progrès de la technologie de croissance, en particulier le meilleur contrôle du dopage de ces semi-conducteurs, ont permis de mettre en évidence la phase ferromagnétique causée par les porteurs mobiles (trous) [21]. Actuellement, les recherches portent sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques des hétéro-structures (comme les puits quantiques) et des semi-conducteurs ferromagnétiques ($Zn_{1-x}Co_xO$, $Zn_{1-x}Cr_xTe$) à température ambiante.

I.3.7 La famille de semi-conducteurs magnétiques à base des chalcopyrites

Jusqu'à présent, seuls les résultats des matériaux massifs $(Zn_{1-x}Mn_xGeP_2 \text{ et } Cd_{1-x}Mn_xGeP_2)$ ont été rapportés (Tc ~ 310K). Parmi ces différentes familles de semi-

conducteurs magnétiques, les chalcogénures ne semblent actuellement pas être de bons candidats pour la réalisation de dispositifs, notamment en raison de la difficulté de mise au point de ces matériaux et de leur faible température de Curie. L'avantage de la chalcopyrite est que la température de Curie est supérieure à 300K, mais ces composés sont difficiles à incorporer dans des structures IV ou III-V. Cependant, ces chalcopyrites ont la particularité d'avoir une phase ferromagnétique pour les composés de type p ou n.

I.4 Avantage des DMS à base des semi-conducteurs III-V et II-VI

Nous avons résumé certains des principaux avantages des DMS III-V et II-V ensemble. Cela aide à comprendre pourquoi ces matériaux sont si courants dans la recherche en spintronique.

 Premièrement, certains sont compatibles cristallographiquement avec les dispositifs existants : par exemple, nous pouvons intégrer des couches d'alignement de spin à base de séléniure sur des dispositifs GaAs existants.

- Ensuite, ils présentent certains avantages inhérents : les porteurs polarisés ont une longue durée de vie (jusqu'à 100 ans) et peuvent transmettre des centaines de nanomètres. Haute efficacité de polarisation et d'injection de spin ; positionnement des porteurs dans l'hétérostructure de puits quantiques ou de points quantiques. De plus, l'ingénierie des bandes peut également se développer sur ces matériaux : Ajustement du gap, du paramètre de maille, des contraintes, en fonction des besoins

- Ces matériaux ont également des propriétés magnétiques intéressantes ; bon Evidemment, il y a une phase ferromagnétique au-dessus de la température ambiante Très important. Citons également le fait que l'importance de leur facteur de Lande, qui Quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, assure Un splitting Zeeman conséquent. Les propriétés dépendantes du spin, telle que la rotation de Faraday géante est ainsi amplifiée, et un champ magnétique assez faible peut suffire pour Polariser totalement les porteurs au niveau de fermi.

I.5 La spintronique

I.5.1 Introduction

La spintronique est une technologie émergente qui utilise non seulement la charge électrique, mais utilise également le spin des électrons pour coder les informations. Le spin complètement négligé dans l'application de la microélectronique classique crée de nouveaux phénomènes physiques qui fournissent des informations intéressantes en termes d'intégrabilité, de vitesse de communication, de consommation et de non-volatilité des informations. En ce sens, les appareils spintronique ont suscité un grand intérêt dans la communauté scientifique en remplaçant les appareils électroniques classiques.

Les appareils électroniques classiques d'aujourd'hui font face à d'énormes obstacles physiques dus à la réduction supplémentaire de la taille des composants.

I.5.2 Les principaux axes de la spintronique

1/ Dans les matériaux non magnétiques, qu'ils soient métalliques, isolants ou semiconducteurs le nombre d'électrons de spin up et de spin down est le même. En revanche, dans les matériaux magnétiques, le nombre d'électrons spin-up et spin-down est différent, car c'est cette différence qui donne naissance au moment magnétique macroscopique non nul. Dans les métaux magnétiques courants (fer, cobalt, nickel et leurs alliages), les électrons responsables du magnétisme sont les mêmes que ceux impliqués dans le transport électrique. L'asymétrie de spin des porteurs est le premier fondement de la spintronique.

2/ Dans les métaux le mouvement des électrons est ralenti par diffusion due aux impuretés du réseau, aux défauts (dislocations, joints de grain, ...) et aux excitations collectives (phonons, magnons) : c'est l'origine de la résistance électrique. En première approximation, la probabilité de diffusion avec inversion de spin pendant la collision d'électrons et d'autres processus de diffusion pendant le passage du courant est négligeable. En d'autres termes, en première approximation, le spin des électrons est conservé. On peut donc penser que ces deux espèces électroniques (électrons de spin up et de spin down) conduisent le courant en parallèle. C'est l'approximation de Mott, le deuxième pilier de base de la spintronique.

3/ D'autre part, tout phénomène de diffusion sollicitant un état final dans lequel la particule peut être diffusée, on comprend tout de suite que dans un métal magnétique, puisque le nombre d'électrons est différent pour les électrons de *spin up* et de *spin down*, la probabilité de diffusion va être distincte selon le spin des électrons conducteurs du courant qui est parallèle (up) ou antiparallèle (down) par rapport à l'aimantation macroscopique locale. Cette propriété, appelée diffusion dépendant du spin, est la troisième brique de base de la spintronique.

4/ Enfin, lorsqu'un courant est injecté d'un matériau magnétique à un matériau non magnétique, une divergence se produit à l'interface, car le nombre d'électrons de *spin up* et de spin down est différent dans un métal magnétique alors qu'il est identique dans le métal non magnétique. Par conséquent, le système doit passer d'un état de spin déséquilibré à un état de spin équilibré, ce qui induit l'apparition d'une zone de transition où l'asymétrie de spin diminue progressivement. La faible probabilité de diffusion avec inversion de spin entraîne une longueur de transition significative, connue sous le nom de longueur de diffusion de spin. Cet effet d'accumulation de spin est la quatrième pierre angulaire de la spintronique. L'asymétrie de spin, la diffusion dépendante du spin, l'approximation de Mott et l'accumulation de spin sont À l'œuvre des propriétés originales observées dans les hetero structures alternant métaux magnétiques, métaux non magnétiques, isolants et semiconducteurs.

I.5.3 La magnétorésistance géante

Le principe de fonctionnement d'une GMR est basé sur un empilement de multicouches métalliques, ferromagnétiques et non magnétiques. Un changement de résistance important est observé lorsqu'elle est sous l'effet d'un champ magnétique externe, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives, passent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné. Afin de clarifier le principe de l'effet GMR, on considère deux configurations caractérisées par un empilement de deux couches ferromagnétiques à magnétisation parallèle (figure 7.a) et antiparallèle (figure 7.b) séparées par une couche conductrice non-magnétique [1].

Les électrons qui contribuent à la conduction électrique peuvent avoir un spin parallèle (majoritaire \uparrow) ou opposé (minoritaire \downarrow) par rapport à l'aimantation des couches. La trajectoire d'un électron est déterminée par son spin, car dans le cas du spin opposé à la

magnétisation, le phénomène de diffusion est plus fort, et dans le cas contraire, le phénomène de diffusion est faible. Dans une configuration avec des couches de magnétisation parallèles, la plupart des électrons de spin (up) diffusent à peine à travers la structure (flèche verte), tandis que les électrons de spin (down) diffusent plus fortement (flèche rouge). Dans la configuration antiparallèle, les électrons sont tous diffusés et donc la résistance de la structure est plus forte.

Dans le cas d'absence de champ magnétique extérieur, les axes d'aimantation des couches ferromagnétiques successives sont opposés et la résistance est au maximum alors qu'en présence d'un champ magnétique, les axes d'aimantation des couches ferromagnétiques se disposent progressivement dans l'axe du champ magnétique appliqué et la résistance électrique de la structure baisse.



Figure I.7 : Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante. (a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle.

I.5.4 La magnétorésistance tunnel

Un effet identique à la magnétorésistance géante, appelé magnétorésistance tunnel (TMR) a été observé dans des systèmes composés de deux électrodes ferromagnétiques

(couche libre et couche piégée) séparées par une couche isolante (dénommée barrière tunnel) dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre. La couche piégée joue le rôle de couche de référence, son aimantation étant fixe soit par couplage avec une couche fortement antiferromagnétique, soit du fait de son caractère magnétique plus dur (champ coercitif plus élevé). L'autre couche ferromagnétique garde la possibilité de changer son orientation selon celle du champ magnétique appliqué.

En 1975, après les premières expériences de Tedrow et *al*. Sur le transport tunnel dépendant du spin [2], Jullière [3] étudie la magnétorésistance tunnel dans une tricouche Fe/GeO_x/Co (GeO_x ; oxyde de germanium amorphe) à basse température. L'effet disparaît par application d'une faible tension ou par élévation de la température. S'inspirant du travail de ses devanciers, Jullière a développé un modèle fondé sur deux suppositions pour rendre compte de cette TMR. La première hypothèse est que le spin de l'électron est conservé lors du transport tunnel. La seconde est que la probabilité de passage des électrons à travers la barrière est proportionnelle à la densité d'états au niveau de Fermi dans l'électrode réceptrice. Le nombre d'électrons prétendants au passage est proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi dans l'électrode set donc proportionnel à la somme des densités d'états au niveau de Fermi des deux électrodes.

La figure 8 est une représentation schématique du modèle de Jullière. Les densités d'états des électrons de spins majoritaire et minoritaire ($n\uparrow$ et $n\downarrow$) sont représentées par des paraboles décalées en énergie. Ce décalage en énergie induit ce que Jullière définit comme la polarisation P des matériaux ferromagnétiques :

$$R_{\uparrow\uparrow} = \frac{r_{\downarrow} - R_{\uparrow}}{r_{\downarrow} + R_{\uparrow}} \tag{I.1}$$

Dans la configuration parallèle de la magnétisation des deux matériaux ferromagnétiques, la densité d'état du niveau de Fermi de la plupart des électrons de spin dans l'électrode d'émission F1 et l'électrode de réception F2 est importante. Par conséquent, pour le canal de spin, la résistance correspondante est faible r \uparrow , et la densité d'état du niveau de Fermi des quelques électrons de spin dans les deux électrodes est faible, et dans ce cas, la résistance tunnel R \downarrow Est haut. Par conséquent, le courant est principalement dû à la majorité des canaux de spin. La résistance totale de la jonction tunnel magnétique en parallèle est :

$$\boldsymbol{R}_{\uparrow\uparrow} = \frac{\boldsymbol{r}_{\downarrow} - \boldsymbol{R}_{\uparrow}}{\boldsymbol{r}_{\downarrow} + \boldsymbol{R}_{\uparrow}} \tag{I.2}$$

Dans la configuration de l'aimantation antiparallèle, dans l'électrode d'émission F1 ou l'électrode de réception F2, la densité d'état de Fermi de la plupart ou de quelques électrons de spin est faible. Par rapport au cas de l'aimantation parallèle, la conduction de ces deux canaux est égale et généralement plus faible. Par conséquent, la résistance tunnel électronique du spin majoritaire $R \uparrow$ et du spin minoritaire $R \downarrow$ est moyenne. La résistance totale de la jonction tunnel magnétique à l'état antiparallèle est :

$$\boldsymbol{R}_{\uparrow\downarrow} = \frac{\boldsymbol{R}_{\downarrow} - \boldsymbol{R}_{\uparrow}}{\boldsymbol{R}_{\downarrow} + \boldsymbol{R}_{\uparrow}} \tag{I.3}$$

La faible résistance r \uparrow rend R $\uparrow\uparrow$ plus faible que R $\uparrow\downarrow$. Par conséquent, changer la configuration de la magnétisation de l'état parallèle à l'état antiparallèle entraînera le changement du courant traversant la barrière tunnel.



Figure I.8 : Effet tunnel entre deux couches ferromagnétiques F1 et F2 séparées par une barrière isolante I du potentiel rectangulaire déformée par l'application d'une tension V.

La magnétorésistance tunnel est définie comme le changement relatif de la résistance du système entre deux valeurs extrêmes :

$$TMR = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} = \frac{\left(n_1^{\uparrow} n_2^{\uparrow} + n_1^{\downarrow} n_2^{\downarrow}\right) - (n_1^{\uparrow} n_2^{\downarrow} + n_1^{\downarrow} n_2^{\uparrow})}{n_1^{\uparrow} n_2^{\downarrow} + n_1^{\downarrow} n_2^{\uparrow}} = \frac{2P_1 P_2}{1 - P_1 P_2}$$
(I.4)

Où G est la conductivité de la jonction (GP : configuration d'aimantation parallèle, GAP : configuration d'aimantation antiparallèle), où i = 1 ou 2 représente la densité d'état de la plupart des électrons de spin et de quelques électrons de spin dans chaque électrode et j Pj = 1 ou 2 est la polarisation actuelle de chaque électrode au niveau de Fermi. Après d'innombrables tentatives, jusqu'en 1995, 20 ans plus tard, Moodera et d'autres ont proposé ce numéro. [4] Un TMR significatif mesuré sur des jonctions de type CoFe / Al_2O_3 / Co ou NiFe / Al_2O_3 / Co peut être observé à température ambiante. Le TMR atteint à 295 K était de 11,8%

I.5.5 L'intégration de semi-conducteurs dans la spintronique

L'enregistrement magnétique et de la mémoire magnétique intégrée. De nombreux chercheurs voient le plus grand potentiel de développement de la spintronique pour se développer dans le domaine des semi-conducteurs. En effet, l'utilisation du spin électronique dans les structures mixtes métal / semi-conducteur ouvre un tout nouveau champ d'application. Il y a plusieurs intérêts en spintronique dans les semi-conducteurs : par rapport aux métaux, la longueur de cohérence de spin est plus élevée. De plus, un seul composant peut combiner détection d'informations (stockées en mémoire MRAM), traitement (par manipulation) de spin) et Sa transmission (du magnétique à l'optique).

Ensuite, il ouvrira un large éventail de possibilités, comme la réalisation de transistors à effet de champ de spin (Spin FET) (Figure 9), comme décrit par Datta et Das [6]. Le dispositif est constitué d'une source et d'un drain en matériau ferromagnétique à moments magnétiques parallèles, la source et le drain sont séparés par un canal composé d'une hétérostructure semi-conductrice formant un gaz d'électrons libres bidimensionnel. La source (injecteur de spin) injecte des électrons polarisés en spin vers le drain dans le canal (détecteur de spin). La tension du réseau génère un champ électrique dans le canal, qui provoquera ou non le spin des électrons via le phénomène de précession de Rushba. Cet effet rend ce dispositif particulièrement intéressant.

En fait, les spins deviennent plus précis jusqu'à ce qu'ils soient parallèles ou antiparallèles à la direction de magnétisation de l'électrode de drain. Par conséquent, si le spin des porteurs injectés reste dans le sens de la magnétisation de la source et du drain, le courant circule (le transistor est passant), et dans le cas contraire, le courant est faible (le transistor est bloqué). On observe donc que l'oscillation du courant est fonction de la tension



de grille. Cet appareil n'a pas encore été testé et reste l'un des principaux défis de la recherche en spintronique

Figure I.9 : Représentation schématique du Spin FET.

Les transistors de spin, bien que très intéressants en théorie, présentent de nombreux problèmes de mise en œuvre. L'un des obstacles et le plus important est le problème de l'injection de spin dans le canal conducteur, car il est difficile d'injecter efficacement un courant polarisé en spin du métal ferromagnétique dans le semi-conducteur. Les problèmes liés à l'injection de spin sont essentiels à la fabrication de dispositifs spintronique à base de semi-conducteurs.

Référence :

[1] A. Aouina, , « Rôle du rayonnement dans l'élaboration et l'étude de nano agrégats semiconducteurs de ZnS ».

[2] H. Mathieu. « Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques »,

Dunod, Paris.

[3] Vincent HUARD, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (2000).

[4] Jonathan Coulombe, thèse de doctorat, Université de Montreal (2000).

[5] Horst Stocker, Francis Jundt, Georges Guillaume, Toute la physique, Dunod, Paris

(1999).

[6] A. Arnoult, Thèse de doctorat université Joseph Fourier, Grenoble I (1998).

[7] JUN Cheng « Intégration monolithique de matériaux III-V » ; Ecole centrale de Lyon ,2011.

[8] Y.-J. Zhao, T. Shishidou, and A. J. Freeman, "Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida–like Ferromagnetism in Mn_xGe_{1-x}," Phys. Rev. Lett., vol. 90, no. 4, p. 047204, Jan. 2003.

[9] G. Kioseoglou, A. T. Hanbicki, C. H. Li, S. C. Erwin, R. Goswami, and B. T. Jonker, "Epitaxial growth of the diluted magnetic semiconductors Cr_yGe_{1-y} and $Cr_yMn_xGe_{1-x-y}$," Appl. Phys. Lett., vol. 84, no. 10, pp. 1725–1727, Mar. 2004.

[10] N. Theodoropoulou et al., "Magnetic and structural properties of Fe, Ni, and Mnimplanted SiC," J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., vol. 20, no. 3, pp. 579– 582, May 2002.

[11] T. Story, R. R. Gałązka, R. B. Frankel, and P. A. Wolff, "Carrier-concentration – induced ferromagnetism in PbSnMnTe," Phys. Rev. Lett., vol. 56, no. 7, pp. 777–779, Feb. 1986.

[12] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmüller, L. L. Chang, and L. Esaki, "Diluted magnetic III-V semiconductors," Phys. Rev. Lett., vol. 63, no. 17, pp. 1849–1852, Oct. 1989.

[13] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnár, and L. L. Chang, "Magnetotransport properties of p -type (In,Mn)As diluted magnetic III-V semiconductors," Phys. Rev. Lett., vol. 68, no. 17, pp. 2664–2667, Apr. 1992.

[14] H. Ohno et al., "(Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs," Appl. Phys. Lett., vol. 69, no. 3, pp. 363–365, Jul. 1996.

[15] A. Haury et al., "Observation of a Ferromagnetic Transition Induced by Two-Dimensional Hole Gas in Modulation-Doped CdMnTe Quantum Wells," Phys. Rev. Lett., vol. 79, no. 3, pp. 511–514, Jul. 1997.

[16] M. Marins de Castro Souza, "Commutation précessionelle de mémoire magnétique avec polariseur à anisotropie perpendiculaire," 2011.

[17] P. M. Tedrow and R. Meservey, "Spin-Dependent Tunneling into Ferromagnetic Nickel," Phys. Rev. Lett., vol. 26, no. 4, pp. 192–195, Jan. 1971.

[18] M. Julliere, "Tunneling between ferromagnetic films," Phys. Lett. A, vol. 54, no. 3, pp. 225–226, Sep. 1975.

[19] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, "Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions," Phys. Rev. Lett., vol. 74, no. 16, pp. 3273–3276, Apr. 1995.

[20] W. J. Gallagher and S. S. P. Parkin, "Development of the magnetic tunnel junction MRAM at IBM: From first junctions to a 16-Mb MRAM demonstrator chip," IBM J. Res. Dev., vol. 50, no. 1, pp. 5–23, Jan. 2006.

[21] S. Datta and B. Das, "Electronic analog of the electro-optic modulator," Appl. Phys. Lett., vol. 56, no. 7, pp. 665–667, Feb. 1990.
Chapitre II

Méthodes

de

calculs

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II.1 Introduction

Au début du XXème siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement des petites particules telles que les électrons [1], les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires. Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide des calculs de la dynamique moléculaire, des calculs de mécanique statistique et des calculs de structures électroniques. Ces derniers utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique décrite dans la partie suivante.

En principe, toutes les propriétés des matériaux peuvent être répertoriées si l'on dispose d'outils de calcul efficaces pour la résolution de ce problème. En fait, la connaissance des propriétés électroniques permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, mécaniques, électriques, vibrationnelles, thermiques et optiques. Cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à corps multiples en fortes interactions, ce qui nous mène que la résolution directe de l'équation de Schrödinger est impossible. Ainsi, selon l'expression employée par Dirac en 1929[2] : « tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation les plus précises possible ».

Le développement de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), et la démonstration de la traçabilité et de la précision de l'approximation de la densité locale (LDA) représente un appui essentiel pour la physique de la matière condensée. La DFT de Hohenberg et Kohn [3]a intégré la LDA, dont les premiers développements et applications sont dus à Slater [4]et à ses collègues[5]. Les premiers calculs quantiques basés sur la LDA sont devenus un des outils théoriques les plus communément utilisés en science des matériaux. Il faut néanmoins noter que la contribution effective de la LDA est restée limitée jusqu'à la fin des années 1970 quand de nombreux travaux ont démontré sa pertinence et sa précision dans la détermination des propriétés des solides[6]. On présente ci-après de manière brève les concepts de base de cette théorie.

II.2. L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

Où :

E : Energie totale du système

 Ψ : Fonction d'onde (fonction propre)

H : Hamiltonien.

II.2.1 Construction de l'opérateur Hamiltonien

Il nous semble essentiel, dans un premier temps, de résumer les différentes étapes habituellement suivies lors de la résolution de cette équation pour un système quantique constitué de M noyaux de masse M_A , de charge $+Z_Ae$ repérés par les vecteurs positions R_A et de N électrons de masse m_e , de charge -e et de position r_i . Dans le cas le plus général, l'Hamiltonien électronique d'un système moléculaire s'écrit sous la forme d'une somme de contributions :

$$H = \widehat{T}_{n} + \widehat{T}_{e} + \widehat{V}_{e-e} + \widehat{V}_{e-n} + \widehat{V}_{n-n}$$
 II. 2

Dans cette expression T_n et T_e sont les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons qui s'expriment tout deux sous la forme de sommes de contributions individuelles :

$$\widehat{T}_{n} = -\sum_{A}^{M} \frac{\hbar^{2}}{2M_{A}} \nabla_{\overrightarrow{R}_{A}}^{2}$$
 II.3

$$\widehat{T}_{e} = -\sum_{i}^{N} \frac{\hbar^{2}}{2m_{e}} \nabla_{\overrightarrow{r}_{i}}^{2} \qquad \text{II.4}$$

Les opérateurs énergie potentielle électron-noyau, noyau-noyau et électron-électron sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées :

$$\widehat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i}^{M} \sum_{j>i}^{N} \frac{e^2}{|r_j - r_i|}$$
 II. 5

$$\widehat{V}_{e-n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A}^{M} \sum_{i}^{N} \frac{\text{Zn}e^2}{|r_i - R_A|}$$
 II.6

$$\widehat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{A}^{M} \sum_{i}^{N} \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_B - R_A|}$$
 II. 7

La solution de l'équation (II.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer[7].

II.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Selon *Born* et *Oppenheimer*[7], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.2) devient :

$$\hat{H}_{tot} = T_{\acute{e}l} + V_{noy-\acute{e}l} + V_{\acute{e}l-\acute{e}l}$$
 II.8

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau ; ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre. Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II.8) dont les premières sont les méthodes de *Hartree-Fock* basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20^{eme} siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de *Hohenberg* et *Khon*[3]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(r)$ au lieu de sa fonction d'onde.

II.2.3 Approximation de Hartree (électrons libres)

L'approximation de Hartree [8] consiste à chercher les fonctions propres de \hat{H} sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N)$$
 II.9

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

- ✓ La répulsion coulombienne totale $V_{\acute{e}l-\acute{e}l}$ du système électronique est surestimée.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de *Hartree-Fock* [9]a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$
 II.10

Le calcul variationnelle montre que chaque fonction d'onde $\Psi_i(r)$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne< H >, être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du

texte, nous utiliserons les unités atomique ($h^2 = 2m = e^2/2 = 1$) avec la correspondance 1 u.a.de langueur = 0.529177 Å et 1 Ry=13.605814 eV.

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)]\Psi_i(r) = E_i\Psi_i$$
 II.11

Le premier terme de cette équation est le potentiel W(r), il est issu directement du l'Hamiltonien \hat{H} . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme de l'équation (II.11), $U_i(r)$ appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j :

$$U_{i}(\mathbf{r}) = \iiint \frac{q^{2}\rho_{i}(\mathbf{\dot{r}})}{|\mathbf{r}\cdot\mathbf{\dot{r}}|} d^{2}\mathbf{\dot{r}}$$
 II.12

Avec la densité électronique au point r'

$$\rho_{i}(\hat{r}) = \sum_{j \neq ci} \left| \Psi_{j}(\hat{r}) \right|^{2}$$
 II.13

Il existe N équations de la forme (**II.11**)(une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels U (r). Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par des approximations successives :

II.2.4 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de *Hohenberg* et *Khon*.

Premièrement, *Hohenberg* et *Khon* ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E[\rho(r)]$$
 II.14

Deuxièmement, *Hohenberg* et *Kohn* montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho)$$
 II.15

 ρ_0 : densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \widehat{V}_{ext}(r)\rho(r)d^3r \qquad II.16$$

Où :

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \qquad II.17$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ 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 $F[\rho]$.

II.2.5 Les équations de Kohn et Sham

Kohn et *Sham*[3] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres. Ils ont utilisé le principe variationnelle pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{Vext}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{Vext}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho]$$
 II. 18

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de

l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de *Hartree* sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int\frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}|}d\vec{r} + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext}\right]|\phi_i(\vec{r})\rangle = \epsilon_i|\phi_i(\vec{r})\rangle \quad \text{II. 19}$$

Tel que : i = 1, ..., N

Où :

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\widehat{V}_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$$
 II. 20

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \phi_i(\vec{r}) * \phi_i(\vec{r})$$
 II.21

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (**II.19**), appelé équations de *Kohn* et *Sham*. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

II.3 La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : L'effet d'échange

Encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock [9] le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde ϕ .

La corrélation de coulomb

Elle est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|r-\dot{r}|}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

La correction de self-interaction

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de self-interaction, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de *Khon- Sham*[3]impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

II.3.1 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle été moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consiste de tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations), dans

laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|] d^{3}r \qquad \text{II. 22}$$

Où : $\varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|]$, étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on tenant compte de spin, l'équation (**II.24**) s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow},\rho_{\downarrow}] = \int d^{3}\varepsilon_{xc} \left[\rho_{\uparrow},\rho_{\downarrow},\nabla\rho_{\uparrow},\nabla\rho_{\downarrow}\right]$$
 II. 23

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de *Perdew* et *al.* (1992) [10], et *Perdew* et *al.* (1996) [11]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de *Perdew* et *Wang*[12].

II.3.2L'Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA :

Les approximations *LDA* et *GGA* et ses dérivées ont donné une bonne estimation qualitative de la structure électronique. Elles ont présenté de bons résultats concernant les propriétés de l'état fondamental. Par contre, Concernant les propriétés de l'état excité (par exemple la bande interdite), ces approches ont échoué de leurs présenter une évaluation quantitative.

En effet, la *LDA* et *GGA* sous-estiment le gap de plusieurs semi-conducteurs et isolants. Pour plus d'amélioration concernant les calculs du gap, *Tran* et *Blaha* [13] ont proposé récemment d'utiliser l'utilisation d'une version modifiée de la fonctionnelle de *Becke et Johnson* [14] (d'où on l'appelle *modified Becke-Johnson mBJ*) dans la *DFT*. Le potentiel de *Becke-Johnson* s'écrit comme suit :

$$V_{X,a}^{Bj}(r) = V_{X,a}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma(r)}}{\rho_{\sigma(r)}}}$$
 II.24

Où : $\rho(r) = \sum_{i=1}^{N} |\Psi_i(r)|^2$ est la densité électronique.

 $t(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \nabla_{\psi_i^*}(r) \cdot \nabla \Psi_i(r)$ est la densité de l'énergie cinétique.

 $V_{x,a}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_a(r)} \left(1 - e^{-x_a(r)} - \frac{1}{2}x_a(r)e^{-x_a(r)}\right)$ est le potentiel d'échange de Becke et Roussel, qu'avait été proposé pour modeler le potentiel de coulomb créé par l'échange du trou.

$$b_a(r) = \left[\frac{x^3 e^{-x}}{8\pi\rho}\right]^{1/3} et \, x_\sigma$$
 II.25

Peut être déterminé à partir d'une équation qui contient $\rho . \nabla \rho^2$, ρ et t. σ Indique le spin

Pour le potentiel d'échange BR, Ils ont remplacé le potentiel d'échange de *Becke Roussel* par le potentiel d'échange de *Slater*. Les deux potentiels sont presque identiques pour les atomes. La modification principale de *Tran* et *Blaha* [13] se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle dans l'équation (*II-35*) pour une dépendance linéaire du gradient réduit.

Le paramètre c est donné par :

$$c = \alpha + \beta \left(\int_{cell} \left\{ \frac{\left| \nabla_{\rho}(r') \right|}{\rho(r') d^3 r'} \right\} \right)^{1/2}$$
 II. 26

Où et sont des paramètres libres et ont comme valeurs 0.012 et 1.023 respectivement [15], et le volume d'une cellule unitaire.

Le potentiel modifié BJ (de l'équation II-35) est donne par la forme améliorée suivante :

$$V_{x,a}^{BJ}(r) = cV_{x,a}^{BR}(r) + (3c - 2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{6}}\sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}}$$
 II. 27

Généralement, le gap augmente avec le paramètre c [15].

En conclusion, l'approximation *mBJ* fait élargir le gap énergétique, et donc s'approche bien de l'expérience [16], contrairement aux approximations *LDA* et les *GGAs* qui donnent des gaps étroits. Les gaps obtenus par *mBJ* couvrent un intervalle de différents systèmes qui s'étend des semi-conducteurs à petits gaps jusqu'aux isolants à larges gaps (ex. le gap de Ne qui vaut 22 eV) [13]. On note que le potentiel modifié de Becke et Johnson (BJ) est un potentiel d'échange qui prend en considération l'échange des trous.

Le potentiel d'échange BJ a été implémenté, d'une manière auto-cohérente, dans le code WIEN2K [15,16] accompagné du potentiel de corrélation qui sera calculé depuis une des versions de la GGA (dans nos calculs, nous avons utilisé celui de la PBE-GGA, mBJ-GGA).

II.3.4Résolution des équations de Kohn-Sham

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

$$\Psi_{j}(K,r) = \sum C_{ji}\Phi_{i}(k,r) \qquad \text{II. 28}$$

Où :

 $\Phi_i(K, r)$: sont les fonctions de base.

C_{ii} : sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KSpour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (figure 10). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 II.29$$

Où :

H : représente la matrice Hamiltonienne

S : La matrice de recouvrement

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (**II.21**).

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{\text{in}}^{i} + \alpha \rho_{\text{out}}^{i} \qquad \qquad \text{II. 30}$$

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



e I.10 : Cycle auto-cohérant de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.4Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées

II.4.1Introduction

Afin de mieux comprendre les propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux, plusieurs et différentes méthodes de calcul des structures électroniques ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste.

Les méthodes empiriques : qui utilisent l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres, et qui peuvent être appliquées à des processus de formation des matériaux (écoulements, pulvérisation, cristallisation).

Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement et qui permettent d'étudier également des systèmes complexes et parfois, quelques propriétés moléculaires

Les méthodes *ab-initio* (ou du premier-principes) : utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entré pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont plus limitées pas la taille du système à étudier, mais permettent de déterminer avec précision les propriétés spectroscopiques, structurales et énergétiques.

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

Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO)[17,18], utilisable, par exemple, pour les bandes «*d*» des métaux de transition.

Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [18,19] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.

Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [20] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR)[21,22] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [23] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.4.2 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [24-26]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

II.4.3 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article[23]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayonR_{α}. Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considères comme étant lisses.

En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure 11).



I.11:Potentiel « Muffin-Tin » (MT)

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

Où, Ω :Le volume de la cellule. C_Get A_{lm} :les coefficients du développement en Harmoniques sphériques Y_{lm}. La fonction U_l(r)est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right\} r U_l(r) = 0$$
 II. 32

Où :

V(r) : représente le potentiel muffin-tin.

E_l : représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (**II.32**) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère[23] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2r.U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2}$$
 II. 33

Où :

 U_1 Et U_2 : sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.32) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_1 est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\Psi(r)$ à la surface de la sphère muffin-tin, les coefficients A_{lm}doivent être développés en fonction des coefficients C_Gdes ondes planes

existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^{l}}{\Omega^{1/2} U_{l}(R_{\alpha})} \sum_{G} C_{G} j_{l}(|K + g|R_{\alpha}) Y_{lm}^{*}(K + G)$$
 II. 34

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

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_1 . En conséquence, l'énergie E_1 doit être égale à celle de la bande d'indice G. Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_1(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (**II.34**). En effet, suivant la valeur du paramètreE₁, lavaleur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère muffin-tin, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par *Koelling* [26]et par *Andersen*[23]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r})$ à l'intérieur dessphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_1(\mathbf{r})$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(\mathbf{r})$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.4.4 Principe de la méthode LAPW/APW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères muffin-tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_1(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_1Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_1 sont définies comme dans la méthode APW (**II.33**) et la fonction $\dot{U}Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right]r\dot{U}_l(r) = rU_l(r)$$
 II.35

Dans les cas non relativistes, ces fonctions radiales $U_1(r)$ et $\dot{U}_1(r)$ assurent, à la surface de la sphère muffin-tin, la continuité avec les ondes planes à l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{G} C_{G} e^{i(G+K).r} r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_{l}(r) + B_{lm} \dot{U}_{l}(r)] Y_{lm}(r) r < R_{\alpha} \end{cases}$$
 II. 36

Où :

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

$$U_{l}(E, r) = U_{l}(E_{l}, r) + (E - E_{l})\dot{U}_{l}(E, r) + O[(E - E_{l})^{2}]$$
 II. 37

Où :

 $O[(E - E_l)^2]$: représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère muffin-tin. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent de précision, par rapport à la méthode APW, qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_1)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_1)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seulE₁,d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui représente une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_1 est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_1 sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MTne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et *Kubler*[27] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N – 1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour N = 2 et E_{l_1} proche de E_{l_2} , tandis que pour N > 2 les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [24] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.4.4.1Les rôles des énergies de linéarisation

Les fonctions U₁et \dot{U}_1 sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictementlimité à la sphère muffin-tin. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même *l*, et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non-orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les unes des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même *l*.

II.4.4.2 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [23]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4*f* [24,25]et les métaux de transition[28,29]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.4.4.3 La méthode LAPW+LO

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh [24] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO:

$$\Phi_{lm} = \left[A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l}) \right] Y_{lm}(r) r < R_{\alpha}$$
 II. 38

Où, les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II.4.4.4La méthode APW+lo

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par *Sjösted* et *al*[30]nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant

en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO..

L'ensemble des fonctions de base d'APW+lo contient deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{G} C_{G} e^{i(G+K)} \mathbf{r} > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_{l}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) \mathbf{r} < R_{\alpha} \end{cases}$$
 II. 39

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0\mathbf{r} > \mathbf{R}_{\alpha} \\ [\mathbf{A}_{\mathrm{lm}}\mathbf{U}_{\mathrm{l}}(\mathbf{r}, E_{l}) + \mathbf{B}_{\mathrm{lm}}\dot{\mathbf{U}}_{\mathrm{l}}(\mathbf{r}, E_{l})]\mathbf{Y}_{\mathrm{lm}}(\mathbf{r})\mathbf{r} < \mathbf{R}_{\alpha} \end{cases}$$
II. 40

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l. En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [31].

II.4.5 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [32] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourrier dans les régions interstitielles, ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tinet le développe sous la forme suivante :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{K} V_{K} e^{iK\mathbf{r}} \mathbf{r} > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) \mathbf{r} < R_{\alpha} \end{cases}$$
 II.41

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{K} \rho_{K} e^{iKr} r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) r < R_{\alpha} \end{cases}$$
 II. 42

II.4.6Le code Wien2k :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs[33]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [34], les minéraux[35], les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques, les molécules ainsi que le gradient du champ électrique.

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [36], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [37]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure 12. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

II.4.7 L'initialisation :

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

<u>NN</u>: un sous-programme permettant de vérifier les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

<u>LSTART</u> : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

<u>SYMMETRY</u> : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN :il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

<u>DSART</u>: il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

II.4.7 Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant) :

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

LAPW0 : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité

LAPW1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : il calcule les états et les densités de cœur.

MIXER : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

II.4.8 Détermination des propriétés :

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.



Figure I.12 : L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K)

Références du chapitre II

[1] L. De Broglie, "Recherches sur la théorie des Quanta Louis De Broglie," 1924.

[2] P. A. M. Dirac, "Quantum mechanics of many-electron systems," *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character*, vol. 123, no. 792, pp. 714–733, Apr. 1929.

[3] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965.

[4] J. C. Slater, "A simplification of the Hartree-Fock method," *Phys. Rev.*, vol. 81, no. 3, pp. 385–390, 1951.

[5] J. C. Slater and J. C. Phillips, "Quantum Theory of Molecules and Solids Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids," *Phys. Today*, vol. 27, no. 12, pp. 49–50, 1974.

[6] A. Zunger and A. J. Freeman, "Ground- and excited-state properties of LiF in the localdensity formalism," *Phys. Rev. B*, vol. 16, no. 6, pp. 2901–2926, 1977.

[7] R. O. M.Borm, "Quam theory," *Gridbridge*, vol. 24, no. August, pp. 480–484, 1927.

[8] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field Part I Theory and methods," *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 24, no. 1, pp. 89–110, 1928.

[9] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Phys.*, vol. 61, no. 1–2, pp. 126–148, 1930.

[10] J. M. Shi, F. M. Peeters, G. Q. Hai, and J. T. Devreese, "Donor transition energy in GaAs superlattices in a magnetic field along the growth axis," *Phys. Rev. B*, vol. 44, no. 11, pp. 5692–5702, 1991.

[11] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996.

[12] J. P. Perdew and W. Yue, "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation," *Phys. Rev. B*, vol. 33, no. 12, pp. 8800–8802, 1986.

[13] F. Tran and P. Blaha, "Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 22, p. 226401, Jun. 2009.

[14] A. D. Becke and E. R. Johnson, "A simple effective potential for exchange," *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 22, p. 221101, Jun. 2006.

[15] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, "Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential," *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 19, p. 195134, May 2011.

[16] F. Tran, P. Blaha, and K. Schwarz, "Band gap calculations with Becke-Johnson exchange potential," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 19, 2007.

[17] F. Bloch, "Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern," *Zeitschrift für Phys.*, vol. 52, no. 7–8, pp. 555–600, 1929.

[18] J.C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 2," *J.STAGE*, vol. 21, p. 6, 1966.

[19] C. Herring, "A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals," *Phys. Rev.*, vol. 57, no. 12, pp. 1169–1177, Jun. 1940.

[20] J. C. Slater, "Wave Functions in a Periodic Potential," *Phys. Rev.*, vol. 51, no. 10, pp. 846–851, May 1937.

[21] J. Korringa, "On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal," *Physica*, vol. 13, no. 6–7, pp. 392–400, Aug. 1947.

[22] F. S. Ham and B. Segall, "Energy Bands in Periodic Lattices—Green's Function Method," *Phys. Rev.*, vol. 124, no. 6, pp. 1786–1796, Dec. 1961.

[23] O. Krogh Andersen, "Linear methods in band theory," *Phys. Rev. B*, vol. 2, no. 6, pp. 276–283, Dec. 1975.

[24] D. Singh, "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states," *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 8, pp. 6388–6392, Mar. 1991.

[25] D. J. Singh, "Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd," *Phys. Rev. B*, vol. 44, no. 14, pp. 7451–7454, Oct. 1991.

[26] S. Goedecker and K. Maschke, "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials," *Phys. Rev. B*, vol. 42, no. 14, pp. 8858–8863, Nov. 1990.

[27] T. Takeda and J. Kubler, "Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations," *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 9, no. 4, pp. 661–672, Apr. 1979.

[28] D. Singh and H. Krakauer, "H -point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 2, pp. 1441–1445, Jan. 1991.

[29] P. Blaha, D. J. Singh, P. I. Sorantin, and K. Schwarz, "Electric-field-gradient calculations for systems with large extended-core-state contributions," *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 3, pp. 1321–1325, Jul. 1992.

[30] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, "Alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid State Commun.*, vol. 114, no. 1, pp. 15–20, 2000.

[31] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, "Efficient linearization of the augmented plane-wave method," *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 19, p. 195134, Oct. 2001.

[32] D. R. Hamann, "Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 42, no. 10, pp. 662–665, Mar. 1979.

[33] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, "Frustrated H-Induced Instability of Mo(110)," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, no. 8, pp. 1387–1390, Feb. 1995.

[34] X.-G. Wang *et al.*, "The Hematite (α- Fe2O3) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 5, pp. 1038–1041, Aug. 1998.

[35] P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, "Determination of the Nuclear Quadrupole Moment of Fe," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, no. 19, pp. 3545–3548, Nov. 1995.

[36] J. Kasprzak *et al.*, "Bose Einstein condensation of exciton polaritons," *Nature*, vol. 443, no. 7110, pp. 409–414, Sep. 2006.

[37] I. R. Sellers, V. R. Whiteside, I. L. Kuskovsky, A. O. Govorov, and B. D. McCombe, "Aharonov-Bohm excitons at elevated temperatures in type-II ZnTe/ZnSe quantum dots," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 13, pp. 2–5, 2008.

Chapitre III

Résultats et Discussion

II.1. Introduction

Les semi-conducteurs ont été très longtemps au service de l'industrie en raison de l'importance que présentent ces matériaux dans notre vie quotidienne. L'exploitation des propriétés des semi-conducteurs à partir de semi-conducteurs traditionnels (II-VI et III-V) [1-24], semi-conducteurs chalcopyrite [25-31], les semi-conducteurs Heusler avec leurs différents types [32-50], ont également servi la société via leurs diverses applications intéressantes dans les domaines électroniques et optoélectroniques. Par conséquent, la recherche de nouveaux semi-conducteurs est dictée par le besoin humain de tels matériaux et par la rapidité de développement de la science des matériaux. La structure de ces semi-conducteurs, allant de la structure cubique, passant par celle de la chalcopyrite et arrivant à la structure de Heusler, apparaît comme un facteur déterminant pour une application particulière.

De plus, les défauts cristallins des structures cubiques et chalcopyrites réduisent le rendement et la performance des matériaux. Pour cela, les chercheurs ont pensé changer ces structures par celle des Heusler en remplissant les sites tétraédriques vides avec des atomes légers du tableau périodique. Cela donne la possibilité d'avoir une nouvelle gamme de matériaux semi-conducteurs de type Heusler, et donc une riche plate-forme d'applications [36, 38, 39, 43, 46].

L'une des nombreuses structures qui peuvent offrir cette opportunité est le cristal d'uen structure tétragonale de type ThCr₂Si₂ [51], bien que cette structure soit à l'origine de la supraconductivité à haut T_C dans le fer en couches pnictides et chalcogénures depuis 2008 [52]. Très peu de travaux théoriques ou expérimentaux ont étudiés les propriétés semiconductrices de ces matériaux. Récemment, N.S. Sangeetha et al. [53] ont confirmé que BaMn₂Sb₂ est un semi-conducteur en utilisant des données de diffraction des rayons X. BaMn₂Pn₂ (Pn=P, As, Sb, Bi) ces composés ont également été prouvés comme semiconducteurs avec un petit gap [54-59]. D'autres chercheurs ont été capable de synthétiser de nouveaux DMS semi-conducteurs magnétiques dilués en dopant des matériaux de type 122 par éléments métalliques de transition [60-67].

L'une des principales préoccupations des chercheurs est de trouver une matrice semiconductrice hôte fonctionnelle pour les dispositifs optoélectroniques et spintronique. Dans ce travail, nous avons traité d'éventuels semi-conducteurs basés sur la fameuse structure 122. L'élaboration expérimentale de nouveau semi-conducteur magnétique dilué (Ba₁₋ $_xK_xZn_{2-y}Mn_yAs_2$) est peut-être la découverte qui nous a motivés à étudier cette série de composés. Dans les semi-conducteurs III-V dopés au Mn, la substitution du cation trivalent Ga³⁺ par Mn²⁺ introduit simultanément un accepteur et une source de moments de spin, ce double rôle du Mn complique la compréhension théorique [67], ainsi, la synthèse expérimentale.

En plus, la substitution hétérovalente, qui dope simultanément les porteurs de trous/électrons et les atomes magnétiques, rend difficile le contrôle individuel des concentrations de charge et de spin [62]. Récemment, des semi-conducteurs à base de la structure 122 dopés au Mn et co-dopés au K 'BaZn₂As₂' ce qui a permis par le meilleur réglage de degrés de libertés quantiques et a permis d'avoir une température d'ordre ferromagnétique (température de Curie 'T_C') élevée ; un dopage des trous avec T_C = 230K. Les trous sont dopés via des remplacements de Ba²⁺ par K¹⁺, tandis que les spins sont introduits par des substitutions isovalente (Zn²⁺ par Mn²⁺) [65, 67-69]. De plus, *K.Zhao* et ses collaborateurs [62, 65] ont supposé que la similitude des structures cristallines des DMS découverts et des phases apparentées de type 122 tels que l'antiferromagnétique BaMn₂As₂ [70] et le supraconducteur Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ [71] peut être un facteur favorable pour la conception ultérieure de matériaux fonctionnels multicouches.

De plus, le dopage des semi-conducteurs III-V conduit à une solubilité chimique très limitée, résultant en des spécimens métastables disponibles uniquement sous forme de couches minces épitaxiales [62]. Cependant, de nombreux volumes simples sont réalisés avec des semi-conducteurs 122 dopés [62,72-75].

Donc, sur la base de ce qui précède, la structure 122 est extrêmement importante car elle offre des applications dans de nombreux domaines, comme celui de l'électronique, de l'optoélectronique et de la spintronique. Afin de souligner l'importance que ces matériaux peuvent nous offrir des semiconducteurs hôtes pour les DMS, nous avons établi une comparaison entre la structure électronique des systèmes 122 et celle des systèmes conventionnels semi-conducteurs. L'objectif est de montrer les similitudes entre ces deux matériaux, afin de prédire de nouveaux semi-conducteurs attractifs.

II.2. Détails du calcul

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs scalaires relativistes des propriétés structurales, électroniques et optiques des Semi-conducteur de type 122 $XY_2Z_2(X=Ba, Ca, Sr. Y=Zn, Cd Z=As, N, P, Sb)$ en utilisant le code wien2k [76]. Dans la méthode LAPW, la maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin), centrées sur les noyaux et la région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle elle est décrite par des ondes planes. Il s'agit d'une méthode dite « tous électron » et à « potentiel complet », c'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement.

Les calculs ont été effectués dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k [77] basé sur la méthode hybride L / APW + lo à plein potentiel [78]. Dans ce formalisme, la cellule unitaire est divisée en sphères de muffin-in (MT) non chevauchantes, à l'intérieur desquelles les fonctions de base sont développées en sphériques harmoniques. Les fonctions de base dans la région interstitielle, en dehors des sphères MT, sont des ondes planes. Pour le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisé (GGA) sous la forme PBE [78] et une version modifiée du potentiel d'échange TB-mBJ proposée par Becke et Johnson [79]. Pour atteindre un degré de convergence inférieur à 1mRy pour tous les composés étudiés, nous avons choisi les paramètres d'entrée indiqués dans le tableau 1 tels que : les rayons muffin-Tin (Rmt), les points k et Rmt * Kmax.

ΓT
-

$RMT_{MIN} \times K_{MAX} = 8$														
S	Mon	khorst-Pa	ek	$14 \times 14 \times 14$										
k-point	<i>k</i> -points dans IBZ 244													
RMT	(en <i>Bohr</i>)		Zn/Cd	N I	P	As	Sb	Ca	Sr	Ba				
			2.25/2.4	1.6 2	2.0 2	.2	2.35	2.25	2.35	2.5				
	Configuration électronique													
		Ba	Sr	Ca	Ν	Р	As	Sb	Zn	Cd				
Co	re e ⁻	$[Kr]4d^{10}$	$[Ar]3d^{10}$	[Ne]	[He]	[Ne]	[Ar]	[Kr]	[]	Ne]	[Ar]			
Val. e ⁻		$5s^25p^66s^2$	$4s^24p^65s^2$	$3s^23p^64s^2$	$2s^22p^3$	$3s^23p^3$	$3d^{10}4s^24p$	$4d^{10}5s$	$p^{2}5p^{3}$ 3	$s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$	$4s^24p^64$ $d^{10}5s^2$			

II.3. Propriétés structurales

La compréhension profonde de la structure électronique des semi-conducteurs de type 122 exige l'étude et la connaissance parfaite du milieu physique qui est le siège du déplacement des porteurs de charge, en d'autres termes, connaitre la façon sous laquelle les atomes sont placés et disposés. A ce point, la connaissance des propriétés structurales des matériaux est d'importance capitale pour la prédiction et la compréhension de ces systèmes de point de vue microscopique.



Figure III.13: Les Structures cristallines des semi-conducteurs examinés. (a) tétragonale I4/mmm structure pour semi-conducteurs de type 122 ; (b) un tétraèdre spécifique à deux connexions en structure I4/mmm ; (c) le même que (b) avec une représentation du tétraèdre ; (d) Structure hexagonale wurtzite P63mc pour semi-conducteurs III-V ; (e) identique à (d) avec la représentation en tétraèdre. La cellule primitive wurtzite en (d) et (e) est illustrée dans la structure tétragonale (cellule rouge en pointillés).

Tous d'abord, il est nécessaire de montrer le lien entre notre structure tétragonale 'I4/mmm' et la structure Hexagonale 'Wurzite' (la structure célèbre des semiconducteurs III-V et II-VI). La **figure III.1** montre une maille en rouge dans la structure tétragonale-122 ; cette maille représente la cellule similaire à celle de la structure 'Wurzite'. C'est pour cette raison que nous avons fait une étude comparative entre les deux familles de semiconducteurs 122 et III-V/II-VI qui se ressemblent dans plusieurs caractéristiques.

II.3.1. Structure cristalline

Il faut mentionner que, tous les calculs ont été effectués dans la structure tétragonale. Il est bien connu que le composé BaZn₂P₂ cristallise en tétragonale I4/*mmm* [81]. Tandis que, pour le BaZn₂As₂, il y a deux phases cristallines : la phase orthorhombique à basse température (α -BaZn₂As₂ avec le groupe spatial P*nma*) et la phase tétragonale à haute température (β -BaZn₂As₂ avec le groupe spatial I4/*mmm*) [82]. Expérimentalement, à basse température, le β -BaZn₂As₂ est stable dans les conditions ambiantes et il peut être obtenu par la méthode de refroidissement rapide [82, 83] ou par un fort dopage intrinsèque [82,84].

La figure III.2 ci-dessous représente un exemple de l'optimisation du volume d'équilibre en fonction de l'énergie fondamentale du système BaZn₂As₂.



Figure III.2: La courbe d'optimisation structurale E=f(V), ajustée à l'aide de l'équation de Murnaghan.

II.3.2. Paramètres d'équilibre

La détermination des structures d'équilibre constitue l'étape fondamentale dans tout calcul de la structure électronique. L'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but de déterminer les paramètres de réseau d'équilibres a et c, ainsi, le module de compressibilité B.

Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de Murnaghan [80] donnée par

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B}\right)^{1/B'}$$
 III. 1

B est donné par l'équation suivante :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \qquad \qquad \text{III. 2}$$

La dérivée du module de compressibilité **B**' est déterminé par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0)$$
 III. 3

 V_0 : Le volume d'équilibre à l'état fondamental.

Dans cette thèse, les résultats de l'optimisation structurale sont mentionnés y compris les constantes de réseau interne par rapport aux valeurs expérimentales des composés XY_2Z_2 . Les calculs des différentes propriétés ont été effectués en utilisant les fonctionnelles d'échanges-corrélations GGA et GGA-mBJ. Les résultats obtenus sont les résultats d'un meilleur ajustement avec l'équation d'état de *Murnaghan*. Nos valeurs des paramètres de réseau *a* et *c*, et l'énergie de formation sont regroupés dans le Tableau 2

Sachant que, *Zhao* et *al.* [62] ont constaté que 10% des dopages K ou Mn stabilise considérablement la structure tétragonale à température ambiante jusqu'à T = 3.5K. Également, le composé BaZn₂Sb₂ présente les mêmes caractéristiques structurales que son homologue de BaZn₂As₂ [85]. De même, lorsque le BaZn₂As₂ est dopé ou comprimé, la phase tétragonale devient dynamiquement stable. Ainsi, à basse température, les composés BaZn₂As₂ et BaZn₂Sb₂ présentent une structure orthorhombique Pnma. Cependant, tous les autres composés cristallisent dans la structure trigonal P-3*m*1[86-89], à l'exception des composés de nitrures qui sont hypothétiques.

D'autre part, l'évaluation de la stabilité dynamique est nécessaire. En supposant que les effets vibrationnels ne sont pas significatifs, du moins à une température relativement basse, l'énergie totale enregistre un changement associé à la formation du matériau à 0K et 0 GPa qui pourrait être envisageable. Cette quantité est simplement appelée énergie de formation (E_F) [90] Par conséquent, nous avons examiné cette quantité énergétique intéressante pour

nos composés prédits (voir le tableau 2). Les valeurs négatives de l'énergie de formation EF

confirment la stabilité chimique (thermodynamique) de tous les composés calculés.

Tableau 2: Les paramètres de réseau a, c (Å) et le paramètre interne z ont été calculés dans la structure cristalline tétragonale de type ThCr₂Si₂ avec groupe spatial I4/mmm (n°139), de tous les composés XY_2Z_2 , où les atomes X, Y et Z localiser aux positions wyckoff 2a (0, 0, 0), 4d (0, 1/2, 1/4) et 4e (0, 0, z) respectivement, et sont comparés à l'expérience.

Compounds		a _{cal}	a_{exp}	C _{cal}	C _{exp}	Z _{cal}	Z _{exp}	E_F (eV)
CaZn ₂ N ₂		3.48		10.99		0.3640		-6.45
$CaZn_2P_2$		3.88		12.84		0.3697		-4.91
CaZn ₂ As ₂		3.99		13.31		0.3721		-4.16
$CaZn_2Sb_2$		4.21		14.52		0.3721		-6.02
$CaCd_2N_2$		3.86		11.58		0.3725		-4.31
$CaCd_2P_2$		4.16		13.44		0.3779		-4.33
CaCd ₂ As ₂		4.25		13.86		0.3799		-4.13
$CaCd_2Sb_2$		4.43		15.04		0.3795		-6.42
$SrZn_2N_2$		3.53		11.27		0.3593		-6.49
$SrZn_2P_2$	es	3.96		13.05		0.3653		-5.28
SrZn ₂ As ₂	tid	4.07		13.48		0.3682		-4.53
$SrZn_2Sb_2$	nic	4.31		14.51		0.3685		-6.36
$SrCd_2N_2$	-D	3.89		11.90		0.3691		-4.82
$SrCd_2P_2$	$_2Y_2$	4.23		13.61		0.3744		-4.86
SrCd ₂ As ₂	AX	4.32		13.97		0.3766		-4.55
SrCd ₂ Sb ₂		4.52		15.05		0.3755		-6.69
$BaZn_2N_2$		3.58		11.55		0.3568		-6.55
$BaZn_2P_2$		4.04	4.02 [77]	13.28	13.23 [77]	0.3611	0.3607 ^[77]	-5.34
BaZn ₂ As ₂		4.06	4.12 [78]	14.34	13.58 [78]	0.3641	0.3635 [78]	-4.54
$BaZn_2Sb_2$		4.41		14.50		0.3652		-6.53
$BaCd_2N_2$		3.94		12.23		0.3636		-4.93
BaCd ₂ P ₂		4.30		13.77		0.3705		-5.08
BaCd ₂ As ₂		4.40		14.09		0.3727		-4.61
$BaCd_2Sb_2$		4.60		15.05		0.3728		-6.79

D'après le Tableau 2, nous remarquons que les paramètres de réseau calculés (a et c) pour tous les matériaux pnictures étudiés, augmentent en changeant le X / Y / Z de Ca / Zn / N en Ba / Cd / Sb. La même tendance est également observée expérimentalement pour ces systèmes 122. Dans l'ensemble, les calculs PBE-GGA donnent une description précise de la structure atomique des composés XY_2Z_2 et reproduisent bien les constantes de réseau expérimentales et les paramètres atomiques internes. Nous soulignons que 8 matériaux parmi les 24 présentés dans le tableau sont étudiés pour la première fois et leurs données structurales sont prédictives.

Afin de prédire de nouveaux semi-conducteurs 122 favorables aux applications optoélectroniques, nous avons établi une comparaison minutieuse entre les propriétés structurales du systèmes-122 et celles des semi-conducteurs binaires III-V et II-VI utilisant le PBE-GGA. La distance entre les couches Y-Z (d_{Y-Z}), Y-Z (hauteur h) et l'angle de liaison Z-
Y-Z sera utilisée comme critère de sélection de base dans ce travail. Le tableau.3 rassemble toutes ces données.

Composés		d_{Y-Z} (Å)	h (Å)	$\angle (Z - Y - Z)$ (deg.)
CaZn ₂ N ₂		2.1423	1.2523	108.456
$CaZn_2P_2$		2.4762	1.5370	103.265
CaZn ₂ As ₂		2.5736	1.6254	101.668
CaZn ₂ Sb ₂		2.7499	1.7720	99.761
$CaCd_2N_2$		2.3939	1.4184	107.334
$CaCd_2P_2$		2.6988	1.7196	100.838
CaCd ₂ As ₂		2.7868	1.8009	99.486
$CaCd_2Sb_2$		2.9490	1.9481	97.310
$SrZn_2N_2$		2.1533	1.2313	110.248
$SrZn_2P_2$	les	2.4857	1.5041	105.528
SrZn ₂ As ₂	2Z2–Pnictid	2.5860	1.5935	103.920
SrZn ₂ Sb ₂		2.7572	1.7188	102.875
$SrCd_2N_2$		2.4063	1.4164	107.883
$SrCd_2P_2$		2.7084	1.6927	102.638
SrCd ₂ As ₂	X	2.7919	1.7181	101.417
$SrCd_2Sb_2$		2.9445	1.8899	100.144
$BaZn_2N_2$		2.1729	1.2332	110.847
$BaZn_2P_2$		2.5002	1.4754	107.673
BaZn ₂ As ₂		2.6064	1.6365	102.216
BaZn ₂ Sb ₂		2.7644	1.6694	105.701
BaCd ₂ N ₂		2.4117	1.3890	109.674
$BaCd_2P_2$		2.7146	1.6585	104.686
BaCd ₂ As ₂		2.7970	1.7294	103.616
$BaCd_2Sb_2$		2.9497	1.8477	102.428
AlN		1.9105	1.1205	108.184
AlP		2.3863	1.3847	109.058
AlAs		2.4825	1.4395	109.116
AlSb		2.7003	1.5650	109.163
InN	$\boldsymbol{\Sigma}$	2.1943	1.2730	109.864
InP	-III - ZX	2.5815	1.4951	109.219
InAs		2.6796	1.5506	109.657
InSb		2.8694	1.6610	109.261
GaN		1.9709	1.1457	108.911
GaP		2.3894	1.3723	109.892
GaAs		2.4948	1.4419	109.384
GaSb		2.6916	1.5549	109.426
ZnO		2.0060	1.1749	108.299
ZnS		2.3822	1.3747	109.510
ZnSe	М	2.4996	1.4418	109.542
ZnTe	-11	2.6748	1.5397	109.713
CdO		2.2347	1.3232	107.377
CdS	X	2.5769	1.4892	109.390
CdSe		2.6844	1.5491	109.512
CdTe		2.8576	1.6484	109.546

Tableau 3: La distance entre les couches Y-Z (dY-Z), Y-Z (hauteur h) et l'angle de liaison Z-Y-Z calculé pour les semi-conducteurs XY_2Z_2 , III-V et II-V.

Premièrement, les longueurs de liaison entre les atomes Y et Z et la hauteur entre les atomes formant les couches Y-Z sont en augmentation en passant de Ca / Zn / N à Ba / Cd / Sb, tandis que l'angle de liaison diminue dans les semi-conducteurs XY_2Z_2 . Cette tendance a également été remarquée dans les semi-conducteurs binaires III-V basés sur des atomes de pnictogène et dans les semi-conducteurs II-VI basés sur des éléments chalcogènes, où tous les paramètres structuraux augmentent en passant de N à Sb pour III-V et de O à Te pour les semi-conducteurs II-VI. Les paramètres structuraux des trois familles de semi-conducteurs sont très comparables. Pour les semi-conducteurs XY_2Z_2 , la distance interatomique d_{Y-Z} varie entre 2.1423 Å et 2.9497 Å, la hauteur *h* entre 1.2332 Å et 1.9481 Å et l'angle de liaison entre 97.310° et 110.847°. Ces valeurs sont dans la même plage que celle des semi-conducteurs conventionnels III-V et II-VI.

Il est évident que la distance interatomique entre le cation Y et l'anion Z dans la structure 122 joue un rôle clé dans l'interprétation de la structure électronique de ces semiconducteurs. A cet effet, nous avons tracé cette distance Y-Z pour les deux familles de matériaux 122 et III-V, II-VI. A partir de la figure III.3, on peut remarquer que les distances se ressemblent dans les deux familles de SC.

De même manière, nous avons examiné l'ordre de grandeur de la hauteur **h** entres les 2 couches de Y et Z (voir la figure III.4). En conséquence, le **h** des nitrures, des arséniures et des phosphures est dans le même ordre de grandeur avec les SC III-V et II-VI.

Finalement, en examinant les paramètres structuraux des composés 122, nous pouvons juger que le tétraèdre qui se forme par les atomes de Y et Z est très similaire à celui des SC III-V et II-VI.



Figure III.3 : Distances Y-Z des composés XY_2Z_2 comparées à celles des semi-conducteurs II–VI et III-V.



Figure III.4 : Distances en hauteur entre les couches des composés XY_2Z_2 par rapport à celles des semi-conducteurs II– VI et III-V.

En résumé, nous avons effectué une comparaison quantitative entre chaque semiconducteur de type 122 et son analogue II-VI ou III-V. Commençants par le composé BaZn₂As₂, il est très semblable au GaAs. Cette ressemblance est *quantitative* : des paramètres de maille de même ordre, et presque la même grandeur de gap d'énergie, et de point de vue *qualitative* : la topologie des bandes d'énergie est très similaire avec une différence dans la largeur du gap hétéro-polaire ou il est très important dans le GaAs par rapport au BaZn₂As₂.

II.4. Étude de la structure électronique

Les propriétés électroniques d'un solide (structure de bande, densité d'état et densité de charge) dépendent principalement de la répartition des électrons dans la bande de valence et la bande de conduction, et de la valeur du gap. Il faut préciser que les paramètres structuraux obtenus par optimisation géométrique (tableau 2), sont utilisés dans les calculs des cycles auto-cohérents (SCF).

II.4.1. Structure de bandes électroniques

Les structures de bande électroniques des composés 122 ont été étudiées par la méthode FP-LAPW en utilisant l'approche TB-mBJ. Nous avons calculé les structures de bandes électroniques le long des points de haute symétrie $P \rightarrow \Gamma \rightarrow M \rightarrow \Gamma \rightarrow X$.

Il est clair que la bande de valence est séparée de celle de conduction par une région interdite (gap). Les valeurs des énergies de gap et leur directivité (la nature du gap) sont illustrées dans le **Tableau 4**. Le caractère semi-conducteur est prédominant dans tous les composés étudiés qui sont caractérisés par une largeur de la bande interdite. A l'exception de trois composés : BaZn₂Sb₂ qui est de caractère métallique, et Ca(Sr)Cd₂N₂ qui sont de caractère semi-métallique.

Parmi les semi-conducteurs XY_2Z_2 sélectionnés dans le **tableau 5**, nous avons présenté les structures de bandes de seulement trois composés XY_2Z_2 (BaZn₂As₂, BaZn₂P₂ et SrZn₂P₂) avec leurs analogues III-V (GaAs, AlSb et InP) car les propriétés sont plus similaires, avec une petite différence de certain détail. Les structures de bande électronique, la densité d'états (DOS) et les spectres de réponse optiques sont calculés au volume d'équilibre en utilisant toujours l'approche TB-mBJ sont illustrés par les figures III.5 III.6 et III.7 pour les trois semi-conducteurs XY_2Z_2 par rapport à leurs analogues III-V. Au voisinage du niveau de Fermi, les structures de bande des trois matériaux XY_2Z_2 et III-V (GaAs, AlSb et InP) présentés sont également similaires, ce qui suggère que (YZ) - peut être visualisé en tant que semi-conducteur III-V. L'échange de P³⁻ avec As⁻³ et Ba²⁺ avec Sr²⁺ augmente le gap direct au point Γ de 0.89039 eV à 1,02617 eV et de 1,02617 eV à 1,24567 eV respectivement. Cette opportunité de manipuler des atomes cationiques et/ou anioniques nous permet d'envisager un ordre de la bande interdite pour cibler une ou plusieurs applications souhaitées.



Figure III.5 : Les propriétés optiques, les structures de bande d'énergie et la densité d'états des composés BaZn2As2, BaZn2P2 et leurs analogues semi-conducteurs GaAs, AlSb calculés par approche TB-mBJ.



Figure III.6 : Les propriétés optiques, la structure de bandes d'énergies et la densité d'états du composé et son analogue semi-conducteur InP calculé par approche TB-mBJ.

Selon les figures III.5 et III.6, nous avons trouvé plusieurs SC-122 qui possèdent des gaps d'énergies très semblables aux SC-III-V. Ainsi, la directivité de ces gaps est Γ - Γ dans la plupart des SC-122. De plus, nous avons trouvé également une variété de valeurs de gap qui va permettre d'utiliser ces nouveaux semi-conducteurs avec des longueurs d'onde couvrant toute la gamme des ondes avec une possibilités d'application dans le domaine de l'optique infrarouge et visible.

II.4.2. Densité d'états

Nous avons également calculé les densités d'états totales (TDOS) des semi-conducteurs XY₂Z₂, III-V et III-V qui présentent la même topologie des deux régions, qui sont séparées par un espace (voir les figures III.5 et III.6). Afin de décrire le caractère de chaque région, nous avons tracé la figure III.7 la densité d'états partielle (PDOS) pour SrZn₂P₂ uniquement avec son semi-conducteur III-V analogue 'InP', car ils sont similaires par rapport aux autres.

La première région de la bande de valence s'étend entre \sim -5.5 eV et le niveau de Fermi. La bande la plus basse entre \sim -5.5 eV et \sim -3.5 eV est dominée principalement par les états *s* de l'indium et les états p des ions de phosphore pour le semi-conducteur binaire InP et par les états s du zinc et les états p des atomes de phosphore pour le semi-conducteur ternaire SrZn₂P₂. Les états p-P des deux semi-conducteurs dominent la bande située entre ~-3.5 eV et le niveau de Fermi avec une faible contribution des états p et d des atomes d'indium et de zinc dans InP et le semi-conducteur SrZn₂P₂ respectivement, d'où l'apparition d'une hybridation de type p-d entre P et In (Zn) dans ces systèmes. À partir de cette description, nous pouvons confirmer que la couche (ZnP)- se comporte comme un semi-conducteur III-V. Les bandes de conduction de ces deux semi-conducteurs sont un mélange des états s, p et d.



Figure III.7 : La densité d'états partielle du composé SrZn2P2 et de leur semi-conducteur analogue InP, calculé par l'approche TB-mBJ.

Maintenant, on s'intéresse à la description qualitative de la structure de bande électronique des semi-conducteurs I-II-V et II-VI. A cet effet, nous avons effectué une comparaison quantitative entre chaque semi-conducteur de type 122 et son analogue II-VI ou III-V. Commençants par le composé BaZn₂As₂, il est très semblable au GaAs. Cette ressemblance est *quantitative* : des paramètres de maille de même ordre et presque la même grandeur de gap d'énergie, et elle *qualitative* : la topologie des bandes d'énergie est très similaire avec une différence dans la largeur du gap hétéro-polaire ou il est très important dans le GaAs par rapport au BaZn2As2.



Figure III.8 : Les énergies de bande interdite directe des composés XY2Z2 comparées à celles des semi-conducteurs III–V et II-VI.

Après la comparaison entre les propriétés structurales, nous avons également calculé les gaps d'énergie direct au point Γ (Γ - Γ) et les constantes diélectriques statiques, telles que la fonction diélectrique réel statique ε 1 (0) et l'indice de réfraction statique *n* (0) pour les semi-conducteurs XY₂Z₂, III-V et II-VI ; les données sont regroupées dans le tableau 4. Ces critères supplémentaires seront d'une grande aide dans cette étude sélective de nouveaux semi-conducteurs XY₂Z₂. Nous rappelons que ces résultats sont obtenus par l'approche TBmBJ [79] en utilisant les constantes de réseau théoriques.

De plus, l'importance de la valeur du gap directe dans les semiconducteurs est sans doute nécessaire. Alors, la figure III.8 montre la valeur du gap direct pour tous les composés étudiés et comparés par rapport aux valeurs de gap des III-V et II-VI.

Nous pouvons dire que les III-V sont plus similaire aux SC-122 en particulier les phosphures.

En outre Les résultats TB-mBJ montrent que les valeurs de la bande interdite directe au point Γ couvrent une plage de 0.28405eVpour BaCd₂N₂ à 1.7768 eV pour BaZn₂N₂. Il est nécessaire de signaler que nous avons éliminé les matériaux qui ont un

caractère(semi)métallique (CaCd₂N₂, SrCd₂N₂ et BaZn₂N₂). A cet effet, cette sélection représente un pourcentage de 91.66% de l'ensemble des matériaux XY_2Z_2 choisis dans cette étude.

Nous avons étudié le comportement de la bande interdite directe au point Γ avec le changement des éléments X, Y et Z dans les semi-conducteurs XY₂Z₂.

Nous considérerons trois possibilités :

• Les atomes Y, Z sont maintenus constants et on fait varier l'atome X. Dans ce cas, on remarque que la valeur du gap d'énergie augmente de Ca à Ba.

• Les atomes X, Z sont maintenus constants et on fait varier l'atome Y. la valeur du gap énergétique diminue de Zn à Cd.

• Les atomes X, Y sont maintenus constants et on fait varier l'atome Z. Cette situation n'obéit à aucune règle et on constate une oscillation de la valeur du gap énergétique.

		$\Gamma - \Gamma$	E1(0)	n(0)
CaZnaNa		0.96848	6 75654	2 59937
$CaZn_2P_2$		1 20695	12 1610	3 48734
$CaZn_2As_2$		1.20055	14 6463	3 82715
$CaZn_2Ns_2$		0.90207	10 2705	J. 30107
CaCdaNa		0.90207	28 5398	5 35823
CaCd ₂ N ₂		0(301) 063/17	28.5598	3 96001
CaCd ₂ 1 ₂		0.05417	22 4116	1 73/8/
$CaCd_2As_2$		0.10733	22.4110	4.73404
$CaCu_2SU_2$ Sr7n-N-		0.74646 1 24412	23.4800	4.84000
$SiZii_2iN_2$ Sr7n, D.	S	1.24412	10 2114	2.43808
$SIZII_2F_2$ SrZn. As	ide	1.41500	10.2114	3.19337
$SIZII_2AS_2$ SrZn Sh	vict	0.44022	12.1093	2.0647
SIZII2SU2	Pn	0.44033	13./1/0	3.9047
$SICU_2IN_2$	$\mathbf{Z}_{2^{-}}$	$0^{\circ}(SM)$	22.1555	4.7190
$SICu_2P_2$	X_2	0.85200	12.0221	5.5529
$SICd_2AS_2$	X	0.304	10.7734	4.0901
$SrCd_2SD_2$		0.81223	18.0497	4.5188
$BaZn_2N_2$		1.//08	0.3/0/8	2.5253
$BaZn_2P_2$		0.98039	9.92966	3.1512
$BaZn_2As_2$		1.02617	11.8293	3.4394
$BaZn_2Sb_2$		(M)	14.8066	3.8481
$BaCd_2N_2$		0.28405	10.0843	3.1759
$BaCd_2P_2$		1.018/8	11.3531	3.3695
$BaCd_2As_2$		0.72898	14.3286	3.7855
$BaCd_2Sb_2$		0.53531	16.7766	4.0961
AIN		5.44829	3.65524	1.9119
AIP		3.02996	7.04469	2.6542
AlAs		2.28395	7.77400	2.7882
AlSb		1.42466	8.35843	2.8911
InN	<i>V-1</i>	0.73647	6.03785	2.4572
InP	III -	1.39357	8.27895	2.8774
InAs	- Z	0.47092	10.1584	3.1873
InSb	Y	0 (SM)	13.1583	3.6277
GaN		3.02443	4.40782	2.0995
GaP		2.14651	8.34776	2.8893
GaAs		1.20105	9.95392	3.1550
GaSb		0.5144	12.7735	3.5741
ZnO		2.74501	2.80476	1.67475
ZnS		3.56887	4.57496	2.13892
ZnSe	М	2.69652	5.25542	2.29248
ZnTe	-11	2.12888	6.96303	2.63878
CdO		1.80318	3.05181	1.74695
CdS	YZ	2.66032	4.30862	2.07573
CdSe		1.94442	5.07134	2.25198
CdTe		1.57481	6.08405	2.54856

Tableau 4 : L'énergie de bande interdite directe E_{GAP} (Γ - Γ), la fonction diélectrique réelle statique $\varepsilon 1(0)$ et l'indice de réfraction n (0) calculé pour les semi-conducteurs XY2Z2, III-V et II-VI

II.5. Étude des propriétés optiques

Les recherches sur les propriétés optiques des semi-conducteurs sont consacrées à la compréhension du phénomène d'interaction entre le rayonnement lumineux et la matière, en particulier l'interaction entre les photons et les solides. Dans cette partie, nous comparons les différentes propriétés optiques des semi-conducteurs de type 122 avec II-VI et III-V, qui ont une importance technologique très importante en raison de leurs applications optoélectroniques.

II.5.1. La fonction diélectrique

Une comparaison entre les propriétés optiques des deux systèmes est également effectuée. Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont réalisées par la relation de Kramers-Kronig [91] qui sont données par les équations suivantes :

$$\begin{cases} \epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\omega} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{{\omega'}^2 - \omega^2} d\omega' \qquad (III.4) \end{cases}$$

$$\left(\varepsilon_{2}(\omega) = 1 - \frac{2}{\pi} \int_{0}^{\omega} \frac{\omega' \varepsilon_{1}(\omega')}{{\omega'}^{2} - \omega^{2}} d\omega' \right)$$
(III. 5)

Dans le cas d'un champ statique, ε est une grandeur réelle alors que c'est une fonction complexe dans le cas d'un champ dynamique qui peut être exprimée par la relation suivante [92,93] :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \tag{III.6}$$

Une autre grandeur complexe liée à ε est utilisée pour décrire le milieu ; c'est l'indice de réfraction complexe qui est égal à :

$$\begin{cases} \varepsilon = N^2 & \text{(III.7)} \\ N = n + ik & \text{(III.8)} \end{cases}$$

Où *n*: est l'indice de réfraction. Et k : est le coefficient d'extinction et N : est l'indice de réfraction complexe.

En utilisant les trois équations (3), (4) et (5), il est possible de relier les parties réelle et imaginaire entre elles selon les formules suivantes :

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = n^2 - k^2 & \text{(III. 9)} \\ \varepsilon_2 = 2nk & \text{(III. 10)} \end{cases}$$

Et de la même manière, on peut avoir les relations suivantes :

$$\int n(\omega) = \frac{1}{2} \left[(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}$$
(III. 11)

$$\left(k(\omega) = \frac{1}{2} \left[(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}$$
(III. 12)

 $\boldsymbol{\omega}$ est la pulsation des photons incidents.

II.5.2. Le calcul des propriétés optiques à l'aide du code Wien2k

Les calculs des propriétés optiques de nos composés semi-conducteurs XY₂Z₂, II-VI et III-V sont des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. Le potentiel d'échange corrélation est traité dans le cadre de l'approximation (PBE-TB-mBJ).

La structure électronique obtenue nous permet de calculer la fonction diélectrique en utilisant l'équation (III.4). Dans ce contexte, nous avons schématisé les différentes étapes de calcul dans la figure III.9.



Figure III.9 : Schéma des différentes étapes de calcul de la fonction diélectrique complexe avec le code Wien2k.

Après le calcul de la structure électronique par auto-cohérence (SCF), le calcul des valeurs propres E_l , et des vecteurs propres correspondants $|l_k\rangle$, est effectué pour un très grand nombre de points k. L'étape « optique » calcule les composantes de la matrice du moment dipolaire P_{nl} pour chaque k-points et pour chaque combinaison de bande occupée et de

bande vide. Le calcul des composantes de $\varepsilon_2(\omega)$ et l'intégration sur la zone de Brillouin sont effectués par l'étape « joint », notons qu'il est possible de choisir les bandes pour lesquelles nous calculons les transitions possibles. L'obtention des autres grandeurs, comme *n* et *k*, nécessite de calculer $\varepsilon_1(\omega)$, et donc d'utiliser la formule de *Kramers-Kronig*.

L'application de la formule de *Kramers-Kronig* pour le calcul des composantes de $\varepsilon_1(\omega)$ est effectuée par la dernière étape « kram ».

II.5.3. La fonction diélectrique des semi-conducteurs XY₂Z₂

En utilisant les équations (III.4, III.5), nous avons calculé la fonction diélectrique réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'absorption $k(\omega)$ des semi-conducteurs XY₂Z₂ et III–V sélectionnés, ainsi que les paramètres diélectriques statiques énumérés dans le **tableau 4**. Le traçage de deux systèmes, dans la gamme d'énergie photonique 0 eV -15 eV, sont presque superposés, indiquant la grande similitude entre ces propriétés. Nous remarquons également que $\varepsilon_2(\omega)$ pour les semi-conducteurs binaires et ternaires ont le même comportement des transitions optiques.

On remarque également que les constantes diélectriques statiques $\varepsilon 1(0)$ et n (0) augmentent lors du remplacement des pnictogènes allant de N à Sb, sauf pour les matériaux CaCd₂Z₂ (Z = N, P, As et Sb). Par conséquent, en comparant ces résultats avec ceux des semi-conducteurs classiques III-V et II-VI, on peut juger qu'il existe une ressemblance topologique entre les propriétés des SC-122 et leur comportement au changement des atomes constitutifs de ces semi-conducteurs. De point de vue quantitatif, les valeurs des propriétés calculées tels que l'énergie de gap, la fonction diélectrique statique et l'indice de réfraction sont dans le même ordre.

II.6. Étude comparative et sélective

Pour mieux visualiser tous les résultats obtenus par les calculs TB-mBJ et pour faciliter la comparaison entre toutes ces propriétés afin de sélectionner les semi-conducteurs XY_2Z_2 pour les applications optoélectroniques souhaitées, nous avons tracé tous les résultats des composés semi-conducteurs XY_2Z_2 , II–VI et III-V (distance, hauteur, gap, indice de réfraction, fonction diélectrique) dans les **figures III.10** et **III.11** qui représentent le gap en fonction des données structurales, et le gap en fonction des données optiques. À travers les **figures III.3-III.5** et **III.7** et **les tableaux 3** et **4**, nous notons que chaque critère (la distance interatomique d_{Y-Z} , la hauteur *h*, la bande interdite directe E_{GAP} ou les constantes diélectriques statiques) utilisées indépendamment dans cette étude a permis la prédiction de plusieurs matériaux XY_2Z_2 en comparant avec les systèmes II-VI et III-V. Afin de sélectionner les semi-conducteurs qui satisfont à tous les critères en même temps et faciliter cette procédure, nous avons choisi de combiner toutes les propriétés sur la même figure. Pour cela, nous avons tracé sur les **figures III.9** et **III.10** les gaps d'énergie en fonction des données structurales et optiques respectivement.

Grâce à une analyse minutieuse des diverses propriétés structurales, électroniques et optiques, nous avons réussi à sélectionner de nouveaux semi-conducteurs XY₂Z₂ pour des applications optoélectroniques. Les résultats de cette étude sélective sont résumés dans le **tableau 5**, nous pouvons constater que chaque semi-conducteur III-V possède un équivalent parmi les semi-conducteurs 122. Nous avons pris en considération tous les critères sélectifs pour avoir des SC-122 candidats pour des applications optoélectroniques et spintronique. En conséquence, les dix matériaux mentionnés dans le **tableau III.5** 'CaZn₂N₂, SrZn₂P₂, BaZn₂P₂, XZn₂P₂, BaZn₂As₂, SrZn₂As₂, CaCd₂P₂ et SrZn₂Sb₂'sont des candidats potentiels pour remplacer les semi-conducteurs classiques 'InN, InP, AlSb, GaAs et GaSb'.



Figure III.10 : Le gap d'énergies par rapport aux données structurales des composés XY2Z2, III-V et II-VI.



Figure III.11 : Les gaps d'énergies par rapport aux données optiques des composés XY2Z2, III-V et II-VI.

Semiconducteurs III-V	XY ₂ Z ₂ analogue				
Selon la figure III.9					
InSb	CaCd ₂ As ₂ , SrCd ₂ As ₂				
InAs, GaSb	CaCd ₂ P ₂ , SrCd ₂ As ₂ , SrZn ₂ Sb ₂				
InP, GaAs	XZn_2P_2 , XZn_2As_2				
InN	$CaZn_2N_2$				
AlSb	CaZn ₂ P ₂ , BaZn ₂ P ₂ , XZn ₂ As ₂				
CdTe	XZn_2As_2				
CdO	$BaZn_2N_2$				
Selon la figure III.10					
InAs	$BaCd_2N_2$				
InP	SrZn ₂ P ₂				
InN	CaZn ₂ N ₂				
AlSb	$SrZn_2P_2$, $BaZn_2P_2$				
CdTe	$BaZn_2N_2$				
GaSb	SrCd ₂ P ₂ , BaCd ₂ As ₂ , CaCd ₂ P ₂ , SrZn ₂ Sb ₂				
GaAs	XZn ₂ P ₂ , BaCd ₂ P ₂ , BaZn ₂ As ₂ , SrZn ₂ As ₂				
Selon les figures III.9 et III.10					
InN	$CaZn_2N_2$				
InP	$SrZn_2P_2$				
AlSb	$BaZn_2P_2$				
GaAs	XZn_2P_2 , $BaZn_2As_2$, $SrZn_2As_2$				
GaSb	$CaCd_2P_2$, $SrZn_2Sb_2$				

Tableau 5 : La sélection de nouveaux semi-conducteurs XY2Z2 en fonction des différents critères utilisés dans cette étude comparative

II.7. L'effet du couplage spin orbite (SOC) et de la pression sur les SC-122

Dans cette partie, nous avons également calculé la structure de bande relativiste complète en utilisant l'approche TB-mBJ+SO, ce calcul est effectué pour les semiconducteurs-122 sélectionnés. L'objectif est de voir l'effet du couplage spin-orbite (SOC) sur les bandes d'énergies, qui est montré dans la **figure III.12**. Apparemment, il y a un découpage 'SOC-splitting' significative dans la bande de valence du composé BaZn₂As₂ de l'ordre de ~8meV. Cet effet est presque absent dans l'autre composé. Il est clair que le SOC n'est pas important dans les semi-conducteurs-122 et nous pensons que cet effet ne perturbe pas notre étude comparative, notamment pour les tendances de la bande interdite et les propriétés optiques.



Figure III.12 : Effet du couplage spin-orbite (SOC) sur la structure de bande des composés $BaZn_2P_2$, $BaZn_2As_2$ et $SrZn_2P_2$.

L'application d'une pression hydrostatique sur les semi-conducteurs provoque généralement une transition structurale, ou bien une transition électronique (le changement de la directivité de la largeur de bande interdite)

La **figure III.13** présente l'effet de la pression hydrostatique (HP) sur la bande interdite du GaAs (semi-conducteur de type III-V) et le BaZn₂As₂ (semi-conducteur de type 122).

Il est clair que la bande interdite peut être modifié par la déformation. Cependant, ce résultat est différent pour les deux classes de semi-conducteurs. Premièrement, la bande interdite du GaAs s'augmente en fonction de la déformation ; contrairement à $BaZn_2As_2$ où la bande interdite se diminue. On peut considérer ce comportement comme un avantage pour le composé $BaZn_2As_2$.

Fondamentalement, étant donné que $BaZn_2Pn_2$ a une structure en couches, la diminution de la bande interdite dans les semi-conducteurs de type 122 est due à l'hybridation anion-anion entre les couches adjacentes "Zn*Pn*" qui induit une division secondaire des orbitales externes de l'atome *Pn*, puis élargit la bande de valence [83].



Figure III.13 : Effet de la pression hydrostatique sur la bande interdite des composés GaAs et $BaZn_2As_2$

Références

[1] K. Sebald, P. Michler, T. Passow, D. Hommel, G. Bacher, A. Forchel, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 2920.

[2] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J.M.J. Keeling, F.

M. Marchetti, M.H. Szymanska, R. Andre, J.L. Staehli, V. Savona, P.B. Littlewood,

B. Deveaud, Le Si Dang, Nature 443 (2006) 409.

[3] I.R. Sellers, V.R. Whiteside, I.L. Kuskovsky, A.O. Govorov, B.D. Mccombe, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136405.

[4] X. Jiang, Y. Xie, J. Lu, L. Zhu, W. He, Y. Qian, Chem. Mater. 13 (2001) 1213.

[5] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachoune, J.C. Bernecde, Mater. Chem. Phys. 68 (2001) 175.

[6] C.-Y. Tsay, K.-S. Fan, S.-H. Chen, Ch-H. Tsai, J. Alloys Compd. 495 (2010) 126–130.

[7] T.V. Prevenslik, J. Lumin. 89 (2000) 1210.

[8] C.N. Xu, T. Watanabe, M. Akiyama, X.G. Zheng, Mater. Res. Bull. 34 (1999) 1491.

[9] W. Tang, D.C. Cameron, Thin Solid Films 280 (1996) 221.

[10] W. Chen, Z. Wang, Z. Lin, L. Lin, Appl. Phys. Lett. 70 (1995) 1465.

[11] B.M. Basol, Sol. Cell. 23 (1988) 69.

[12] K. Lischka, Phys. Status Solidi B 202 (1997) 673.

[13] K. Ando, H. Ishikura, Y. Fukunaga, T. Kubota, H. Maeta, T. Abe, Kasada, Phys.Status Solidi B 229 (2002) 1065.

[14] C. Ma, D. Moore, Y. Ding, J. Li, Z.L. Wang, Int. J. Nanotechnol. 1 (2004) 431.

[15] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M.L. Cohen, S.G. Louie, Phys. Rev. B 50 (1994) 10780.

[16] L. Konczenwicz, P. Bigenwal, T. Cloitre, M. Chibane, R. Ricou, P. Testuo, O. Briot,R.L. Aulombard, J. Cryst. Growth 159 (117) (1996).

[17] K. H Hellwege, O. Madelung, Landolt–Br¨onstein New Series Group III, vol. 17a, Springer, Berlin, 1982.

[18] T. Lei, T.D. Moustakas, R.J. Graham, Y. He, S.J. Berkowitz, J. Appl. Phys. 71 (1992)4933.

[19] S. Strite, J. Ruan, D.J. Smith, J. Sariel, N. Manning, H. Chen, Bull. Am. Phys. Soc. 37 (1992) 346.

[20] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Phys. Rev. B 73 (2006) 245212.

- [21] S. Adachi, J. Appl. Phys. 61 (1987) 4869.
- [22] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5815.
- [23] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, Holt Rinehart and Winston, New York, 1976.
- [24] W.R.L. Lambrecht, b. Segall, S. Strite, G. Martin, A. Agarwal, H. Morkoc,
- A. Rockett, Phys. Rev. B 50 (1994) 14155.
- [25] J.E. Jaffe, A. Zunger, Phys. Rev. B 28 (1983) 5822.
- [26] S. Lany, A. Zunger, Phys. Rev. B 72 (2005), 035215.
- [27] S.N. Rashkeev, W.R.L. Lambrecht, Phys. Rev. B 63 (2001) 165212.
- [28] S. Lany, A. Zunger, Phys. Rev. Lett. 100 (2008), 016401.
- [29] S. Wu, Y. Xue, Z. Zhang, J. Alloys Compd. 491 (2010) 456–459.
- [30] D. Xue, K. Betzler, H. Hesse, Phys. Rev. B 62 (2008) 13546.
- [31] W. Feng, D. Xiao, J. Ding, Y. Yao, Phys. Rev. Lett. 106 (2011), 016402.
- [32] C. Kandpal, C. Felser, R. Seshadri, J. Phys. D 39 (2006) 776.
- [33] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. vanEngen, K.H.J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 2024.
- [34] S. Chadov, X. Qi, J. Kubler, G.H. Fecher, C. Felser, S.C. Zhang, Nat. Mater. 9 (2010)541.
- [35] H. Lin, A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R.J. Cava, A. Bansil, M.Z. Hasan, Nat. Mater. 9 (2010) 546.
- [36] H.-J. Zhang, S. Chadov, L. Müchler, B. Yan, X.-L. Qi, J. Kübler, S.-C. Zhang,
- C. Felser, Phys. Rev. Lett. 106 (2011) 156402.
- [37] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 668.
- [38] Q. Shen, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, J. Yang, G.P. Meisner, C. Uher, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 4165.
- [39] G.S. Nolas, J. Poon, M.G. Kanatzidis, MRS Bull. 31 (2006) 199.
- [40] B. Balke, J. Barth, M. Schwall, G.H. Fecher, C. Felser, J. Electron. Mater. 40 (2011)702.
- [41] S. Kacimi, H. Mehnane, A. Zaoui, J. Alloys Compd. 587 (2014) 451-458.
- [42] H. Mehnane, B. Bekkouche, S. Kacimi, A. Hallouche, M. Djermouni, A. Zaoui, Superlattice. Microst. 51 (2012) 772–784.
- [43] A. Roy, J.W. Bennett, K.M. Rabe, D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. 109 (2011), 037602.
- [44] F.G. Aliev, N.B. Brandt, V.V. Kozyrkov, V.V. Moshchalkov, R.V. Skolozdra, U.

- V. Stadnik, V.K. Pecharskii, J. Exp. Theor. Phys. Lett. 45 (1987) 684.
- [45] S. Ogut, K.M. Rabe, Phys. Rev. B 51 (1995) 10443.
- [46] D. Kieven, R. Lenk, S. Naghavi, C. Felser, T. Gruhn, Phys. Rev. B 81 (2010), 075208.
- [47] T. Gruhn, Phys. Rev. B 82 (2010) 125210.
- [48] F. Casper, R. Seshadri, C. Felser, Phys. Status Solidi 206 (2009) 1090.
- [49] K. Kuriyama, K. Nagasawa, K. Kushida, J. Cryst. Growth 237–239 (2002)2019–2022.
- [50] K. Kuriyama, K. Kushida, R. Taguchi, Solid State Commun. 108 (1998) 429.
- [51] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes, R. P^oottgen, Phys. Rev. B 78 (2008), 020503.
- [52] M. Rotter, M. Pangerl, M. Tegel, D. Johrendt, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008)7949.
- [53] N.S. Sangeetha, V. Smetana, A.-V. Mudring, D.C. Johnston, Phys. Rev. B 97 (2018), 014402.
- [54] S.L. Brock, J.E. Greedan, S.M. Kauzlarich, J. Solid State Chem. 113 (1994) 303.
- [55] Y. Singh, A. Ellern, D.C. Johnston, Phys. Rev. B 79 (2009), 094519.
- [56] Y. Singh, M.A. Green, Q. Huang, A. Kreyssig, R.J. McQueeney, D.C. Johnston, A.
- I. Goldman, Phys. Rev. B 80 (2009), 100403(R).
- [57] B. Saparov, A.S. Sefat, J. Solid State Chem. 204 (2013) 32.
- [58] S. Calder, B. Saparov, H.B. Cao, J.L. Niedziela, M.D. Lumsden, A.S. Sefat, A.
- D. Christianson, Phys. Rev. B 89 (2014), 064417.
- [59] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, J. Alloys Compd. 583 (2014) 100-105.
- [60] H.S. Saini, M. Singh, A.H. Reshak, M.K. Kashyap, J. Alloys Compd. 536 (2012) 214–218.
- [61] X. Yang, Y. Li, P. Zhang, H. Jiang, Y. Luo, Q. Chen, C. Feng, C. Cao, J. Dai, Q. Tao,
- G. Cao, Z.-A. Xu, J. Appl. Phys. 114 (2013) 223905.
- [62] K. Zhao, Z. Deng, X.C. Wang, W. Han, J.L. Zhu, X. Li, Q.Q. Liu, R.C. Yu, T. Goko,
- B. Frandsen, L. Liu, F. Ning, Y.J. Uemura, H. Dabkowska, G.M. Luke, H. Luetkens,
- E. Morenzoni, S.R. Dunsiger, A. Senyshyn, P. Boni, C.Q. Jin, Nat. Commun. 4
- (2013) 1442.
- [63] J.-T. Yang, S.-J. Luo, Y.-C. Xiong, J. Magn. Magn Mater. 407 (2016) 334–340.
- [64] M.A. Surmach, B.J. Chen, Z. Deng, C.Q. Jin, J.K. Glasbrenner, I.I. Mazin, A. Ivanov,
- D.S. Inosov, Phys. Rev. B 97 (2018) 104418.

[65] K. Zhao, B. Chen, G. Zhao, Z. Yuan, Q. Liu, Z. Deng, J. Zhu, C. Jin, Chin. Sci. Bull.59 (2014) 2524–2527.

[66] H. Suzuki, G.Q. Zhao, K. Zhao, B.J. Chen, M. Horio, K. Koshiishi, J. Xu,

M. Kobayashi, M. Minohara, E. Sakai, K. Horiba, H. Kumigashira, Bo Gu,

S. Maekawa, Y.J. Uemura, C.Q. Jin, A. Fujimori, Phys. Rev. B 92 (2015) 235120.

[67] F. Sun, G.Q. Zhao, C.A. Escanhoela Jr., B.J. Chen, R.H. Kou, Y.G. Wang, Y.M. Xiao,

P. Chow, H.K. Mao, D. Haskel, W.G. Yang, C.Q. Jin, Phys. Rev. B 95 (2017),

094412.

[68] A. Hirohata, H. Sukegawa, H. Yanagihara, I. Zutic, T. Seki, S. Mizukami,

R. Swaminathan, IEEE Trans. Magn. 51 (2015) 1.

[69] J.K. Glasbrenner, I. 'Zuti'c, I.I. Mazin, Phys. Rev. B 90 (2014), 140403(R).

[70] Y. Singh, M.A. Green, Q. Huang, A. Kreyssig, R.J. McQueeney, D.C. Johnston, A.

I. Goldman, Phys. Rev. B 80 (2009) 100403.

[71] M. Rotter, M. Pangerl, M. Tegel, D. Johrendt, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 7949.

[72] B.A. Frandsen, Z. Gong, M.W. Terban, S. Banerjee, B. Chen, C. Jin, M. Feygenson,Y.J. Uemura, S.J.L. Billinge, Phys. Rev. B 94 (2016), 094102.

[73] G. Gu, G. Zhao, C. Lin, Y. Li, C. Jin, G. Xiang, Appl. Phys. Lett. 112 (2018), 032402.

[74] G.Q. Zhao, C.J. Lin, Z. Deng, G.X. Gu, S. Yu, X.C. Wang, Z.Z. Gong, Yasutomo

J. Uemera, Y.Q. Li, C.Q. Jin, Sci. Rep. 7 (2017) 14473.

[75] H. Man, S. Guo, Y. Sui, Y. Guo, B. Chen, H. Wang, C. Ding, F.L. Ning, Sci. Rep. 5 (2015) 15507.

[76] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An

Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal

Properties, Vienna University of Technology, Vienna, 2001.

[77] E. Sjostedt, L. Nordstrom, D.J. Singh, Solid State Commun. 114 (2000) 15.

[78] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.

[79] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.

[80] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 30 (1944) 5390.

[81] P. Klüfers, A. Mewis, Z. Naturforsch. 33b (1978) 151.

[82] A. Hellmann, A. Loehken, A. Wurth, A. Mewis, Z. Naturforsch. B Chem. Sci. 62 (2007) 155.

[83] Z. Xiao, H. Hiramatsu, S. Ueda, Y. Toda, F.-Y. Ran, J. Guo, H. Lei, S. Matsuishi,

H. Hosono, T. Kamiya, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 14959.

[84] T. Hanna, S. Matsuishi, K. Kodama, T. Otomo, S. Shamoto, H. Hosono, Phys. Rev. B 87 (2013), 020401.

[85] E. Brechtel, G. Cordier, H. Sch"afer, Z. Naturforsch. 34b (1979) 921.

[86] P. Klüfers, A. Mewis, Z. Naturforsch. 32b (1977) 753.

[87] A. Mewis, Z. Naturforsch. 33b (1978) 382.

[88] P. Klüfers, A. Mewis, Z. Kristallogr. 169 (1984) 135.

- [89] A. Mewis, Z. Naturforsch. 35b (1980) 939.
- [90] F. Oba, Y. Kumagai, Appl. Phys. Express 11 (2018), 060101.
- [91] H.R. Riedl, J.R. Dixon, , et al.R.B. Shoolar, Phys. Rev. 131 (1963) 2082.
- [92] J.S. Tell, Phys. Rev. 104 (1956) 1760.
- [93] R. de L. Kronïg, J. Opt. Soc. Am. 12 (1926) 547.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a permis d'une part, l'étude de la structure électronique des composés ternaires XY_2Z_2 (X= Ca, Sr, Ba, Y= Zn, Cd, Z= N, P, As, Sb) et d'autre part, la comparaison des résultats obtenus à ceux des semi-conducteurs de type II-VI et III-V ; le but est de prédire de nouveaux semi-conducteurs de nouvelle génération avec des nouvelles applications optoélectroniques et spintronique. Donc, les propriétés structurales, électroniques et optiques ont été étudiées.

A travers les calculs des propriétés de l'état fondamental des matériaux semi-conducteurs de type 122 et les semi-conducteurs de type II-VI et III-V, les paramètres de réseau d'équilibre sont décrits par l'approximation de gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA). Les valeurs calculées des paramètres de réseau d'équilibres ont été trouvées en bon accord avec ceux trouvés par l'expérience. De point de vue quantitatif, plusieurs matériaux ressemblent aux III-V et II-VI tels que la distance interatomique qui représente un critère important dans cette étude comparative.

Dans cette étude nous avons calculé aussi les structures de bande, les densités d'état partielles et totales. Une grande ressemblance topologique entre les différentes structures de bande des semi-conducteurs de type 122 et les semi-conducteurs de type II-VI et III-V. Nous avons sélectionné DIX composés candidats pour être des remplaçants parfaits des semi-conducteurs III-V en utilisant la distance interatomique, le gap d'énergie et la fonction diélectrique, comme des critères de base dans cette étude.

Le calcul de la densité d'état montre que la contribution des états au voisinage de niveau de Fermi et les types de liaisons sont très similaires dans les deux familles de composés.

En tenant compte de toute ressemblance entre toutes les propriétés physiques obtenues dans ce travail (les distances interatomiques, le gap d'énergie, la fonction diélectrique statique et l'indice de réfraction statique), seulement dix composés semi-conducteurs de type 122 'CaZn₂N₂, SrZn₂P₂, BaZn₂P₂, CaZn₂P₂, SrZn₂P₂, BaZn₂P₂, BaZn₂As₂, SrZn₂As₂, CaCd₂P₂ et SrZn₂Sb₂' présentent les mêmes caractéristiques que les semi-conducteurs III-V 'InN, InP, AlSb, GaAs et GaSb'. Enfin, les résultats trouvés sont très motivants pour ces nouveaux semi-conducteurs de type 122 pour prendre une place méritée dans le domaine de l'optoélectronique et notamment, les applications spintronique. En particulier, ce sont des semi-conducteurs qui peuvent être utilisé comme des matrices hôtes pour les DMS (semi-conducteurs magnétiques dilués).

Résumé

Dans le but de compléter et/ou modifier les propriétés optoélectroniques des semiconducteurs conventionnels et afin d'améliorer leur rendement et leurs performances, il est nécessaire de rechercher d'autres nouveaux semi-conducteurs avec des propriétés physiques adaptées aux applications souhaitées. Les composés, de structure tétragonale de type ThCr₂Si₂, sont de nouveaux prometteurs matériaux ternaires. Jusqu'à présent, peut de ces matériaux est étudié. Afin de rechercher des semi-conducteurs pour l'optoélectronique, nous avons étudié les composés ternaires XY_2Z_2 (X= Ca, Sr, Ba, Y= Zn, Cd, Z= N, P, As, Sb) en utilisant les calculs du premier principe basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité. Plusieurs propriétés sont considérées fondamentalement comme des critères de sélection de nouveaux semi-conducteurs de type 122. D'un point de vue quantitatif, les valeurs de certains propriétés calculées telles que la distance interatomique d_{Y-Z} , la hauteur h, la fonction diélectrique réelle statique $\varepsilon_1(0)$, l'indice de réfraction statique n(0) et la largeur de la bande interdite directe E_{GAP}, sont du même ordre, en comparant les semiconducteurs-122 et III-V. De d'un point de vue qualitatif, nous avons également comparé la structure de bande, la densité d'états et les propriétés optiques de semi-conducteurs de type 122 avec leurs analogues III-V. Les calculs montrent que le couplage spin-orbite n'influence pas les valeurs de bande interdite dans les semi-conducteurs 122, alors qu'elles sont largement affectées par la pression hydrostatique. Cette découverte est un avantage pour les semi-conducteurs-122 ; car, grâce à cette contrainte, on peut contrôler cette importante propriété.

ملخص

لإكمال و / أو تعديل الخصائص الإلكترونية الضوئية لأشباه الموصلات التقليدية ومن أجل تحسين إنتاجيتها وأدائها، من الضروري البحث عن أشباه موصلات جديدة أخرى باستخدام خصائص التطبيقات المطلوبة. تعتبر المركبات، ذات الهيكل رباعي الزوايا ThCr₂Si₂ يه مواد جديدة أخرى باستخدام خصائص التطبيقات المطلوبة. تعتبر المركبات، ذات الهيكل رباعي الزوايا ThCr₂Si₂ في مواد جديدة واعدة. حتى الأن لم يتم در اسة إلا عدد قليل منهم. ومن أجل البحث المناسب لأشباه الموصلات الموصلات المعتملة في ميدان الإلكترونيات الضوئية، درسنا المركبات، على در اسة إلا عدد قليل منهم. ومن أجل البحث المناسب لأشباه الموصلات المستعملة في ميدان الإلكترونيات الضوئية، درسنا المركبات XY2²2² مع (R, Sr, Ba, Y = Zn, Cd, Z = N, P,) مع البر الخيار المعتملة في ميدان الإلكترونيات الضوئية، درسنا المركبات XY²2² مع العظرية العديد من العديد من الخصائص مبدأي، معايبر اختيار أنواع جديدة لأشباه الموصلات المونية على النظرية الوظيفية لكثافة. تعتبر العديد من الخصائص مبدأي، معايبر اختيار أنواع جديدة لأشباه الموصلات الموليد الول المبنية على النظرية الوظيفية لكثافة. تعتبر العديد من الخصائص مبدأي، معايبر اختيار أنواع جديدة لأشباه الموصلات الموليات القرل المينية على النظرية الوظيفية لكثافة. تعتبر العديد من الخصائص مبدأي، معايبر اختيار الذار الت-4 م و ولايت القر الحقيقي (0) 1٤ ، معامل الانكسار الثابت (0)موفجوة الطاقة المباشرة وعية، قمنا أيضا الذار الت-4 م و الارتفاع h، وثابت دالة العزل الحقيقي (0) 1٤ ، معامل الانكسار الثابت (0)موفجوة الطاقة المباشرة و عدة المامن من و عية، قمنا أيضا الدر الت-4 م و متشابية و من أجل نوعية، قمنا أيضا الذار الت-4 م و متشابية و متشابية و متشابة م و الالالمامن الثابت و من أو م و مان الموملات دور الموملية و الموملات 10 من من و عنه، و الموملات 120 مع نظر نوعية، قمنا أيضا الفرات القرات من نوع 120 مع نظر نوعية، قما أيضا الموارنة بنية النامة و متثابية و من وجهة نظر نوعية، قمنا أيضا الدر الت-2 م مقارنة و مان و يونيز م عنوي أيفا الموملات من نوع 122 مع نظائر ما من النوع م اليوم العمار بعثان الفر ما م النوع ما العلم ما أيضا المومل الحامية المومل التامي ما من المومل الموما مان المومران المومر المم من بلصنعام الهيدروستاتيمي ما مو ممان الأمر المهم من ملالمعام

Abstract

To complete and/or modify the optoelectronic properties of conventional semiconductors and in order to improve their yield and performance, it is necessary to research other new semiconductors with tailored physical properties to the desired applications. The compounds, with tetragonal $ThCr_2Si_2$ -type structure, are new promising ternary materials. Heretofore only a little number of them is investigated. So as to search out suitable semiconductors for optoelectronics, we investigated XY_2Z_2 (X = Ca, Sr, Ba, Y = Zn, Cd, Z = N, P, As, Sb) ternary compounds using first-principal density functional theory calculations. Several properties are considered as basic criteria for selecting new 122-type semiconductors. From a quantitative point of view, the values of the calculated properties of both semiconductors such as the inter-atomic distance d_{Y-Z} , the height h, the static real dielectric function $\varepsilon_1(0)$, the static refractive index n(0) and the direct band gap E_{GAP} are in the same order. From a qualitative point of view, we also compared the band structure, the density of states and the optical properties of 122-type semiconductors with their III-V analogs. Calculations show that spin orbit coupling does not influence the band gap values in 122-semiconductors, while they are largely affected by the hydrostatic pressure. This finding is an advantage for the 122semiconductors since through this strain one can control this important property.