

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS-MOSTAGANEM

FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE

Département de Physique



THESE

Présentée par



GHALEM Yamina

Pour l'obtention

DU DIPLOME DE DOCTORAT ES-SCIENCES

Spécialité: PHYSIQUE

Intitulée :

Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs (II-VI) et (III-V) dopés

Soutenue le : 19 /01/ 2020 devant les membres du jury:

Mr SENOUCI Khaled	Professeur, Université Abdelhamid Ibn Badis	Président
Mr SEBBANI Mohammed	Professeur, Université d'Oran 1, Ahmed Ben Bella	Examinateur
Mr MADOURI Djamel	Professeur, Université d'Oran 1, Ahmed Ben Bella	Examinateur
Mr BOUKRA AbdelAziz	MCA, Université Abdelhamid Ibn Badis	Directeur de Thèse
Mr BOUKORTT Abdelkader	Professeur, Université Abdelhamid Ibn Badis	Invité

Remerciements

Cette thèse de Doctorat a été réalisée au sein du laboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires, (SEA2M) de l'université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, Algérie.

Je remercie ALLAH tout puissant de m'avoir donnée la santé, la patience et le courage de terminer ce travail.

Je tiens d'abord à exprimer toute ma gratitude et mes remerciements à mon directeur de thèse Monsieur Abdelaziz BOUKRA, maître de conférences A à l'université de Mostaganem, pour sa rigueur scientifique et rédactionnelle, et ses précieux conseils.

Je tiens également à remercier Monsieur Khaled SENOUCI, Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, d'avoir accepté de présider ce jury de thèse. Je remercie chaleureusement Monsieur Abdelkader BOUKORTT, Professeur à l'université de Mostaganem, Monsieur Mohamed SABBANI, Professeur à l'université d'Oran 1, ainsi que Monsieur Djamel MADOURI Professeur à l'université d'Oran 1, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse.

Je remercie Mme Zahira Faiza MEGHOUFEL, pour son apport scientifique et également pour sa bonne humeur. Je la remercie aussi de m'avoir soutenue et encouragé dans mon travail.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur YAHLA Houari, Vice recteur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, de m'avoir encouragé durant toute la période de thèse.

Je remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail, surtout, ma mère, mes chères amies: Zahira Faiza, Zahira, Fatiha, Ilham, Fatima, Assia et Nadjia.

Dédicace:

À la mémoire de mon père

À la mémoire de mon fils «Mohamed»

À ma chère mère

À mon Mari et mon fils «Mohamed Amine»

À mes frères et mes sœurs

À tous ceux qui me sont chers

Sommaire

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

Chapitre I

I. Introduction aux méthodes de premiers principes (ab-initio)

I.1. Introduction:.....	5
I.2. Résolution de l'équation de Schrödinger.....	5
I.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	6
I.2.2. Approximations des électrons indépendants.....	7
a). Approche de Hartree	7
b). Approche de Hartree-Fock.....	8
I.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	9
I.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Khon.....	9
I.3.2. Equations de Kohn et Sham.....	10
I.3.3. Approximations d'échange et de corrélation.....	11
a). Approximation de la Densité Locale (LDA).....	11
b). Approximation du Gradient Généralisée (GGA).....	12
c). Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ).....	13
I.4. Calculs de structure de bandes électroniques.....	14
I.4.1. Méthode des ondes planes Augmentées (APW).....	15
I.4.2. Méthode des ondes planes Augmentées Linéarisées (LAPW).....	16
I.4.3. Méthode APW+Orbitales Locales.....	17
I.5. Le code Wien2k.....	17
I.5.1. Procédure d'autocoherence de calcul du potentiel	18
Références du chapitre.....	21

Chapitre II

II. Semi-conducteurs magnétiques et demi-métaux

II.1. Matériaux Ferromagnétiques	22
II.2. Spintronique.....	23
II.2.1 Magnétorésistance	24
II.2.1.1 Magnétorésistance Géante.....	24
II.2.1.2 Magnétorésistance Tunnel	26
II.2.2. Semi-conducteur magnétique dilué (DMS).....	27
II.3 Demi-métaux	28
II.3.1 Définitions	28
II.3.2 Classification des demi-métaux	28
II.3.3 DMS à base de matériaux III-V et II-VI.....	31
Références du chapitre.....	33

CHAPITRE III

III. Etude ab-initio des matériaux binaires III-V (AlN et GaN) et II-VI (ZnS et CdS)

III.1. Introduction	35
III.1.1. Structure cristalline:.....	35
III.2. Etude ab-initio des matériaux III-V et II-VI	36
III.2.1. Matériaux binaires III-V (AlN et GaN).....	37
III.2.1.1. Propriétés structurales	37
III.2.1.2. Propriétés électroniques	41
a). Structures de bandes électroniques	41
b). Densité d'états électroniques	43
III.2.2. Matériaux binaires II-VI (ZnS et CdS):.....	46
III.2.2.1. Propriétés structurales	46

III.2.2.2. Propriétés électroniques	49
a). Structures de bandes électroniques	49
b). Densité d'états électroniques	51
Références du chapitre.....	54

Chapitre IV

IV. Etude ab-initio des matériaux III-V et II-VI dopés

IV.1. Détails de calcul	57
IV.2. Propriétés des matériaux II-VI dopés	58
IV.2.1. Matériaux Zn (S, X), X = Al, Si, P, et Cl	58
a). Propriétés structurales	58
b). Propriétés électroniques	60
c). Propriétés magnétiques	72
d). Energie de formation des défauts	76
IV.2.2. Matériaux Cd (S, X), X = Al, Cl	79
a). Propriétés structurales	79
b). Propriétés électroniques	81
c). Propriétés magnétiques	85
IV.3. Propriétés des matériaux III-V dopés	86
IV.3.1. Matériaux Al (N, X) et Ga (N, X), X = Be, O	86
a). Propriétés structurales	86
b). Propriétés électroniques	89
c). Propriétés magnétiques	95
Références du chapitre.....	96
Conclusion Générale.....	98

Remerciements

Cette thèse de Doctorat a été réalisée au sein du laboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de l'université Abdelhamid Ibn Badis, de Mostaganem.

Je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir donné la santé, la patience et le courage de terminer ce travail.

Je tiens d'abord à exprimer toute ma gratitude et mes remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur Abdelaziz BOUKRA, maître de conférences à l'université Abdelhamid Ibn Badis, pour sa rigueur scientifique et rédactionnelle et ses précieux conseils.

Je tiens également à remercier Monsieur Khaled SENOUCI, Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis, d'avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je remercie chaleureusement Monsieur Mohamed SABBANI, Professeur à l'université d'Oran 1, ainsi que Monsieur Djamel MADOURI, Professeur à l'université d'Oran 1, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse. Mes remerciements vont aussi à Monsieur Abdelkader BOUKORTT, Professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis, d'avoir accepté notre invitation.

Je remercie Monsieur YAHLA Houari, Vice recteur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis, de m'avoir encouragé tout au long de mon travail de thèse.

Je remercie également M^{elle} Zahira Faiza MEGHOUFEL, pour son apport scientifique et pour sa bonne humeur. Je la remercie aussi de m'avoir soutenu et encouragé durant toute la période de ce travail.

Je remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail, surtout, ma mère, mes chères amies: Zahira Faiza, Zahira, Fatiha, Ilham, Fatima, Assia et Nadjia.

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux semi-conducteurs II-VI et III-V sont beaucoup plus attractifs dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique, tels que les diodes électroluminescentes (LED), les diodes laser (LD), les détecteurs UV, les transistors, etc Ils cristallisent dans la phase cubique zinc blende et hexagonal Wurtzite, ils sont dits polymorphes. Ces matériaux purs sont des matériaux non magnétiques, et deviennent des matériaux magnétiques dilués (DMS) en remplaçant un atome hôte par un métal de transition (TM).

Les DMSs, avec des propriétés complémentaires des semi-conducteurs et des matériaux ferromagnétiques, ont été généralement appelés semi-conducteurs dopés avec des métaux de transition (MT), tels que le GaN et le GaAs dopés Mn [1, 2]. Les DMSs ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs applications potentielles dans les dispositifs spintroniques. Le ferromagnétisme à température ambiante a été signalé dans des DMS dopés aux MTs, l'un des principaux obstacles à l'utilisation de matériaux DMS est la formation de phases secondaires en raison de la limite de solubilité des ions magnétiques dans le semi-conducteur hôte [3]. Cela a été observé expérimentalement, dans le GaN dopé Mn [4, 5], dans des échantillons de ZnS dopés au cobalt utilisant la diffraction des rayons X par synchrotron [6], ainsi que dans du ZnS dopé Ni utilisant l'analyse au microscope électronique aboutissant à la formation d'une phase secondaire rhomboédrique α -NiS [7]. Pour y remédier, le DMS peut être obtenu en dopant le semi-conducteur hôte avec des éléments non magnétiques [8].

En effet, de nombreuses études, à la fois expérimentalement et théoriquement [9-16], ont rapporté que des éléments non magnétiques peuvent induire un comportement magnétique. Il a été découvert de manière surprenante que le ZnO dopé avec des atomes de carbone peut être un DMS à température ambiante avec les moments magnétiques principalement localisés en C [17]. Les DMSs à dopage non magnétique ont attiré l'attention de plusieurs chercheurs, ainsi il a été démontré que le ferromagnétisme dans le ZnS dopé Be, B et C [18] est principalement dû aux interactions s-p ou p-p. D'autre part, il a été montré que le magnétisme dans ZnO dopé B, C, N et Li et dans AlN dopé Be, B, C et O n'aura lieu que si le dopant est moins électronégatif que l'atome hôte substitué [19]. Les études sur le matériau CdS dopé Be, B, C, N, O, F, Al, Si, P, Ga et Ge [20, 21] confirment la forte corrélation entre le magnétisme et l'électronégativité des atomes dopant et hôte.

Compte tenu de l'importance de ces types de DMS à dopage non magnétique et de leurs applications potentielles en spintronique, nous utilisons, dans ce présent travail, des calculs de premiers principes pour étudier systématiquement la structure électronique et le magnétisme des matériaux ZnS dopé X (Al, Si, P et Cl), CdS dopé X (Al, Cl), AlN et GaN dopés X (Be, O).

Le travail présenté dans ce manuscrit consiste à étudier les DMS à base des matériaux II-VI et III-V dopés par un élément moins et plus électronégatif que l'atome hôte substitué, en utilisant les approximations du gradient généralisé (GGA) [22] et GGA plus la fonctionnelle de Becke-Johnson modifiée (GGA+mBJ) [23]. L'étude est basée sur les résultats du calcul ab-initio, dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k [24].

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres, le premier chapitre est consacré à une introduction aux calculs ab-initio. On décrira les bases de la théorie de la DFT et les approximations GGA, LDA et LSDA ainsi que les méthodes APW, LAPW et FP-LAPW.

Dans le deuxième chapitre seront présentés les matériaux ferromagnétiques, les demi-métaux et leurs applications en spintronique.

Dans le chapitre trois on donnera un aperçu sur les propriétés structurales et électroniques des matériaux binaires III-V (GaN et AlN) et II-VI (ZnS et CdS) dans la structure zinc blende. Cette étude nous facilitera par la suite la compréhension des effets de l'incorporation du dopant dans les supercellules de ZnS, CdS, GaN et AlN.

Dans le quatrième et dernier chapitre, on exposera les résultats du calcul des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés III-V et II-VI dopés. Le dopage sera introduit en utilisant des supercellules (2x2x1) contenant 32 atomes et en substituant l'atome anion hôte par un atome dopant X. Ces composés dopés sont optimisés dans les phases ferromagnétique (FM) et nonmagnétique (NM).

On terminera cette thèse par une conclusion générale.

Références :

- [1] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.* 69, 363 (1996)
- [2] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, S. N. G. Chu, and R. G. Wilson, *Appl. Phys. Lett.* 78, 3475 (.2001).
- [3] S. Zhou, K. Potzger, J. von Borany, R. Grötzschel, W. Skorupa, M. Helm, and J. Fassbender, *Phys. Rev. B* 77, 035209 (2008).
- [4] J. M. Baik, H. W. Jong, J. K. Kim and J. L. Lee, *J. Appl. Phys. Lett.* 82 583 (2003)
- [5] S. Dhar, O. Brandt, A. Trampert, L. Däweritz, K. J. Friedland, K. H. Ploog, J. Leller, B. Beschoten and G. Güntherodt, *J. Appl. Phys. Lett.* 82 2077 (2003).
- [6] U. P. Gawai and B. N. Dole *RSC Adv* 7 37402 (2017)
- [7] N. Priyadharsini, M. Elango, S. Vairam and M. Thamilselvan, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 49 68 (2016)
- [8] R. Q. Wu, G. W. Peng, L. Liu, Y. P. Fenga, Z. G. Huang and Q. Y. Wu *Appl. Phys. Lett.* 89 062505 (2006).
- [9] H. Pan, J. B. Yi, L. Shen, R. Q. Wu, J. H. Yang, J. Y. Lin, Y. P. Feng, J. Ding, L. H. Van, and J. H. Yin, *Phys. Rev. Lett.* 99,127201 (2007).
- [10] H. Pan, Y. P. Feng, Q. Y. Wu, Z. G. Huang, and J. Lin, *Phys. Rev. B* 77, 125211 (2008).
- [11] S. W. Fan, K. L. Yao, and Z. L. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 94,152506 (2009).
- [12] X. Y. Peng and R. Ahujia, *Appl. Phys. Lett.* 94, 102504 (2009).
- [13] L. Shen, R. Q. Wu, H. Pan, G. W. Peng, M. Yang, Z. D. Sha, and Y. P. Feng, *Phys. Rev. B* 78, 073306 (2008).
- [14] B. Gu, N. Bulut, T. Ziman, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* 79, 024407 (2009).
- [15] I. R. Shein, A. N. Enyashin, and A. L. Ivanovskii, *Phys. Rev. B* 75, 245404 (2007).

- [16] K. S. Yang, Y. Dai, B. B. Huang, and M. H. Whangbo, *Appl. Phys. Lett.* 93, 132507 (2008).
- [17] H. Pan, J. B. Yi, L. Shen, R. Q. Wu, J. H. Yang, J. Y. Lin, Y. P. Feng, J. Ding, L. H. Van, and J. H. Yin, *Phys. Rev. Lett.* 99, 127201 (.2007).
- [18] R. Long and N. English *J. Phys. Rev. B* 80 115212 (2009)
- [19] X. Peng and R. Ahuja *Appl. Phys. Lett.* 94 102504 (2009)
- [20] Y. Ma Y. Dai and B. Huang, *Comput. Mater. Sci.* 50 1661 (2011)
- [21] P. O. Bedolla, C. Gruber, P. Mohn and J. Redinger, *J. Phys.: Condens. Matter* 24 476002 (2012)
- [22] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)
- [23] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 22640 (2009).
- [24] P. Blaha, S. Karlheinz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, A-1060 Vienna, Austria (2017).

Chapitre I

Introduction aux méthodes de premiers principes

(*ab-initio*)

I.1. Introduction:

Une description complète d'un système quantique à plusieurs électrons requiert le calcul de la fonction d'onde correspondante. En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, mais en pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la résolution simultanée d'une équation de Schrödinger composée de plusieurs équations différentielles. Il n'est pas possible de résoudre cette équation et le recours à des approximations s'impose.

Actuellement, beaucoup de modèles théoriques ont été proposés pour interpréter les mesures expérimentales, de prédire de nouveaux effets et de concevoir de nouveaux matériaux à partir du calcul de premiers principes (ou *ab-initio*).

I.2. Résolution de l'équation de Schrödinger:

Tous les matériaux sont composés de noyaux atomiques et d'électrons. Les propriétés macroscopiques des matériaux ne dépendent que de la position de ces électrons et de ces noyaux. Ainsi, connaître uniquement le type d'atomes dont est composé le matériau, et ses propriétés cristallographiques, suffit en principe à calculer la fonction d'onde et l'énergie du système à l'aide de l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

$$\hat{H} \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2 \dots) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2 \dots) \quad (\text{I.1})$$

Où: Ψ est la fonction d'onde du système, r_i et R_i sont les positions des électrons et des ions respectivement. E est l'énergie totale du système, et \hat{H} est l'Hamiltonien du système donné par:

$$\hat{H} = T + V = T_e + T_N + V_{NN} + V_{eN} + V_{ee} \quad (\text{I.2})$$

Où T_e et T_N sont respectivement l'énergie cinétique des électrons et des noyaux, V_{eN} est l'énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux, V_{ee} représente l'interaction de Coulomb entre les électrons, V_{NN} est l'interaction Coulombienne entre noyaux.

Donc l'Hamiltonien peut s'écrire comme suit:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} - \sum_I \frac{\hbar^2 \nabla_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} - \sum_{i,I} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \end{aligned} \quad (\text{I.3})$$

\hbar est la constante de Planck réduite, M_I et Z_I sont respectivement la masse et la charge du noyau, m_e est la masse de l'électron.

En pratique, l'équation de Schrödinger ne peut être résolue que pour des systèmes simples tels que l'atome d'hydrogène. Pour les systèmes multicorps comme les molécules et les solides cristallins, le recours à des approximations supplémentaires s'impose.

1.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer (1927) :

L'approximation de Born-Oppenheimer [1] découple le mouvement des électrons de celui des noyaux. Cela est justifié par le fait que la masse d'un noyau est beaucoup plus grande que celle de l'électron. Du point de vue des électrons, les ions sont stationnaires et le nuage d'électrons se réorganise instantanément en fonction de toute nouvelle configuration ionique. Mathématiquement, la fonction d'onde est réécrite sous forme de produit d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire.

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E \Psi_e(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \cdot \Phi_N(R_1, R_2, \dots) \quad (\text{I.4})$$

L'équation de Schrödinger des électrons s'écrit comme suit:

$$H' \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E' \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{I.5})$$

H' représente l'Hamiltonien électronique constitué uniquement de termes électroniques:

$$H' = T_e + V_{eN} + V_{ee} \quad (\text{I.6})$$

Et l'Hamiltonien total est donné par:

$$H = T_e + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} \quad (\text{I.7})$$

Avec l'approximation de Born-Oppenheimer, le problème initial est reformulé sous la forme d'un problème quantique à plusieurs corps pour les électrons dans un Hamiltonien défini par les positions des noyaux. Le problème de n électrons devient plus simple, mais toujours impossible à résoudre.

1.2.2. Approximations des électrons indépendants :

a). Approche de Hartree (1928):

Le moyen le plus simple de résoudre l'équation à plusieurs électrons est de réécrire l'équation (I.5) comme une équation d'une particule pour un électron se déplaçant dans un potentiel moyen de tous les autres électrons, comme proposé par Hartree [2]. La fonction d'onde polyélectronique de tout le système constitué de n électrons se ramène à un produit de n fonctions d'ondes monoélectroniques:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \dots \phi_n(r_n) \quad (\text{I.8})$$

Les $\phi_i(r_i)$ sont les n fonctions d'onde d'électrons indépendantes. Un résultat fondamental en mécanique quantique indique que si E_0 est la solution de l'énergie à l'état fondamental de l'équation de Schrödinger, pour une quelconque fonction d'onde φ , nous aurons:

$$\frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \geq E_0 \quad (\text{I.9})$$

L'équation de Schrödinger à n électrons se ramène à n équations de Schrödinger à un seul électron, qui s'écrit sous la forme suivante:

$$\left[-\sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} - \sum_{i,l} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_l e^2}{|r_i - R_l|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \phi_j^*(r_j) \frac{1}{|r_i - r_j|} \phi_j(r_j) \right] \phi_i(r_i) = \epsilon_i \phi_i^*(r_i) \quad (\text{I.10})$$

Dans l'approximation de Hartree, chaque électron i est traité indépendamment mais dans un potentiel effectif déterminé par une intégration sur les fonctions d'onde des autres électrons.

Ainsi, l'approximation de Hartree est une approximation de champ moyen remplaçant le problème compliqué à plusieurs corps par n problèmes plus simples dans un potentiel de champ moyen. Hartree a également proposé un moyen cohérent de résoudre cette équation puisque pour la fonction d'onde, le potentiel effectif dépend de toutes les autres fonctions d'onde. L'auto-cohérence est une procédure dans laquelle la fonction d'onde pour l'étape k est trouvée en résolvant l'équation (I.10) avec le potentiel effectif déterminé par la fonction d'onde à l'étape $k-1$. La procédure est répétée jusqu'à ce que toutes les fonctions d'onde convergent vers une solution.

b). Approche de Hartree-Fock :

En 1930 Fock [3] a montré que les solutions de l'Hamiltonien violent le principe d'exclusion de Pauli, elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. La fonction d'onde exacte à plusieurs particules doit être donc antisymétrique. L'antisymétrisation de ψ s'écrit, en permutant deux électrons :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_k, \dots, r_n) = -\psi(r_1, r_2, \dots, r_k, \dots, r_j, \dots, r_n) \quad (\text{I.11})$$

Cette contrainte peut être ajoutée à l'approche de Hartree à électrons indépendants en utilisant le déterminant de Slater comme fonction d'onde au lieu de l'équation (I.8):

$$\psi(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) & \dots & \phi_n(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & & \phi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(r_n) & \phi_2(r_n) & \dots & \phi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.12})$$

En utilisant le principe variationnel avec ce déterminant, il peut être prouvé que la meilleure solution est obtenue en résolvant l'équation de Hartree-Fock:

$$\left[-\sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} - \sum_{i,l} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_l e^2}{|r_i - R_l|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \phi_j^*(r_j) \frac{1}{|r_i - r_j|} \phi_j(r_j) \right] \phi_i(r_i) - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\int \phi_j^*(r_j) \frac{1}{|r_i - r_j|} \phi_i(r_j) \right] \phi_j(r_i) = \epsilon_i \phi_i^*(r_i) \quad (\text{I.13})$$

L'effet de la nouvelle contrainte est d'ajouter un terme, appelé potentiel d'échange, à l'équation (I.10) de Hartree.

L'approche Hartree-Fock, qui suppose des électrons indépendants dans un potentiel effectif, est une approximation du vrai problème multicorps. L'énergie manquante est définie comme l'énergie de corrélation ($E_{corr} = E_{exact} - E_{HF}$). Il existe plusieurs méthodes introduisant cette énergie de corrélation de manière très précise, mais reste très coûteuses en calcul et seuls les plus petits systèmes peuvent être calculés. D'autre part, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) offre un bon compromis entre la description qualitative de la structure électronique et le calcul requis pour produire le résultat. La DFT est donc l'un des procédés de mécanique quantique les plus utilisés et les plus réussies pour décrire la matière.

I.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functionnal Theory), est un outil puissant qui a permis de passer de systèmes multiélectroniques à des systèmes dépendant de la densité électronique de son état fondamental [4].

I.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn (1964):

La théorie moderne de la DFT est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn [5] où la densité électronique est la quantité centrale. Dans un système de n électrons, la densité électronique est définie par:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \int \dots \int dr_1 \dots dr_N \psi^*(r_1, \dots, r_N) \delta(r_i - r) \psi(r_1, \dots, r_N) \quad (\text{I.14})$$

Théorème 1: Pour tout système de particules en interaction soumis un potentiel externe $V_{ext}(r)$, le potentiel $V_{ext}(r)$ est déterminé de manière unique, à une constante près, par la densité de l'état fondamental $\rho_o(r)$.

Cela implique que toutes les propriétés peuvent ainsi être extraites de la densité électronique de l'état fondamental. Le problème maintenant est comment trouver cette densité. Le second théorème basé sur le principe variationnel est utile à cet égard.

Théorème 2: Une fonction universelle pour l'énergie $E[\rho]$ en termes de la densité $\rho(r)$ peut être définie, elle est valable pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$. L'énergie de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui la minimise est la densité de l'état fondamental $\rho_o(r)$.

Cela réduit le problème très complexe de détermination de toutes les propriétés physiques d'un système à l'état fondamental, afin de déterminer le minimum d'énergie par rapport à la densité électronique $\rho_0(r)$. La fonctionnelle de l'énergie totale dans ce cas s'écrit :

$$E[\rho_0] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (I.15)$$

Où $\int \rho(r) V_{ext}(r) dr$ représente l'interaction noyaux-électrons, et $F_{HK}[\rho]$ est la fonctionnelle de la densité, elle contient les contributions cinétiques et Coulombiennes de l'énergie, et est donnée par la relation suivante:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (I.16)$$

Avec: $T[\rho]$ L'énergie cinétique du système électronique.

$V_{ee}[\rho] = E_{Hartree}[\rho] + E_{xc}[\rho]$ est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree (la répulsion Coulombienne entre électrons) et l'énergie d'échange et de corrélation. Il est à noter que l'utilisation de la formulation de Hohenberg-Kohn implique que nous travaillons à température nulle ($T=0$ K).

1.3.2. Equations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [6] ont eu l'idée en 1965 de montrer qu'il existe un moyen pour modéliser le problème de la résolution de l'équation (I.15) à celui de la résolution d'un système de n électrons indépendants se déplaçant dans un potentiel extérieur effectif $V_{eff}(r)$ donné par la relation suivante:

$$V_{eff}(r) = V_{ext} + V_{Hartree} + V_{xc} \quad (I.17)$$

Où le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation sont écrits comme suit:

$$V_{Hartree}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (I.18)$$

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (I.19)$$

La densité électronique $\rho(r)$ est une somme sur l'ensemble des orbitales occupées ψ_{KS}^i , elle est donnée par:

$$\rho(r) = \sum_i |\psi_{KS}^i|^2 \quad (\text{I.20})$$

Finalement, l'équation de Schrödinger, se réduit, dans ce cas, à l'équation de Khon-Sham:

$$H_{KS} \psi_{KS}^i(r) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \psi_{KS}^i(r) = \epsilon_i \psi_{KS}^i(r) \quad (\text{I.21})$$

Ou plus explicitement:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \right) \psi_{KS}^i(r) = \epsilon_i \psi_{KS}^i(r) \quad (\text{I.22})$$

La résolution de l'équation de Khon et Sham est impossible puisque la fonctionnelle d'échange et de corrélation demeure inconnue. Pour l'exprimer, il est donc nécessaire d'introduire des approximations.

1.3.3. Approximations d'échange et de corrélation:

a). Approximation de la Densité Locale (LDA):

La méthode physique la plus simple pour l'approximation de l'énergie d'échange et de corrélation est celle de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation). Deux hypothèses sont formulées:

- l'énergie d'échange-corrélation par particule ne dépend que de la densité locale (d'où le nom de l'approximation).
- Elle est égale à l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. L'énergie totale d'échange-corrélation E_{xc} est alors donnée par la somme des contributions de chaque point de l'espace, où on suppose que la contribution d'un point ne dépend que de la densité de ce point particulier, indépendamment des autres points. On alors :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{I.23})$$

Le terme $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par particule de gaz d'électron de la densité $\rho(r)$. Donc, on peut écrire la fonctionnelle d'échange et de corrélation comme suit:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] + E_c^{LDA}[\rho] \quad (\text{I.24})$$

Où le terme E_x représente l'énergie d'échange d'un électron dans un gaz d'électrons uniforme donnée par:

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{I.25})$$

La partie corrélation $E_c^{LDA}[\rho]$ ne peut-être exprimée de manière exacte. Ce terme établie par Vosko, Wilk et Nussair [7] est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur un gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder [8].

L'approximation LDA peut être étendue à des systèmes à spin polarisé, il s'agit de l'approximation de la densité locale a spin polarisé (LSDA pour Local Spin Polarized Density Approximation) [9, 10]. Introduire le spin consiste à considérer deux populations ($\rho \uparrow$) et ($\rho \downarrow$). L'énergie d'échange-corrélation sera donnée par:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow) dr \quad (\text{I.26})$$

Où \uparrow et \downarrow sont les spins de l'électron.

Cette approximation est plus appropriée pour les systèmes dont les densités varient lentement, car la densité est supposée localement constante. En règle générale, en utilisant la LDA, les structures, les énergies de vibration, les spectres des phonons sont prédits correctement ou avec une petite erreur par rapport aux résultats expérimentaux. Les énergies de liaison des solides et des molécules sont généralement surestimées, ce qui conduit à une sous-estimation de la longueur des liaisons. Les bandes interdites sont également sous-estimées.

b). Approximation du Gradient Généralisée (GGA):

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), on utilise la connaissance de la densité en un point r . Dans les systèmes réels, la densité varie dans l'espace. Une amélioration logique de l'approximation de la LDA consiste à inclure également des informations sur le changement de la densité. Cela peut être fait en ajoutant un terme du gradient de la densité. Cette approche s'appelle l'approximation du gradient généralisé (GGA pour Generalized

Gradient Approximation). Elle consiste à remplacer la fonction $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ par $\varepsilon_{xc} = f[\rho(r), \nabla\rho(r)]$. La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (I.27)$$

L'approximation du gradient généralisée semble donner des résultats fiables pour le calcul des propriétés structurales, notamment le calcul des énergies totales, des énergies de cohésion, des volumes d'équilibre et des modules de compression. Plusieurs expressions des énergies d'échange-corrélation ont été adoptées. Dans ce travail, nous avons opté pour la version de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [11].

c). Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ):

Les deux approximations détaillées précédemment prédisent avec une bonne précision les propriétés structurales. Cependant, les résultats de la LDA ou de la GGA pour les propriétés électroniques telles que les largeurs de bandes interdites sont beaucoup moins bonnes. Les gaps sont généralement sous-estimés. Une approche ayant pour but de corriger la valeur du gap énergétique calculée par LDA et GGA, a été proposée pour la première fois par Becke et Johnson [12], dont une version du potentiel d'échange a été publiée par Tran et Blaha [13], dit potentiel de Tran-Blaha modifié (TB-mBJ pour Tran-Blaha modified Becke-Johnson Potentiel). Ce potentiel possède la forme suivante:

$$V_{x,\sigma}^{mBJ} = c V_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12} \frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (I.28)$$

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

$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\psi_i^* \nabla \psi_i|^2$ la densité d'énergie cinétique.

Et

$$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = - \frac{1}{b_\sigma(r)} (1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)}) \quad (I.29)$$

Le potentiel de Becke-Roussel [14], qui a été proposé pour modéliser le potentiel Coulombien créé par les trous d'échanges.

Le terme x_σ de l'équation (I.29) est déterminé à l'aide de l'équation suivante:

$$\frac{x_\sigma(r)e^{-2x_\sigma(r)/3}}{x_\sigma(r)-2} = \frac{2}{3}\pi^{2/3} \frac{\rho_\sigma^{5/3}(r)}{Q_\sigma(r)} \quad (\text{I.30})$$

Où:

$$Q_\sigma(r) = \frac{1}{6} (\nabla^2 \rho_\sigma(r) - 2\gamma D_\sigma(r)) \quad (\text{I.31})$$

Avec:

$$D_\sigma(r) = 2t_\sigma(r) - \frac{1}{4} \frac{|\nabla \rho_\sigma(r)|^2}{\rho_\sigma(r)} \quad (\text{I.32})$$

Le terme γ est un paramètre qui est déterminé expérimentalement par les plus petites carrés du fitting de l'énergie d'échange de Hartree-Fock.

Le terme $b_\sigma(r)$ est donné par la relation suivante:

$$b_\sigma(r) = \left(\frac{x_\sigma^3(r)e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi\rho_\sigma(r)} \right)^{1/3} \quad (\text{I.33})$$

Où σ est la notation de spin.

La modification se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $c=1$, on retrouve la fonctionnelle de Becke-Johnson.

La forme proposée de c est:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{\nabla \rho(r)}{\rho(r)} dr \right)^{1/2} \quad (\text{I.34})$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha=-0,012$ et $\beta=1,023$ (Bohr)^{1/2} dans le code Wien2k) et V_{cell} est le volume de la maille unitaire du système étudié.

I.4. Calculs de structure de bandes électroniques :

Nous aborderons brièvement les méthodes les plus utilisées pour calculer la structure de bandes électroniques. Nous présentons tout d'abord, la méthode des ondes planes augmentées (APW), puis ses améliorations: la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW) et les Ondes Planes Augmentées plus Orbitales Locales (APW+lo).

I.4.1. Méthode des ondes planes Augmentées (APW):

La méthode APW (Augmented Plane Wave) développée par Slater [15] divise la cellule élémentaire en deux régions (figure I.1).

i) Une région (I) composée de sphères atomiques sans chevauchement (centrées sur les sites atomiques), également connues sous le nom de sphères Muffin-Tin (MT).

ii) Une région hors sphères (entre les atomes), appelée région interstitielle (II).

Le cristal est considéré comme un ensemble de régions atomiques sphériques séparées par des espaces vides et par suite différentes bases sont utilisées, une fonction radiale, solution de l'équation radiale de Schrödinger à l'intérieur de la sphère et des ondes planes dans la région interstitielle.

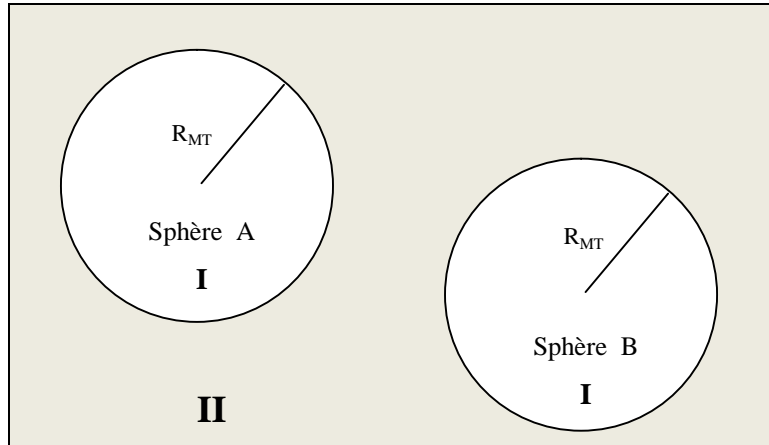


Figure I.1 : Représentation de la cellule unitaire, contenant deux types d'atomes A et B, en sphères Muffin-Tin de rayon $R_{MT}(I)$ et en région interstitielle (II).

Dans ces deux régions, le potentiel est décrit par:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_G V_G e^{iG \cdot r} & r \in I \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\hat{r}) & r \in MT \end{cases} \quad (I.35)$$

Et les fonctions d'ondes:

$$\phi_{k_n}^{APW}(r, \varepsilon_l) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{v}} e^{ik_n \cdot r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm, k_n} u_l(r, \varepsilon_l) Y_{lm}(\hat{r}) & r \in MT \end{cases} \quad (I.36)$$

Où : $k_n = k + G_n$, G_n sont les vecteurs du réseau réciproque, k est le vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin et v est le volume de la cellule unitaire.

$u_l(r, \epsilon_l)$ est la solution de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour un potentiel sphérique $V(r)$ d'énergie ϵ_l .

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{du_l}{dr} \right) + \left[\frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - \epsilon_l \right] r u_l = 0 \quad (I.37)$$

La valeur exacte ϵ_l est nécessaire pour décrire l'état propre $\psi_k(r)$ avec précision. Puisque cette énergie dépend de la fonction $u_l(r, \epsilon_l)$, le problème de valeur propre qui en résulte est non linéaire en énergie. Elle doit donc être résolue de manière cohérente, ce qui rend la méthode APW inefficace en calcul.

1.4.2. Méthode des ondes planes Augmentées Linéarisées (LAPW):

Afin de résoudre le problème de non-linéarité dans la méthode APW, une méthode a été proposée par Anderson [16], dite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW pour Linearized Augmented Plane Wave). L'ensemble de base LAPW peut être défini comme:

$$\phi_{k_n}^{LAPW}(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{v}} e^{ik_n \cdot r} & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm, k_n} u_l(r, \epsilon_l) + B_{lm, k_n} \dot{u}_l(r, \epsilon_l)] Y_{lm}(\hat{r}) & r \in MT \end{cases} \quad (I.38)$$

Dans la méthode LAPW, l'espace est divisé en deux zones distinctes, une base d'ondes planes est utilisée dans la région interstitielle et des combinaisons linéaires de produits de fonctions d'onde radiales et d'harmoniques sphériques servent de base dans la région des sphères atomiques. Les fonctions de base dépendent non seulement de u_l , mais également de sa dérivée par rapport à l'énergie \dot{u}_l . Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés en exigeant que cette fonction de base corresponde à chaque onde plane (PW) qui est la fonction de base correspondante de la région interstitielle.

Il est possible de résoudre les équations de Kohn-Sham en évitant une séparation artificielle cœur-valence des électrons (FP-LAPW pour Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave). Ces méthodes sont appelées méthodes "tous électrons", dans lesquelles tous les électrons sont explicitement utilisés dans le calcul (potentiel total).

I.4.3. Méthode APW+Orbitales Locales:

Un autre moyen efficace de linéariser la méthode APW et éviter le problème des états de semi-cœurs (c.-à-d. les états de même nombre quantique principale que les états de valences) consiste à introduire des orbitales locales (lo) qui sont définies comme:

$$\phi_{lm}^{lo}(r) = \begin{cases} 0 & r \in I \\ [A_{lm} u_l(r, \epsilon_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, \epsilon_l)] Y_{lm}(\hat{r}) & r \in MT \end{cases} \quad (\text{I.39})$$

Les deux coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés par normalisation et par la condition que l'orbite locale soit égale à zéro à la zone interstitielle (I): Ce sont les fonctions des ondes planes augmentées plus orbitales locales (APW+lo: Augmented plane wave plus local orbitals) proposée par Sjostedt et al. [17]. L'avantage c'est que l'ensemble de base de la méthode APW+ lo introduite est également indépendant de l'énergie et a toujours la même taille de base que la méthode APW d'origine, mais avec la même précision que la méthode LAPW.

I.5. Le code Wien2k:

Le programme utilisé pour les calculs est le code Wien2k [18]. Ce code émane des travaux de l'Institut viennois de chimie des matériaux, travaux coordonnés par Karlheinz Schwarz et Peter Blaha.

Ce code utilise un potentiel complet linéarisé et des ondes planes augmentées (FP-LAPW) comme ensemble de base pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Cette méthode est dite tout-électron, car tous les électrons sont considérés dans les calculs, ainsi il n'y a pas d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Dans cette technique, la maille élémentaire est divisée en deux régions, une région au voisinage du noyau atomique ou sphères atomiques dites sphères Muffin Tin (R_{MT}) qui sont centrées autour des noyaux dans lesquelles le potentiel et les fonctions d'ondes sont décrites par des fonctions harmoniques sphériques. La deuxième région est la région interstitielle entre les atomes, elle est décrite par des ondes planes.

Le calcul est basé sur l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du coeur de ceux de valence et le produit sans dimension $R_{MT}K_{max}$, qui représente l'énergie de coupure des ondes

planes de la zone interstitielle, où K_{\max} représente la valeur maximale du vecteur d'onde de la base utilisée dans la description de l'ensemble du système des électrons présents dans l'espace entre les sphères atomiques.

Le package Wien2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation LINUX. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le terme d'échange-corrélation figure dans le code Wien sous plusieurs versions.

1.5.1. Procédure d'autocohérence de calcul du potentiel :

Le calcul d'un potentiel autocohérent, ou d'une densité électronique autocohérente, consiste en à résoudre les équations de Kohn et Sham de façon autocohérente. La procédure habituelle est décrite sur le schéma de la figure I.2. Le point de départ du calcul est une structure cristalline, ou plus généralement des positions atomiques dans une cellule donnée.

Le code Wien2k a été appliqué avec succès pour les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques et les molécules [18, 19].

La procédure de calcul passe par les trois étapes suivantes: Initialisation, calcul SCF et détermination des propriétés.

1. Initialisation: C'est une génération des données de départ qui se trouvent dans le fichier case.struct par une série de petits programmes, notamment :

NN (qui détermine les rayons des sphères Mifflin-Tin ainsi que la distance des plus proches voisins)

SYMMETRY (qui génère les opérations de symétrie du groupe spatial et détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels)

KGEN (qui génère le nombre de k-points dans la zone de Brillouin), et **DSTART** (qui génère la densité de départ pour le cycle auto-cohérent «cycle SCF»)

2. Calcul SCF: Il permet de trouver l'état fondamental du système étudié. La densité de départ (supposée à partir du potentiel des ions par le programme **LSTART**) nous permet de construire le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation (par **LAPW0**). On peut diagonaliser l'Hamiltonien pour trouver les valeurs propres et les vecteurs propres, les fonctions d'onde et l'énergie totale (par **LAPW1**). Si on détermine les vecteurs propres, on

peut calculer les densités de valences (par **LAPW2**). On obtient finalement une nouvelle densité électronique à partir du mélange des densités d'entrée et de sortie par **MIXER** (densité de départ ρ_{in} , densité de cœur ρ_{core} calculée par **LCORE**, et la densité de valence ρ_{val}), on utilise cette densité pour recommencer le cycle jusqu'à ce que l'énergie ne change plus ou que la densité soit stable. Cette procédure permet de calculer l'énergie totale à partir de laquelle d'autres propriétés de l'état fondamental sont évaluées.

3. Détermination des propriétés:

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des nombreux programmes, tels que:

OPTIMIZE: Calcule les paramètres structuraux du système à partir de l'énergie totale à l'équilibre.

SPAGHETTI: Donne la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

TETRA: Calcule la densité d'état.

OPTIC: Donne les propriétés optiques.

XSPEC: Effectue le calcul des spectres d'absorption et d'émission des rayons X.

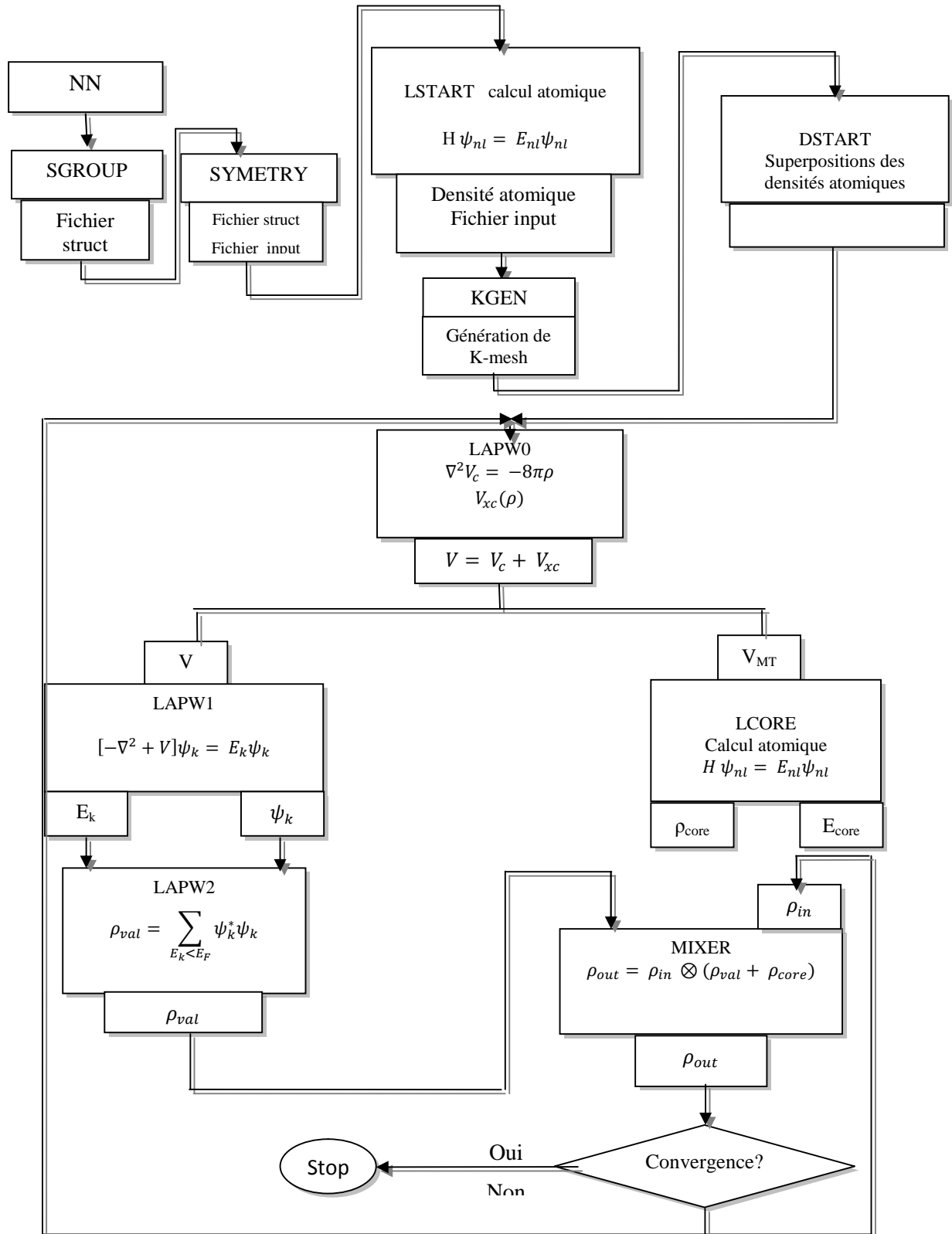


Figure I.2: Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système [18].

Références :

- [1] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Physic* 84, 457 (1927).
- [2] D. R. Hartree, *Cambridge Phil. Soc.* 24, 89 (1928).
- [3] V. Z. Fock, *Z. Physik.* 61, 126 (1930).
- [4] R. M. Martin, *Electronic Structure.* (2004).
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, 864 (1964).
- [6] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [7] S. J. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- [8] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [9] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, no. 10, 5048 (1981).
- [10] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244(1992).
- [11] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 773865 (1996).
- [12] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124 221101 (2006).
- [13] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 22640 (2009).
- [14] A. D. Becke, M. R. Roussel, *Phys. Rev. A* 39 3761 (1989).
- [15] J. C. Slater, *Adv. Quantum Chemistry* 1, 35 (1964).
- [16] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [17] E. Sjostedt, L. Nordstrom and D. J. Singh, *Solid State Comm.* 114, 15 (2000).
- [18] P. Blaha, S. Karlheinz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, A-1060 Vienna, Austria (2017).
- [19] P. Blaha, K. Schwarz., P. Sorintin and S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59, 399 (1990).

Chapitre II

Semi-conducteurs magnétiques et

demi-métaux

II.1. Matériaux Ferromagnétiques :

L'appellation semi-conducteur ferromagnétique est apparue au début des années 90 lorsque les progrès des techniques d'élaboration ont permis d'incorporer une quantité 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.

Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres. Cette interaction des moments est appelée interaction d'échange. En absence de champ appliqué, les moments s'arrangent dans des géométries complexes, appelées domaines magnétiques. Cet arrangement permet de diminuer l'énergie totale du système.

Les matériaux ferromagnétiques sont caractérisés par un décalage des bandes d'énergie des électrons des deux directions de spin, donc une densité d'états électroniques différente au niveau de Fermi (E_F) pour les électrons de spin haut "spin up" et de spin bas "spin down". On parle alors de spin majoritaires et de spin minoritaires. Cela implique qu'un électron traversant un matériau ferromagnétique aura une probabilité de diffusion différente selon son état de spin, se traduisant par une différence de résistivité électrique des spins up et des spins down. Ainsi, un courant électrique, passant à travers un matériau ferromagnétique, voit sa quantité d'électrons de spin up et de spin down modifiée, on dit que le courant est polarisé en spin.

Pour mesurer cette asymétrie en spin, on définit la polarisation en spin (P) du matériau par la relation :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \quad (\text{II.1})$$

Le décalage des bandes se traduit par un plus grand nombre de moments magnétiques électroniques dans une direction et donc par une aimantation spontanée. Il en résulte aussi que les électrons de spin up et ceux de spin down conduisent le courant en parallèle avec des

mobilités différentes, c'est la base des effets d'électronique de spin. La figure II.1 schématise les densités d'états des bandes 4s et 3d des trois métaux ferromagnétiques Fe, Co et Ni.

Dans le cas du cobalt et du nickel, les bandes 3d sont bien polarisées en spin à 100 % mais les bandes 4s, qui se trouvent au niveau de Fermi, ne sont pas polarisées. Des électrons up ou down sont donc présents au niveau de Fermi, dans le cas du fer le niveau de Fermi intercepte les deux sous bandes 3d. La structure de bandes de ces métaux est très différente de celle des métaux nobles (Cu, Ag, Au) qui ont leur bande 3d complètement remplie.

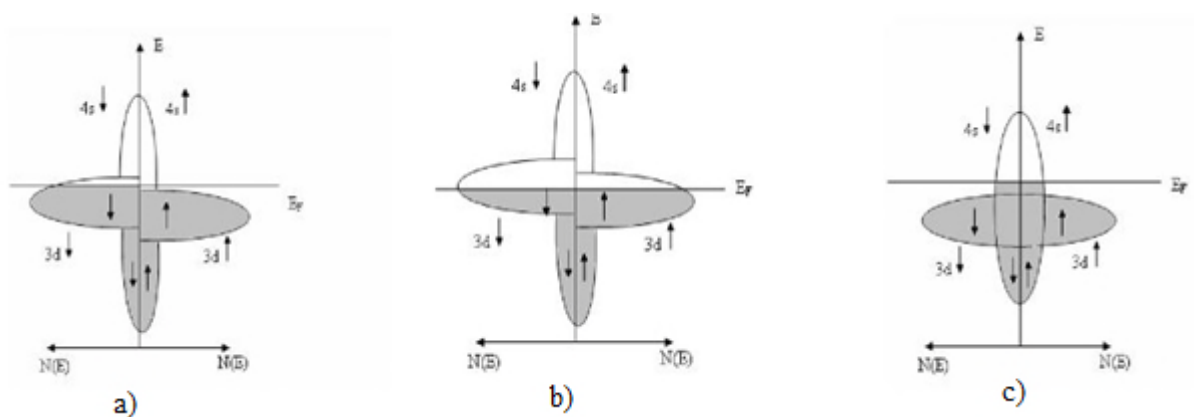


Figure II.1: Représentation schématique de la structure de bandes des métaux de transition ferromagnétiques a) Co et Ni, b) Fe et c) métaux nobles (Cu, Ag et Au).

II.2. Spintronique :

La spintronique, ou électronique de spin, est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information, où non seulement la charge qui est utilisée mais aussi le spin de l'électron. C'est une nouvelle technologie qui met à profit le phénomène de courant polarisé en spin. Les travaux fondateurs de la spintronique concerne la Magnéto-Résistance Tunnel découverte par Jullière en 1975 [1], l'injection de courant polarisé en spin d'un matériau ferromagnétique vers un métal non-magnétique observé par Johnson et Silsbee en 1985 [1], et notamment la Magnéto-Résistance Géante découverte par Albert Fert et al. en 1988 [2] et Peter Grünber et al. en 1989 [3] et qui leur a valu un prix Nobel conjoint de Physique en 2007.

Le but essentiel de l'électronique de spin est la miniaturisation, la rapidité, la non volatilité des mémoires et la capacité de stockage de l'information. Ainsi, l'objectif principal de la

spintronique est d'exploiter les phénomènes dépendants du spin pour de nouvelles fonctionnalités, tels que les vannes de spin, les capteurs de champ magnétiques, les transistors à spin (Spin-FET), les spins LED ...

La spintronique a pris une place importante dans le développement des dispositifs électroniques. A titre d'exemple, elle a permis une augmentation vertigineuse de la densité d'information stockée sur un disque dur. Sa mémoire est passé de quelques Mo en 1980 à l'ordre du To actuellement, avec des formes plus réduites.

II.2.1. Magnétorésistance:

La magnétorésistance est généralement définie comme la propriété d'un matériau à modifier la valeur de sa résistance électrique lorsqu'il est soumis à un champ magnétique externe. Le phénomène de magnétorésistance a été mesuré pour la première fois par Lord Kelvin en 1856 [4]. Il existe différents types de magnétorésistance, on peut citer la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR).

II.2.1.1 Magnétorésistance Géante (GMR):

La magnétorésistance géante (GMR pour Giant Magnetoresistance) est un effet quantique observé dans des structures faites de multicouches de type Ferro/métal/Ferro. Ce phénomène a été découvert indépendamment par Albert Fert [2] et Peter Grünberg [3]. Ils ont mis en évidence une très forte dépendance de la résistance électrique en fonction du champ magnétique appliqué sur un système de multicouches minces Fe/Cr.

Les Courbes $r = R_{(H)}/R_{(0)} = f(H)$ obtenues par Albert Fert et ses collaborateurs pour différentes épaisseurs d de Cr sont données par la figure II.2. La résistance diminue en fonction de H jusqu'à un seuil correspondant à la saturation de l'aimantation du fer, les valeurs de r_s et H_s dépendent de l'épaisseur d .

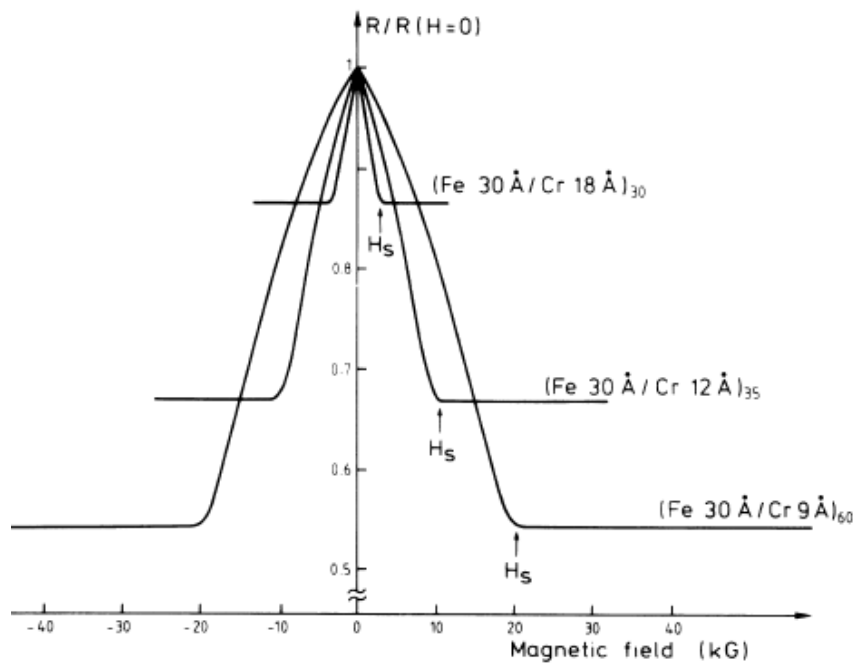


Figure II.2 : Courbes obtenues par Albert Fert montrant la magnétorésistance en fonction du champ magnétique pour différentes épaisseurs de Cr. Courbes issues de [2].

La GMR se manifeste comme une différence de résistance électrique entre une configuration où les aimantations des couches ferromagnétiques sont parallèles, et une configuration où les aimantations sont antiparallèles (figure II.3). Le rapport de magnétorésistance MR est donné par la relation suivante :

$$\text{MR} = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \quad (\text{II.2})$$

Où $R_{\uparrow\downarrow}$ et $R_{\uparrow\uparrow}$ sont la résistivité pour la configuration antiparallèle et la configuration parallèle respectivement.

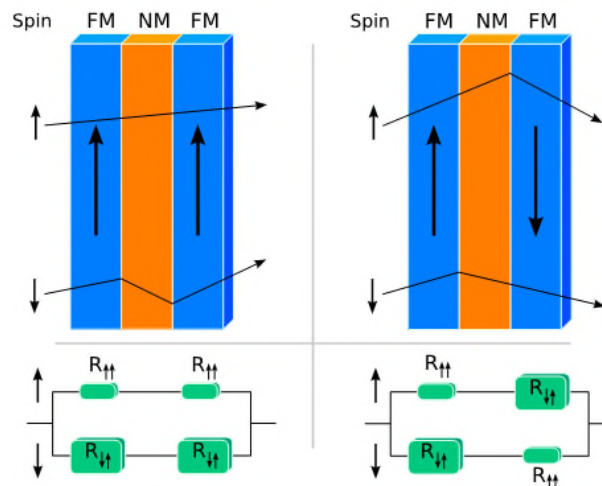


Figure II.3: Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (GMR) [4]. La résistance totale de l'empilement est différente selon que les deux couches magnétiques sont polarisées dans le même sens (à gauche) ou dans des sens opposés (à droite),

II.2.1.2 Magnétorésistance Tunnel (TMR) :

La couche métallique non magnétique est remplacée par une couche isolante. La TMR se manifeste par une variation de la résistance électrique, lorsqu'un courant traverse la couche isolante par effet tunnel, en fonction de la configuration de matériaux ferromagnétiques [5]. Dans le cas où les deux matériaux ferromagnétiques sont différents, la TMR est donnée par :

$$TMR = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (II.3)$$

P_1, P_2 sont les polarisations des matériaux ferromagnétiques.

Le dispositif le plus utilisé dans les technologies, exploitant la TMR, est la Jonction Tunnel Magnétique (MTJ pour Magnetic Tunnel Junction). Elle est formée par deux électrodes ferromagnétiques, séparées par une barrière diélectrique (MgO ou Al₂O₃). De nombreuses équipes se sont concentrées sur l'étude de la TMR avec différents types de matériaux ferromagnétiques. En 2004, Parkin et al, et Yuasa et al. ont observé une TMR de 200%, à température ambiante, pour un empilement Fe/MgO/Fe. Puis en 2009, Ikeda et al. ont observé une TMR de 600%, à température ambiante, dans un empilement FeCoB/MgO/FeCoB. Si un matériau présente, à l'énergie de Fermi, une densité électronique nulle pour un type de spin et

non nulle pour l'autre, la TMR serait théoriquement infinie et le courant serait polarisé à 100% [5].

II.2.2. Semi-conducteur magnétique dilué (DMS) :

Les semi-conducteurs magnétiques dilués, (DMS pour Diluted Magnetic Semiconductor) sont apparus à partir des années soixante. Dans ces DMSs des atomes magnétiques sont introduits dans des matériaux non magnétiques. Pour cela, la compréhension du mécanisme de couplage entre les atomes magnétiques et leur alignement ferromagnétique est nécessaire. La température critique où l'ordre ferromagnétique disparaît, appelée Température de Curie, est aussi à déterminer. Il y a eu un effort théorique énorme afin de comprendre les propriétés des matériaux semi-conducteurs magnétiques dilués [6-9], particulièrement ceux basés sur des calculs de premiers principes [10-21].

Les semi-conducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux familles :

- Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique.
- Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations III (V, Mn) par exemple (figure II.3).

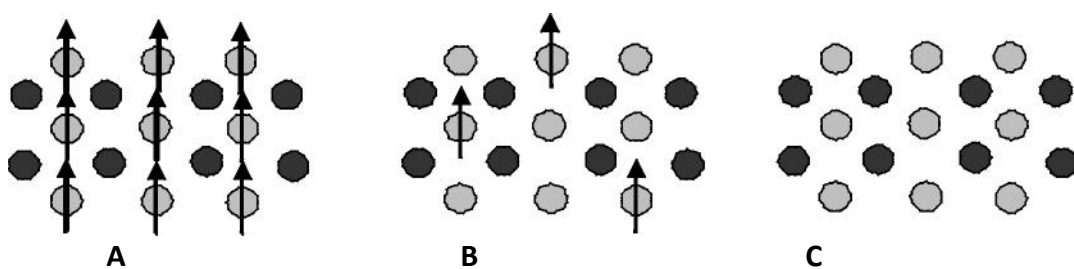


Figure. II.3: Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique (A) ou sont répartis de manière aléatoire (B). Semi-conducteurs "traditionnels" sans éléments magnétiques (C) (d'après H. Ohno [22]).

II.3 Demi-métaux :

II.3.1 Définitions :

R. A. de Groot et al. [23] sont les premiers à utiliser au début des années 1980 le terme de demi-métal. Les matériaux demi-métalliques sont métalliques pour une direction de spin (up ou down) et en même temps semi-conducteurs pour l'autre direction de spin. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100% puisque ne contribuent à la conduction que les électrons de spin up ou les électrons de spin down. Les matériaux demi-métalliques ont une polarisation en spin de 100% et des propriétés de conduction complètement différentes pour les spins minoritaires et les spins majoritaires.

Une représentation schématique de la densité d'états d'un demi-métal par rapport à un métal et un semi-conducteur est représentée sur la figure II.4.

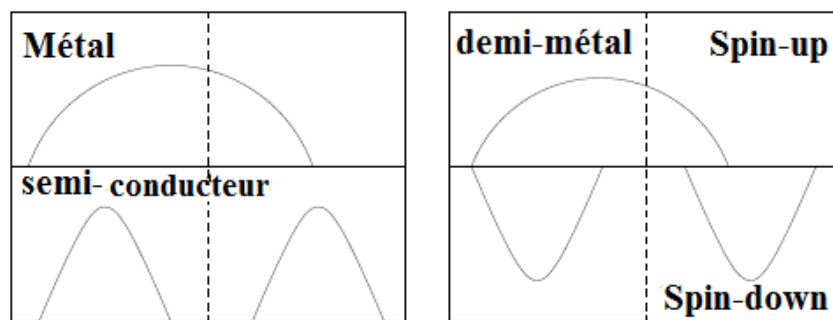


Figure II.4: Représentation schématique de la densité d'états d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un demi-métal [24].

II.3.2 Classification des demi-métaux :

J.M.D. Coey et M. Venkatesan [25] distinguent cinq types de demi-métaux, et pour chaque type, une famille A correspondant à une conduction par les électrons up et une famille B correspondant à une conduction par les électrons down.

Type I : Dans ce cas, soit l'hybridation des niveaux 4s avec les états 2p qui fait déplacer les niveaux 4s au-dessus du niveau de Fermi, soit l'hybridation p-d qui fait descendre le niveau de Fermi dans la bande d bien en-dessous de la bande 4s. Le type I-A n'a que des électrons up au niveau de Fermi, comme CrO₂ et NiMnSb, et le type I-B, des électrons down (figure II.5).

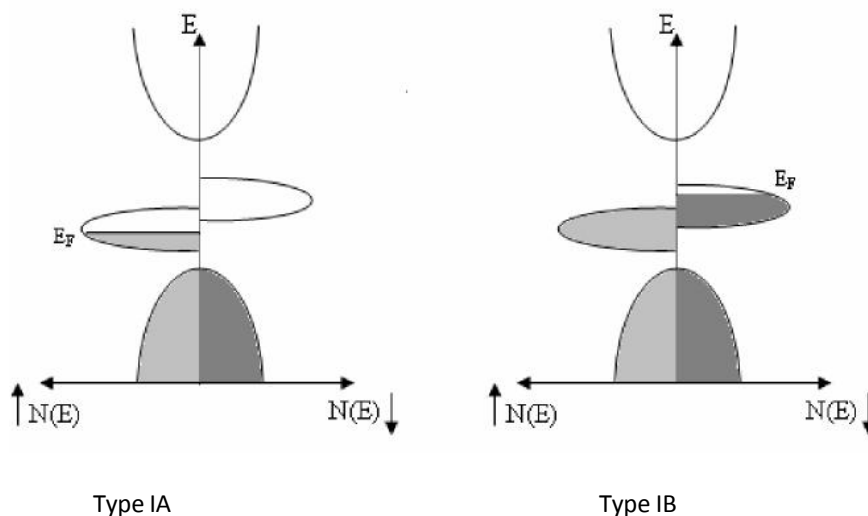


Figure II.5: Représentation schématique de la densité d'états d'un demi-métal de type I.

Type II : Dans ce cas et contrairement au type I, les électrons sont localisés et la conduction se fait par saut (hopping) d'un site à l'autre avec le même spin. Beaucoup de demi-métaux ont la particularité d'avoir une aimantation égale à un nombre entier de magnétons de Bohr. En effet, $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$ est entier, or, dans l'exemple de la figure précédente n_{\uparrow} est entier car tous les états sont occupés, donc n_{\downarrow} est aussi entier. L'aimantation, qui se calcule par la formule $(n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) \mu_B$, est donc bien égale à un nombre entier de magnétons de Bohr.

Type III: Les électrons down au niveau de Fermi sont localisés et les électrons up participent à la conduction (délocalisés) ou vice-versa. Les électrons d'une seule orientation de spin contribuent de manière significative à la conduction, du fait d'une grande différence de masses effectives entre les électrons up et down (figure II.6).

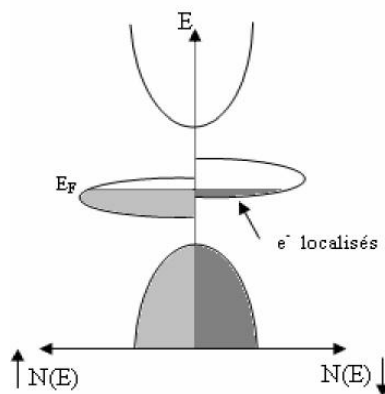


Figure II.6 Représentation schématique de la densité d'états d'un demi-métal de type IIIA.

Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les semi-métaux, comme le bismuth, qui ont un nombre faible et égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction. Par conséquent si le semi-métal est magnétique il peut être considéré comme un demi-métal de type IV (figure II.7).

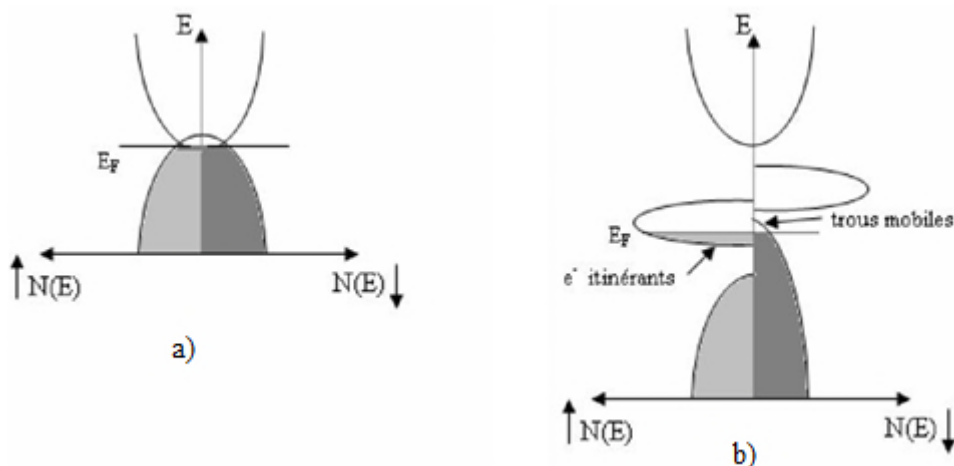


Figure II.7: Densité d'états a) d'un semi-métal, b) d'un demi-métal de type IV-A .

Type V : il concerne les semi-conducteurs magnétiques, comme (GaMn)As, pour lequel les bandes de valence pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin. Un semi-conducteur magnétique peut être un demi-métal si :

- Les bandes de valence pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin.
- Les bandes de conduction pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin.
- Le dopant crée une bande pour laquelle le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin (figure II.8).

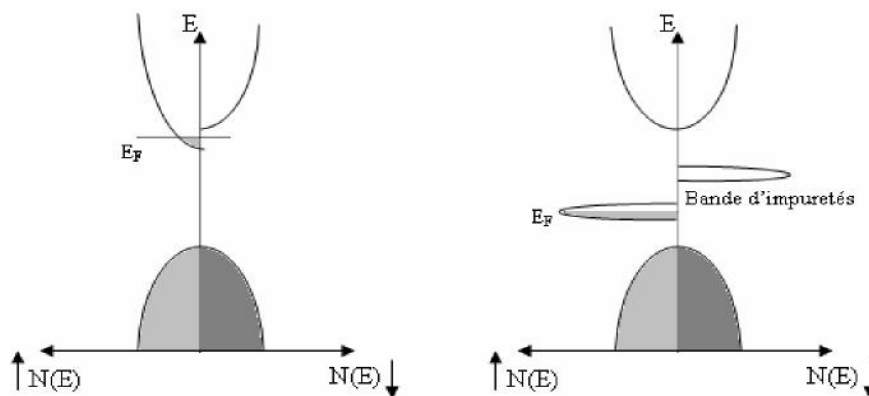


Figure II.8: Densité d'états d'un demi-métal de type V, propre aux semi-conducteurs magnétiques.

II.4. DMS à base de matériaux III-V et II-VI :

Une large classe de matériaux magnétiques dilués (DMS) a fait l'objet de plusieurs études. Ces matériaux sont basés sur des semi-conducteurs classiques, pour lesquels une fraction contrôlée de cations non magnétiques est remplacée par des ions magnétiques. Plusieurs travaux ont été consacrés au DMS basé sur les composés II-VI avec Mn, Fe et Co. Les propriétés du DMS sont fortement influencées par l'interaction d'échange s, p-d, ce qui conduit à un éclatement des bandes. De cette façon, le transport et les propriétés optiques sont très sensibles au champ magnétique, pour mentionner les effets magnéto-optiques géants.

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont composés de semi-conducteurs en alliage contenant une fraction d'ions magnétiques (Mn^{+2} , Cr^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2}), ils sont étudiés principalement sur des matériaux II-VI. Les ions magnétiques sont facilement incorporés dans les matériaux II-VI hôtes en remplaçant le cation du groupe II. Dans de tels DMS à base de matériaux II-VI les propriétés magnéto-optiques ont été largement étudiées. Par contre, ces DMS sont difficiles à doper de types p et n, ce qui les rend moins attractifs. Une approche compatible avec les semi-conducteurs utilisés dans l'électronique actuelle consiste à rendre les semi-conducteurs non magnétiques III-V magnétiques, voire ferromagnétiques, en introduisant une concentration d'ions magnétiques. Les semi-conducteurs III-V tels que GaAs sont déjà utilisés dans une grande variété d'équipements électroniques sous forme de dispositifs électroniques et optoélectroniques, y compris les téléphones cellulaires (transistors micro-ondes), les disques compacts (lasers à semi-

conducteurs) et dans de nombreuses autres applications. Le principal obstacle à la magnétisation des semi-conducteurs III-V est la faible solubilité des éléments magnétiques (tels que le Mn) dans les composés. Lorsqu'une concentration élevée d'éléments magnétiques est introduite au-delà de la limite de solubilité, la formation d'une deuxième phase se produit.

Références :

- [1] G. Ortiz Hernandez, thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, (2013).
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.*, 61 (1988).
- [3] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Phys. Rev.* B39 (1989).
- [4] E. Arras, thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France (2010)
- [5] G. O. Hernandez, Thèse doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, France (2013).
- [6] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Magnetic Semiconductors*, *Science* 287, 1019 (2000).
- [7] T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura, *Phys. Rev. B* 63, 195295 (2001).
- [8] J. König, J. Schliemann, T. Jungwirth, and A. H. MacDonald, in *Electronic Structure and Magnetism of Complex Materials*, Eds. D. J. Singh and D. A. Papaconstatopoulos, Springer Verlag, Berlin (2002).
- [9] T. Jungwirth, J. Sinova, J. Masek, J. Kucera, and A. H. MacDonald, *Rev. Mod. Phys.* 78, 809 (2006).
- [10] H. Akai, *Phys. Rev. Lett.* 81, 3002 (1998).
- [11] M. Shirai, *Physica E* 10, 143 (2001).
- [12] P. Mahadevan and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 69, 115211 (2004).
- [13] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, L485 (2001).
- [14] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Semicond. Sci. Technol.* 17, 367 (2002).
- [15] S. Mirbt, B. Sanyala, and P. Mohn, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 3295 (2002).
- [16] K. Sato, P. H. Dederichs, and H. Katayama-Yoshida, *Europhys. Lett.* 61, 403 (2003).
- [17] K. Sato, P. H. Dederichs, H. Katayama-Yoshida, and J. Kudrnovsky, *Physica B* 340-342, 863 (2003).

- [18] K. Sato, P. H. Dederichs, H. Katayama-Yoshida, and J. Kudrnovsky, *J. Phys.: Condens. Matter* 16, S5491 (2004).
- [19] J. Kudrnovsky, I. Turek, V. Drchal, F. Máca, J Masek, P. Weinberger, and P. Bruno, *J. Supercond.* 16, 119 (2003).
- [20] J. Kudrnovsky, I. Turek, V. Drchal, F.Máca, P.Weinberger, and P. Bruno, *Phys. Rev. B* 69, 115208 (2004).
- [21] T. C. Schulthess, W. M. Temmermann, Z. Szotek, W. H. Butler, and G. M. Stocks, *Nat. Mater.* 4, 838 (2005).
- [22] H. Ohno, *Science*, 281, 951, (1998)
- [23] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983)
- [24] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66 (2002).
- [25] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, *J. Appl. Phys.* 91, 8345 (2002)

Chapitre III

Etude ab-initio des matériaux binaires III-V (AlN et GaN) et

II-VI (ZnS et CdS)

III.1. Introduction:

Les matériaux binaires III-V et II-VI trouvent leurs applications dans plusieurs domaines, notamment dans l'électronique et l'optoélectronique. Ils sont utilisés comme matériaux de base dans la fabrication des dispositifs lasers destinés au découpage, soudages, traitement de surfaces, lecture ou l'écriture optique à haute résolution, mais aussi dans les diodes, les transistors, les cellules solaires... etc.

Les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS) à base de composés III-V et II-VI possèdent une bonne efficacité de polarisation et d'injection de spin, un temps de vie des porteurs polarisés assez important, ce qui leur confèrent une large place dans le domaine de la spintronique.

III.1.1. Structure cristalline:

La structure cristalline est décrite par les paramètres de son réseau de Bravais, de son groupe d'espace et de la position des atomes dans la maille. Certains des composés semi-conducteurs III-V et II-VI, du fait de leur polymorphisme, cristallisent dans la phase hexagonale Wurtzite (figure III.1 (a)) ou la phase cubique Zinc blende (figure III.1 (b)).

La structure Wurtzite appartient au groupe spatial $P6_3mc$, elle est définie par deux paramètres de réseau a et c reliés par le rapport $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$ et un paramètre interne $u=3/8=0.375$ (pour une structure Wurtzite idéale). a est la longueur du côté de l'hexagone dans le plan (0001) et c représente la hauteur de l'hexagone suivant l'axe [0001]. Le paramètre interne u est défini comme la longueur de la liaison parallèle à l'axe c (longueur de la liaison anion-cation) divisée par le paramètre du réseau c . Ainsi, chaque atome du groupe II (III) est entouré de quatre atomes du groupe VI (V). Les atomes du type II occupent les positions cristallographiques (0, 0, 0) et (2/3, 1/3, 1/2) et les atomes du type VI occupent les positions (0, 0, u) et (2/3, 1/3, 1/2+ u) avec $u=3/8$.

La cellule primitive de la phase Zinc blende comporte deux atomes, un cation et un anion, et chacun des atomes est entouré de quatre atomes voisins, formant ainsi un tétraèdre. Cette structure est constituée de deux sous réseaux cubiques à faces centrées (CFC), décalés l'un par rapport à l'autre d'une translation de type $1/4$ selon la diagonale du cube élémentaire (figure I.2). Cette structure est caractérisée par un seul paramètre de maille a et appartient au groupe spatial $F\bar{4}3m$. Les atomes sont positionnés en $(0, 0, 0)$ et $(1/4, 1/4, 1/4)$.

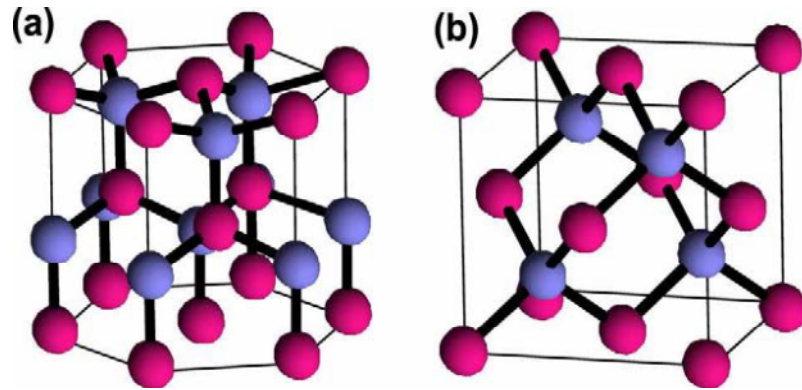


Figure III.1: Phase a) hexagonale Wurtzite et b) cubique Zinc blende [1].

III.2. Etude ab-initio des matériaux III-V et II-VI:

Ce chapitre est consacré aux calculs des propriétés structurales et électroniques des matériaux binaires III-V et II-VI dans la structure Zinc blende. Parmi les matériaux du tableau périodique, on s'est intéressé plus particulièrement aux composés binaires III-V (AlN et GaN) et II-V (ZnS, CdS). Cette étude nous facilitera par la suite la compréhension des effets de l'incorporation des dopants Al, Si, P, Cl et O dans les supercellules à base de composés binaires purs.

Nous avons calculé les propriétés structurales et électroniques de ces composés par la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) implémentée dans le code WIEN2k [2]. Les effets d'échange et de corrélation ont été traités dans l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE96) [3]. Nous avons utilisé des rayons des sphères muffin-tin (R_{MT}) constants et propres à chaque type d'atome. La valeur du rayon a été fixée à 1.8, 1.6, 2.0, 2.3, 2.0 et 2.4 a.u pour Al, N, Ga, Zn, S, Cd respectivement. L'énergie de coupure des ondes planes de la zone interstitielle est choisie de sorte que $R_{MT}K_{max}=7$ (K_{MAX} est la valeur du plus large vecteur d'onde \vec{K} dans la première zone de Brillouin). L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été

effectué avec un nombre total de 56 points k qui correspond à une grille de dimension 11x11x11. L'énergie qui sépare les états de valence et les états de cœur, appelée énergie de coupure (cut-off) , a été prise égale à -6 Ry et la précision de calcul sur l'énergie étant de 10^{-3} Ry.

III.2.1. Matériaux binaires III-V (AlN et GaN):

III.2.1.1. Propriétés structurales:

Dans un calcul ab-initio, la détermination des propriétés structurales est une étape très importante pour avoir plus d'informations sur les propriétés du matériau à étudier du point de vue microscopique et ceci avant d'accéder à d'autres propriétés physiques (électroniques ou magnétiques). La procédure utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau.

En premier lieu, notre étude a pour but de déterminer les propriétés structurales à l'équilibre (pas de réseau, module de rigidité ainsi que sa dérivée) des matériaux III-V. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à l'aide de l'équation de Murnaghan III.1 [4] suivante:

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

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement, l'énergie minimale, le module de compression et le volume à l'équilibre. Le module de compression est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation suivante:

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

Et le volume est déterminé en fonction de la pression par:

$$V(P) = V_0 \left(1 + \frac{B_0' P}{B_0} \right)^{-\frac{1}{B_0'}} \quad (\text{III.3})$$

L'optimisation structurale des composés AlN et GaN a été effectuée dans les deux phases cristallines, à savoir la phase Zinc blende et la phase Wurtzite. D'après la figure III.2 on note une très faible différence d'énergie entre les deux phases à l'équilibre. Ces matériaux peuvent ainsi cristalliser dans les deux phases Wurtzite et Zinc blende. Pour cela nous avons choisi

d'étudier leurs propriétés électroniques en phase Zinc blende, cette étude sera utile pour le chapitre III.

Les valeurs du paramètre de réseau, du module de compressibilité ainsi que de sa dérivée par rapport à la pression sont reportées dans le tableau III.1 Dans ce même tableau une comparaison est faite entre nos résultats et des résultats expérimentaux et théoriques issus des travaux antérieurs. Les valeurs calculées du paramètre de maille sont en bon accord avec ceux trouvées par Kanoun [5], où les écarts sont de 0.003 et 0.017 Å pour l'AlN et GaN, respectivement.

Dans le cas de l'AlN, nos résultats sont aussi en bon accord avec ceux de Sharma et al. [6] utilisant l'approximation LDA, et avec ceux de Stampfl [7] en utilisant la méthode des pseudopotentiels-GGA. Nos résultats coïncident avec les valeurs expérimentales de Miwa et al. [8], de Petit [9] et avec d'autres calculs théoriques. Les valeurs de la constante de réseau et du module de rigidité sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales trouvées par Pugh et al. [10] et avec celles calculées avec d'autres méthodes théoriques (voir tableau III.1).

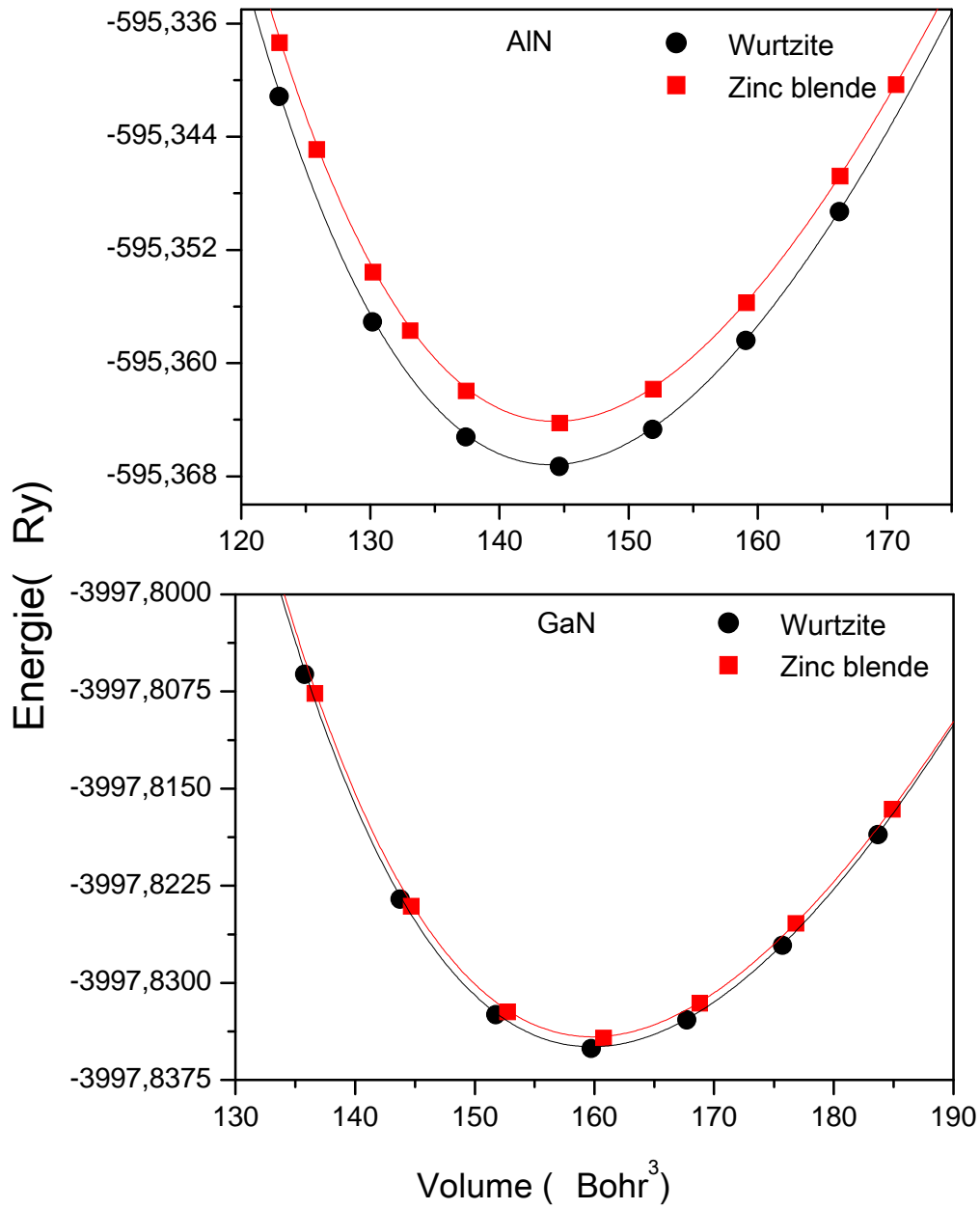


Figure III.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume des matériaux AlN et GaN dans les phases Zinc blende et Wurtzite.

Matériau		Zinc blende			Wurtzite			
		a (Å)	B (GPa)	B'	a (Å)	c (Å)	B (GPa)	B'
AlN	Nos calculs	4.406	190.97	3.97	3.127	5.034	192.11	3.95
	Autres calculs	4.409 ^a	193.3 ^a	3.8 ^a	3.11- 3.13 ^d	5.022 ^d	192 ^d	3.96 ^d
		4.42 ^b	191 ^b	3.81 ^b				
Exp.	4.38 ^c	202 ^c	/	3.096 ^c	5.057 ^c	185 ^c	5.7 ^c	
	4.37 ^e			3.111 ^f	4.978 ^f	/	/	
GaN	Nos calculs	4.567	175.79	4.86	3.229	5.243	173.38	4.52
	Autres calculs	4.55 ^g	172.6 ^g	4.3 ^g	3.22 ^a	5.25 ^a	171.2 ^a	4.55 ^a
		4.48 ^h	200 ^h	4.4 ^h	3.19 ^g	5.228 ^g	195 ^g	4.5 ^g
Exp.	4.54 ^c	185 ^c	/	3.192 ⁱ	5.185 ⁱ	188 ⁱ	4.3 ⁱ	

^a[3], ^b[7], ^c[11], ^d[6, 10, 12], ^e[13], ^f[10], ^g[14-18], ^h[19], ⁱ[20],

Tableau III.1: Paramètres structuraux des composés binaires AlN et GaN dans les phases Zinc blende et Wurtzite.

III.2.1.2. Propriétés électroniques:

a). Structures de bandes électroniques:

Les structures de bandes des matériaux AlN et GaN dans la phase Zinc blende sont représentées par la figure III.3. L'AlN présente une structure de bande typique d'un semi-conducteur. Dans le cas d'un calcul GGA le gap est indirect dans la direction Γ -X de valeur 3.30 eV. En comparaison avec d'autres calculs théoriques, cette valeur est plus proche de la valeur obtenue par Ferreira [21] avec une différence de 0.05 eV que de celle calculée par Serrano et al. [18] avec un écart de 0.44 eV. Pour le GaN, dans le cas d'un calcul GGA, la structure de bandes est à gap direct au point Γ de valeur égale à 1.51 eV. Elle est plus proche de la valeur calculée par Jiang et al. [22] que celle de Martinez et al. [23] avec des écarts respectifs de 0.058 et 0.38 eV. Nos calculs comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux sont regroupés dans le tableau III.2.

Les valeurs des gaps calculés sont sous estimés par rapport aux valeurs mesurées expérimentalement. En effet, le gap obtenu pour le composé AlN est sous estimé de 45% par rapport à ceux mesurés expérimentalement par Wang et al. [24] et Carrier et al. [25]. La valeur du gap de GaN présente une différence de 52% comparée aux valeurs expérimentales trouvées par Lei et al. [26]. Cependant, la différence provient de l'utilisation de la fonctionnelle GGA, qui tend à sous estimer la valeur du gap entre les bandes occupées et non occupées des semi-conducteurs. Afin d'améliorer les valeurs des gaps d'énergie nous utilisons l'approximation GGA plus le potentiel d'échange et de corrélation de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha (GGA+mBJ) [27]. On remarque une nette amélioration des gaps calculés comparés aux valeurs expérimentales [24, 25].

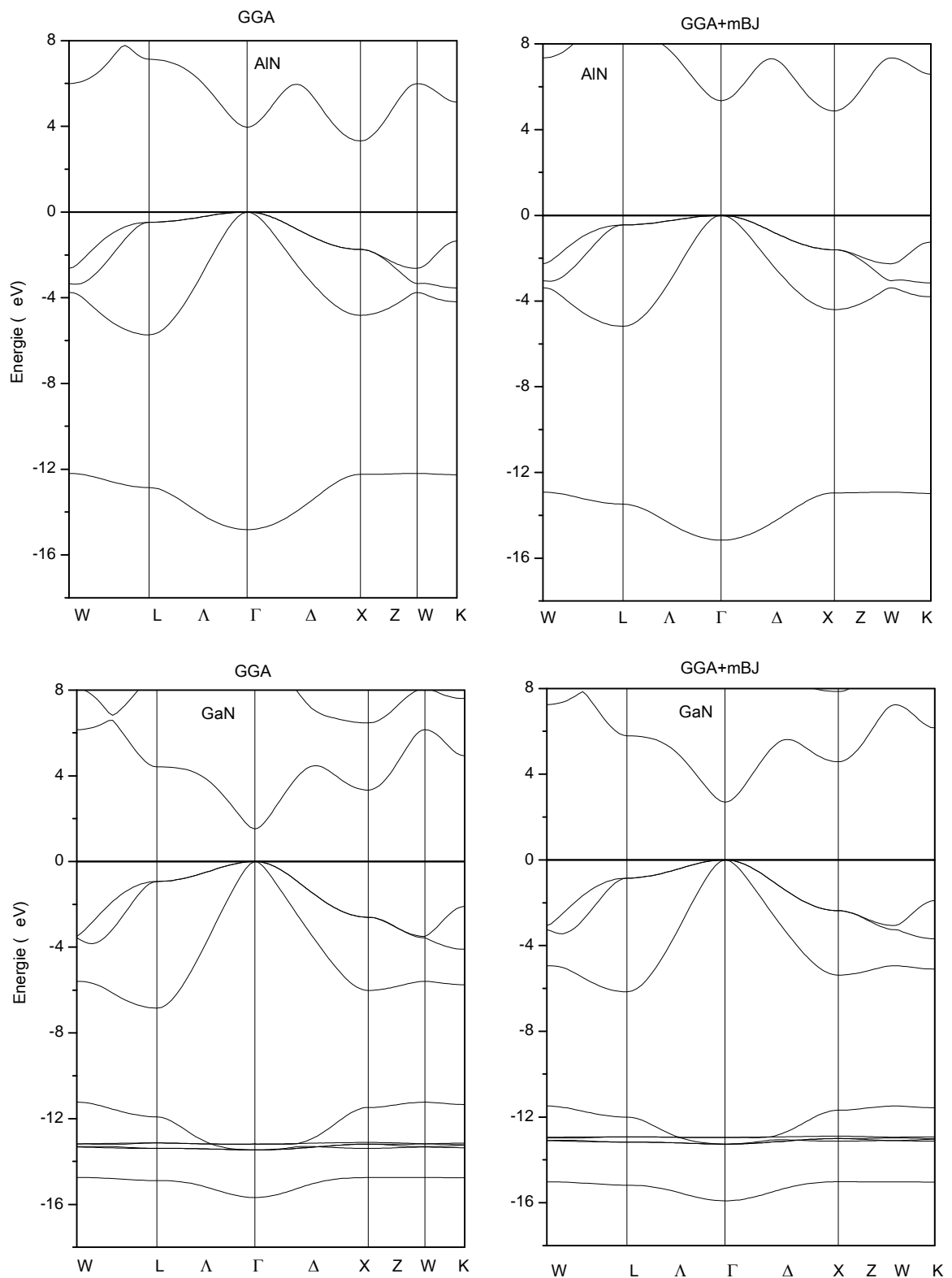


Figure III.3: Structures de bandes des matériaux AlN et GaN dans la phase Zinc blende.

Matériau	Nos calculs	Autres calculs	Valeurs exp.
AlN	3.30 (GGA)	3.25 ^a , 3.74 ^b	6.00 ^{e,f}
	5.34 (GGA-mBJ)		5.94 ^e
			5.4 ^g
GaN	1.51 (GGA)	1.67 ^c , 1.90 ^d	3.2 ^h
	2.69 (GGA-mBJ)		

^a[21], ^b[18], ^c[22], ^d[23], ^e[24] ^f[25], ^g[15], ^h[26]

Tableau III.2: Energie du gap (eV) des matériaux AlN et GaN.

b). Densité d'états électroniques:

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des matériaux binaires AlN et GaN dans la phase Zinc blende sont illustrées dans les figures III.4 et III.5. Les densités d'états des deux matériaux étudiés confirment le caractère semi-conducteur trouvé précédemment dans les structures de bandes. En examinant les DOS totales et partielles, on constate que pour le matériau AlN (figure III.4), les orbitales p de l'atome N présentent un pic dominant proche du niveau de Fermi (au sommet de la bande de valence). Tandis que les états s de l'atome N possèdent une grande contribution dans un domaine d'énergies entre -11 et -13 eV, toujours dans la bande de valence mais très loin du niveau de Fermi. La bande de conduction est, quant à elle, dominée par les états s de Al entre 8 et 11 eV, et par les états p de Al au delà de 11 eV. Par ailleurs, il existe une très faible contribution des états d de Al dans les deux bandes permises et une absence de la contribution des orbitales d de N.

Dans le cas du matériau GaN (figure III.5), les états p de N dominent la région haute de la bande de valence, s'étalant entre -4 et 0 eV, tandis qu'une hybridation entre les états s de l'atome Ga et p de l'atome N est observée entre -7 et -4 eV. Les états s de N ont une faible contribution en bas de la bande de valence par rapport aux états d de Ga qui dominent cette région. L'hybridation entre les orbitales s de Ga et p de N est retrouvée aussi dans la bande de valence où le pic dominant se trouve aux environs de 7 eV. Les états p de Ga possèdent une faible contribution.

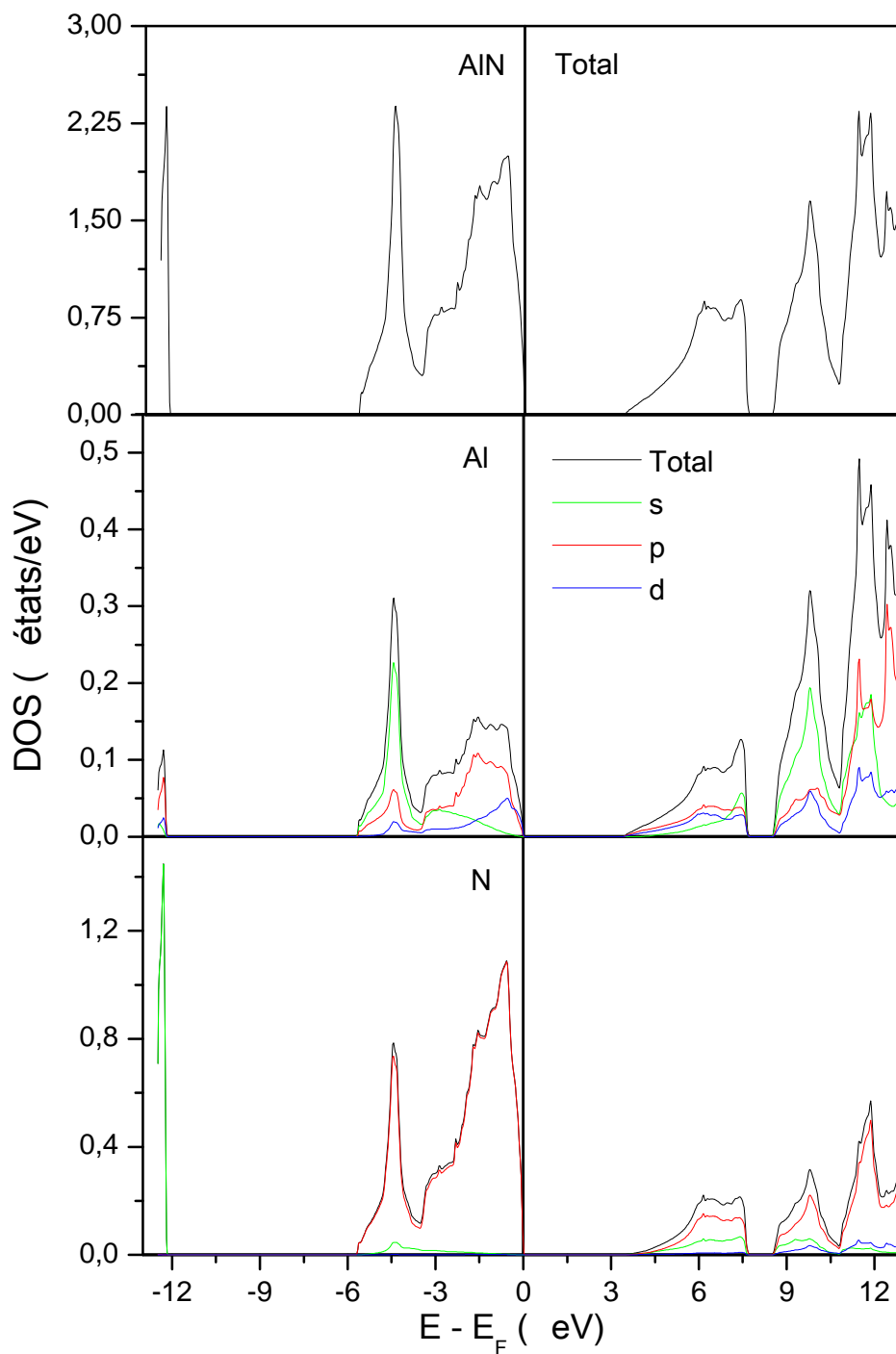


Figure III.4: Densité d'état totale et partielle du composé AlN dans la phase Zinc blende.

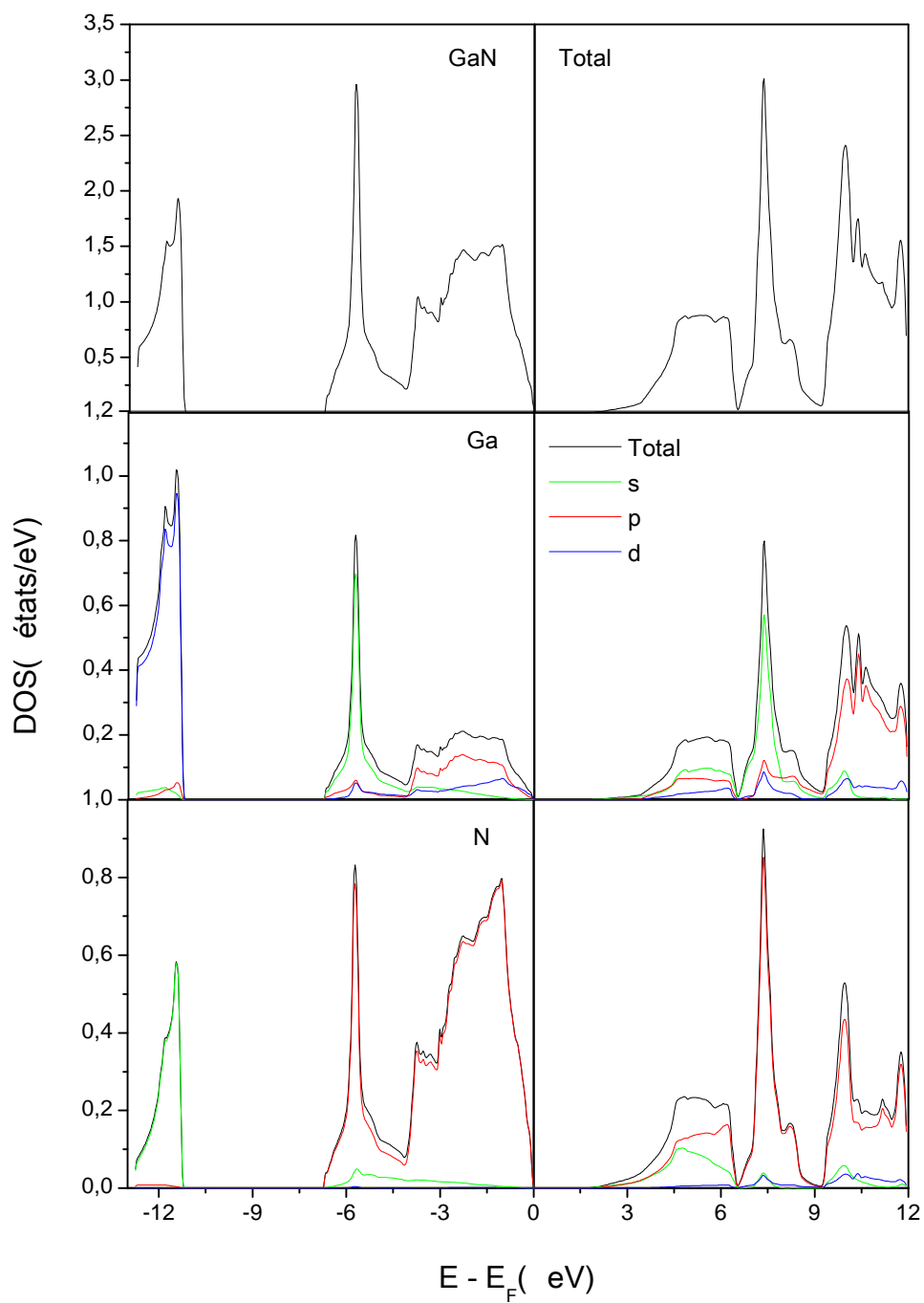


Figure III.5: Densité d'état totale et partielle du composé GaN dans la phase Zinc blende.

III.2.2. Matériaux binaires II-VI (ZnS et CdS):

III.2.2.1. Propriétés structurales:

L'optimisation structurale des composés ZnS et CdS a été effectuée dans les deux phases cristallines Zinc blende et Wurtzite. La figure III.6 représente les courbes d'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume des ces matériaux binaires dans les deux phases.

La différence des énergies totales à l'équilibre des deux phases est très faible, elle est égale à 0.026 et 0.327 meV pour les matériaux CdS et ZnS respectivement. Ces faibles valeurs nous renseignent sur le fait que ces matériaux peuvent cristalliser dans l'une des deux phases Zinc blende ou Wurtzite. Le tableau III.4 regroupe les paramètres structuraux des matériaux ZnS et CdS dans les phases Zinc blende et Wurtzite.

Les valeurs calculées des paramètres structuraux sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques issus des travaux antérieurs.

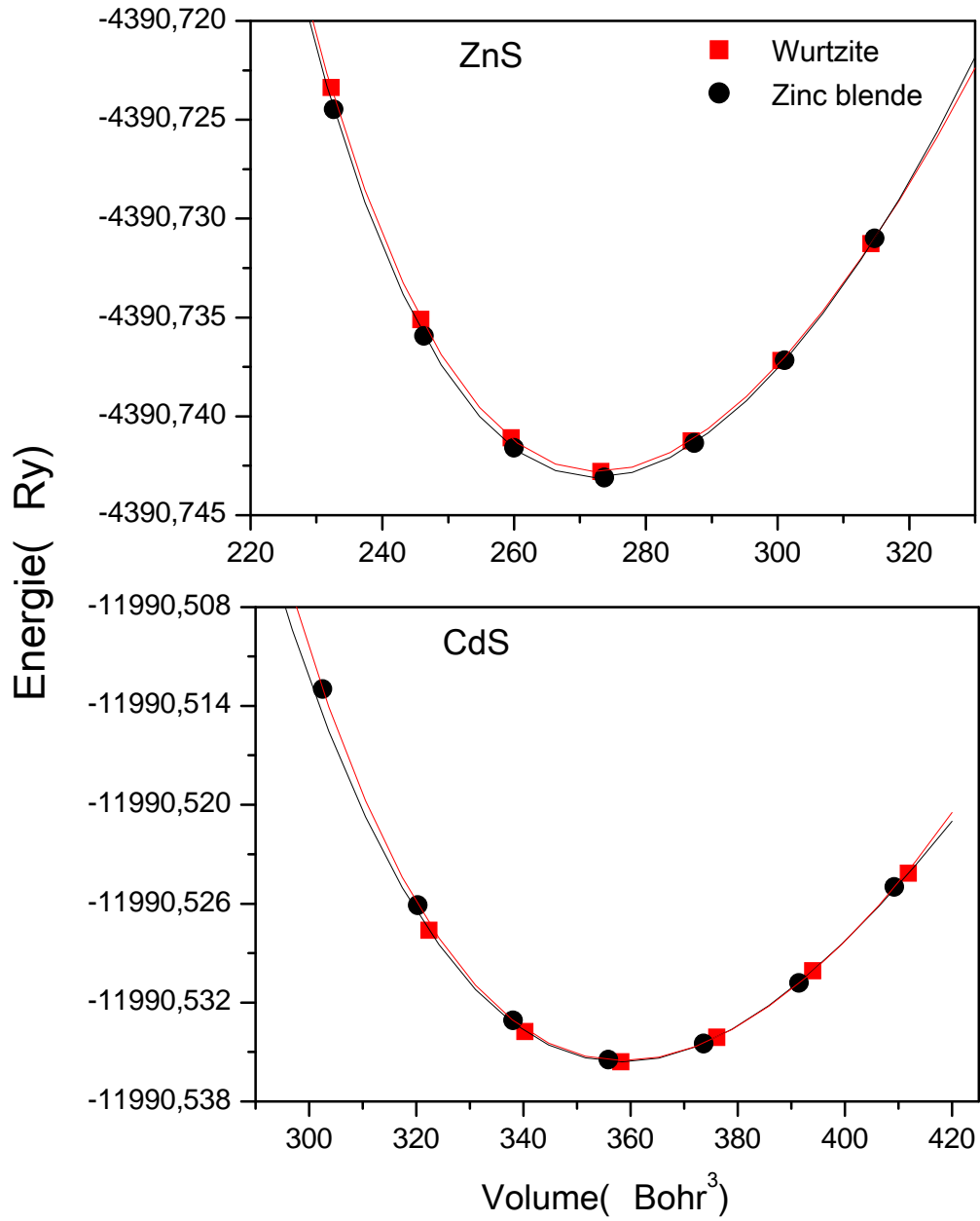


Figure III.6: Variation de l'énergie totale en fonction du volume des matériaux ZnS et CdS dans les phases Zinc blende et Wurtzite.

Matériau		Zinc blende			Wurtzite			
		a (Å)	B (GPa)	B'	a (Å)	c (Å)	B (GPa)	B'
ZnS	Nos Calculs	5.44	69.933	4.41	3.85	6.28	69.538	4.46
	Autres Calculs	5.483 ^a	66.304 ^a	4.14 ^a	3.822 ^e 3.80 ^f	6.260 ^e 6.23 ^f		
	Valeurs Exp.	5.41 ^{b, d}	76.9 ^b 77.1 ^d	4.9 ^b 4.0 ^d	3.811 ^g 3.823 ^h	6.234 ^g 6.260 ^h		
CdS	Nos calculs	5.96	54.897	4.36	4.22	6.85	53.544	4.42
	Autres Calculs	5.836 ⁱ	65.71 ⁱ	4.494 ⁱ	4.20 ^l	6.85 ^l		
	Valeurs Exp.	5.857 ^j 5.818 ^k			4.168 ^m 4.16 ⁿ	6.720 ^m 6.756 ⁿ		

^a[28], ^b[29], ^c[30], ^d[31], ^e[32], ^f[33], ^g[34], ^h[35], ⁱ[36], ^j[37], ^k[38], ^l[39], ^m[40]

Tableau III.4: Paramètres structuraux des matériaux ZnS et CdS dans les phases Zinc blende et Wurtzite.

III.2.2.2. Propriétés électroniques:

a). Structures de bandes électroniques:

Les structures de bande des matériaux CdS et ZnS dans la phase Zinc blende sont illustrées dans les figures III.7. On remarque que les gaps sont à transition directe au centre de la zone de Brillouin Γ avec des énergies de bandes égales à 1.99 et 0.97 eV pour ZnS et CdS respectivement. Ces valeurs sont comparées avec celles calculées théoriquement par Bedolla et al. [38], Jiang et al. [22] et Martinez et al. [41] et expérimentalement par Jiang et al. [22] et Martinez et al. [29, 41]. Nos valeurs du gap sont sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales avec une différence 49% pour ZnS et de 59% pour CdS. Les valeurs des gaps des deux matériaux sont illustrées dans le tableau III.5. En utilisant l'approximation GGA plus le potentiel d'échange et de corrélation de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha (GGA+mBJ) [27], les valeurs des gaps passent à 3.52 et 2.51 eV pour ZnS et CdS respectivement. La valeur est surestimée de 1.2 % pour le CdS et sous estimée de 7% pour ZnS.

Matériau	Nos calculs	Autres calculs	Valeurs Exp.
ZnS	3.52 (GGA-mBJ)	2.06 ^a	3.91 ^a
	1.99 (GGA)	2.08 ^b	3.81 ^b
CdS	0.97 (GGA)	1.05 ^c	2.42 ^a
	2.51 (GGA-mBJ)	1.14 ^a	2.48 ^d

^a[22], ^b[41], ^c[38], ^d[29]

Tableau III.5: Energies des gaps (eV) des matériaux ZnS et CdS

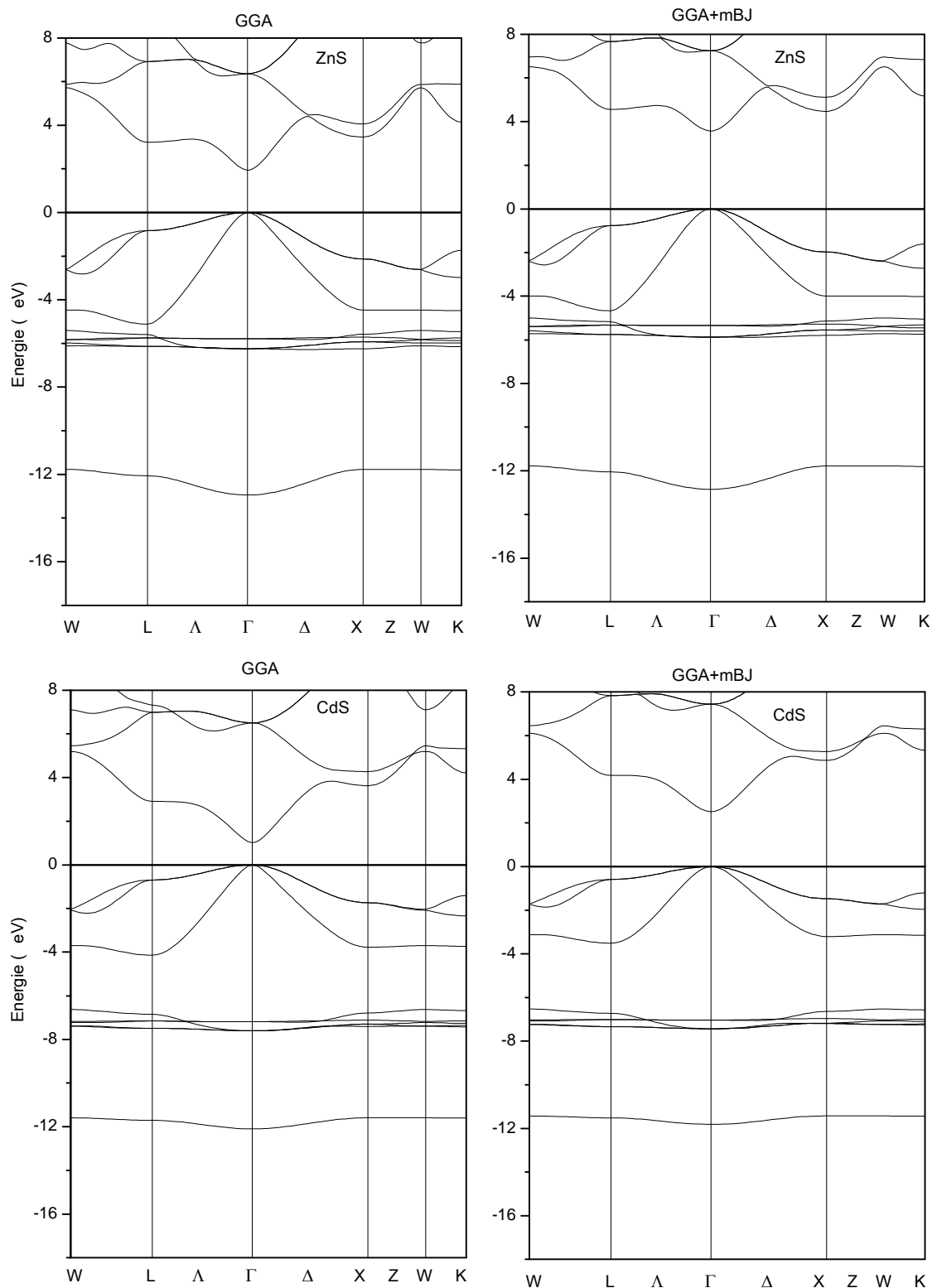


Figure III.7: Structures de bandes des matériaux ZnS et CdS dans la phase Zinc blende.

b). Densité d'états électroniques:

Les densités d'états totale et partielle des matériaux ZnS et CdS dans la phase Zinc blende sont représentées par les figures III.8 et III.9. Pour les deux composés, il y a une contribution très importante en bas de la bande de valence des états 3d de Zn entre -5,5 et -7 eV pour le ZnS et des états 3d de Cd entre -7 et -7,5 eV pour le CdS.

Pour ZnS, Il y a un pic dominant en haut de la bande de valence proche du niveau de Fermi, caractérisé par mélange des états p de Zn, d de Zn et p de S. De plus, les orbitales s de Zn ont une faible contribution en bas de la bande de valence et de conduction, tandis que les états s-S ne contribuent que très faiblement dans ces deux bandes.

Pour le composé CdS, les états p de S constituent un pic en en haut de la bande de valence. Les états s de Cd possèdent une contribution en bas de la bande de conduction (entre 3 et 4 eV) et dans une zone loin du niveau de Fermi dans bande de valence (autour de -4 eV). Les orbitales s de S présentent une faible contribution en bas de la bande de valence (autour -7 eV) et en bas de la bande de conduction (entre 3 et 5 eV).

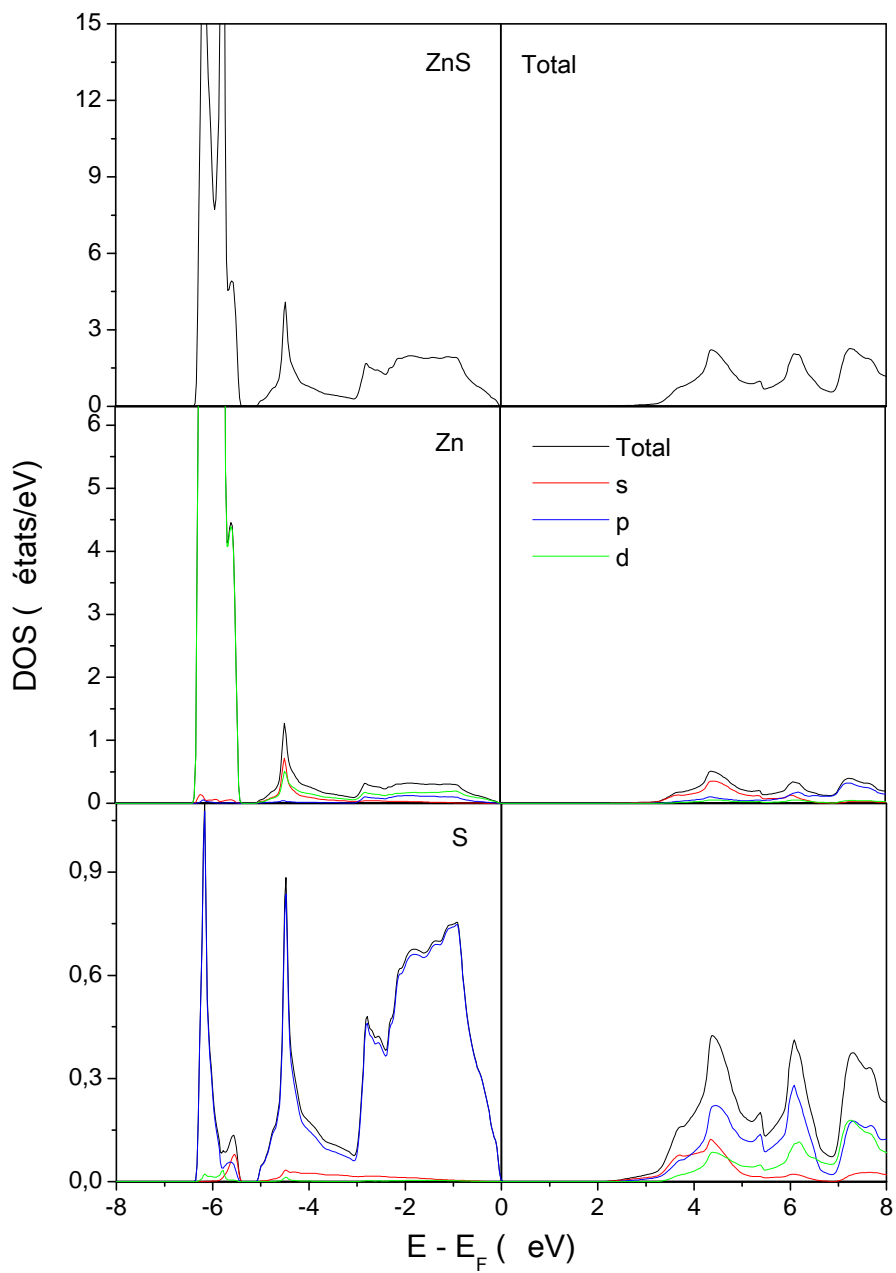


Figure III.8: Densités d'états totales et partielles du composé ZnS dans la phase Zinc blende.

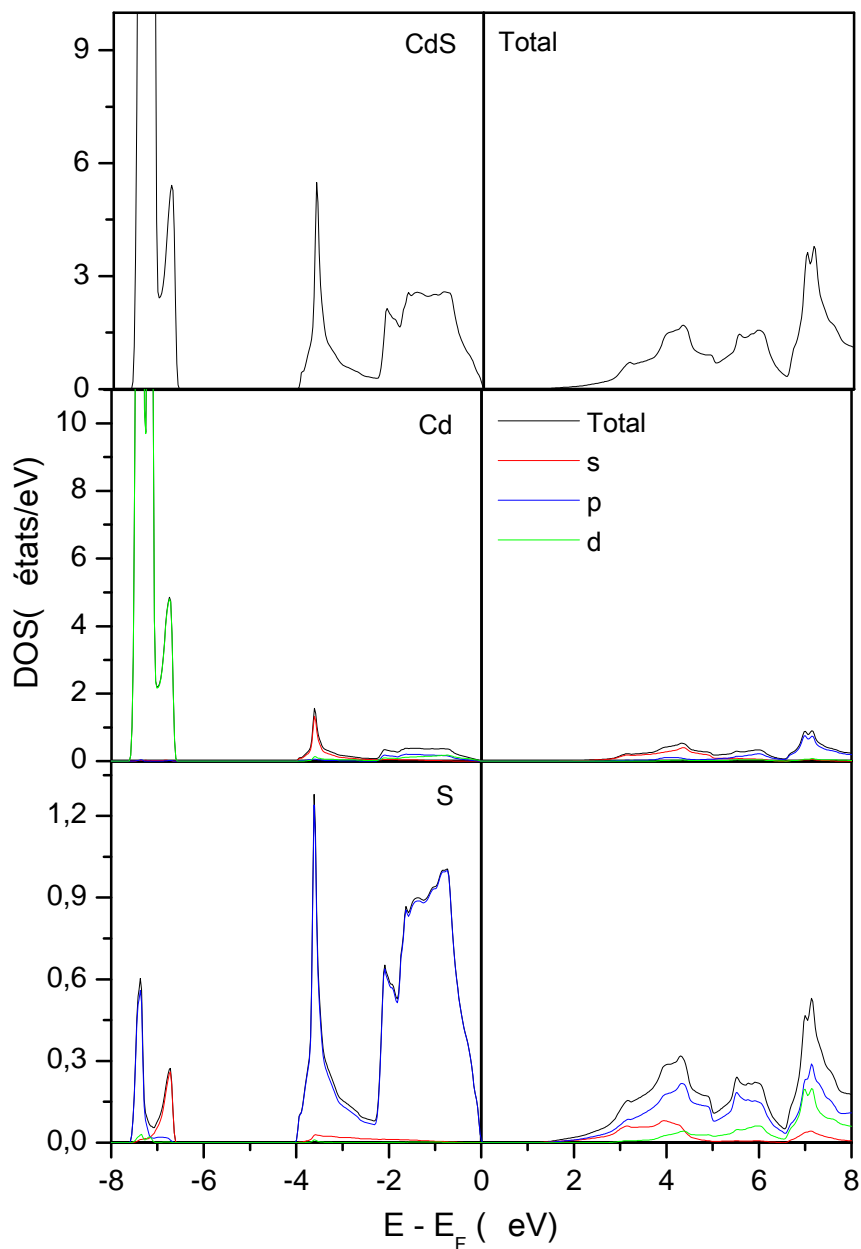


Figure III.9: Densités d'états totales et partielles du composé CdS dans la phase Zinc blende.

Références :

- [1] F. Guillot, thèse doctorat, développement de nano structures à base de semi-conducteurs III-Nitrides pour l'optoélectronique infrarouge, Grenoble, France, (2007).
- [2] P. Blaha, S. Karlheinz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, A-1060 Vienna, Austria (2017).
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [4] F. D. Murnaghan, Proc, Natl, Acad, Sci. USA, 30 (9) 244 (1944).
- [5] M. B. Kanouni, thèse de doctorat, first-principles study of structural, elastic and electronic properties of AlN and GaN semiconductors under pressure effect and magnetism in AlN: Mn and GaN: Mn systems, Tlemcen, Algeria (2004).
- [6] U. S. Sharma, P.S. Bisht and U. P. Verma, J. Phys.: Condens. Matter 21, 025501 (2009).
- [7] C. Stampfl and C.G. Van de Walle, Phys. Rev. B 59, 5521 (1999).
- [8] K. Miwa and A. Fukumoto, Phys. Rev. B 48, 7897 (1993).
- [9] M. Petit, thèse de doctorat, étude par spectroscopies électroniques de la nitruration du phosphore d'indium, Clermont II, France (2004).
- [10] S. K. Pugh, D. J. Dugdale, S. Brand and R. A. Abram, Semicond. Sci. Technol. 14, 23 (1999).
- [11] M. E. Sherwin and T.J. Drummond, J. Appl. Phys. 69, 8423 (1991).
- [12] A. Beloufa, Z. Bensaad, B. A. Soudini, N. Sekkal, A. Bensaad, H. Abid, Int. J. Nanoelectronics and Materials 2 No.1, 11 (2009).
- [13] A. Trampert, O. Brandt and K.H. ploog, in Crystal Structure of Group III Nitrides, Semiconductors and Semimetals, Vol. 50, Academic Press, San Diego, 23 (1998).
- [14] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, Phys. Rev. B 50, 1502 (1994).
- [15] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, J. Appl. Phys. 89, 5815 (2001).

- [16] M. Abu-Jafara, A.I. Al-Sharifb, A. Qteish, Solid Stat. Comm. 116, 389 (2000).
- [17] J.-M. Wagner and F. Bechstedt, Phys. Rev. B 66, 115202-1 (2002).
- [18] J. Serrano, A Rubio, E. Hernandez, A. Munoz and A. Mujica, Phys. Rev. B 62, 16612 (2000).
- [19] W. R. L. Lambrecht, B. Segall, S. Strite, G. Martin, A. Agarwal, H. Morkoç, and A. Rockett, Phys. Rev. B 50, 14155 (1994)
- [20] J. H. Edgar (Ed.), Properties of Group III Nitrides, Electronic Materials Information Service (EMIS) Data-reviews Series, Institution of Electrical Engineers, London, (1994).
- [21] A. Ferreira da Silvaa, N. Souza Dantasa, J.S. de Almeida, R. Ahuja, C. Persson, J. Crys. Growth 281, 151 (2005).
- [22] H. Jiang, Journal of Chemical physics, 138, 134115, (2013).
- [23] J. A. C. Martinez and R. Baquero, Rev. Mex. Fis. 59 (2013) 456.
- [24] S. Q. Wang, H. Q. Ye H, J. Phys.: Condens. Matter 14 9579–87 (2002).
- [25] P. Carrier and S.H. Wei J. Appl. Phys. 97, 033707 (2005).
- [26] T. Lei, T.D. Moustakas, R.J. Graham, Y. He, S.J. Berkowitz, J. Appl. Phys. 71, 4933 (1992).
- [27] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 22640 (2009).
- [28] A. E. Adjadj, thèse de doctorat, «Contribution à l'étude des propriétés physiques des alliages $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ et $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ par la méthode ab-initio FP-LMTO», Université de Sidi Bel Abbès, Algérie (2016).
- [29] J. A. C. Martinez and R. Baquero, Phy Rev B 6, 195106 (2012).
- [30] J. C. Jamieson and H. H. Demarest, Jr., J. Phys. Chem. Solids 41, 903 (1980).
- [31] I. L. Sandrine, thèse de doctorat « Synthèses et caractérisations de nanoparticules de semi conducteurs II-VI de géométries contrôlées », Université pierre et marie curie (2010).
- [32] B. Frere, Rapport de cristallographie, Université de Liège, Belgique (2004).

- [33] Y.N. Xu and W. Y. Ching, Phys. Rev. B 48, 4335 (1993).
- [34] R. R. Reeber, G.W. Powell, J. Appl. Phys. 38, 1531(1967).
- [35] Ch. Bourouis, A. Meddour, J. Magn. Magn. Mater. 324, 1040 (2012).
- [36] D. Rodic, V. Spasojevic, A. Bajorek and P. Oennerud, J. Magn. Magn. Mater. 152, 159 (1996).
- [37] W. R. Cook, Jr., J. Am. Ceram. Soc. 51, 518 (1968).
- [38] P. O. Bedolla, C. Gruber, P. Mohn and J. Redinger, J. Phys: condens. Matter 24, 476002 (2012).
- [39] S. Prabahar, M. Dhanam, J. Cryst. Growth 285 41 (2005).
- [40] Debernardi A, Pykab N M, Göbela A, Rufa T, Laucka R, Krampb S and Cardona M Solid State Commun. 103, 297 (1997)
- [41] J. A. C. Martinez and R. Baquero, Rev. Mex. Fis. 59, 456 (2013).

Chapitre IV

Etude ab-initio des matériaux III-V et II-VI dopés

IV.1. Détails de calcul :

Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisés (FP-LAPW) implémentée dans le code wien2k [1]. L'ensemble des calculs est basé sur l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE96) [2] associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [38, 39]. Il est bien connu que la méthode standard de la DFT (GGA) sous estime le calcul des gaps d'énergie des semi-conducteurs et surestime l'hybridation entre les états électroniques. Afin de surmonter le problème de la sous estimation de l'énergie du gap nous avons utilisé l'approximation GGA plus le potentiel d'échange et de corrélation de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha (GGA+mBJ) [3].

Les composés binaires II-VI et III-V ont été dopés respectivement par des éléments de la deuxième rangée (Al, Si, P et Cl) et de la première rangée (Be et O) du tableau périodique. Les matériaux II-VI et III-V dopés ont été modélisés par des supercellules à structure cubique 1x2x2 contenant 32 atomes. Le dopage a été introduit en substituant l'atome hôte S par un atome dopant, ce qui correspond à une concentration de dopage de 6.25% (voir figure IV.1).

Les valeurs des rayons Muffin-tin, R_{MT} , (rayon moyen des sphères atomiques) des matériaux étudiés sont choisies de façon à éviter le chevauchement des sphères. Ces valeurs ont été choisies égales à 2.3, 2.0, 1.8, 1.9, 1.9, 2.0, 2.4, 2.0, 1.6, 1.6 et 1.8 u.a pour les atomes Zn, S, Al, Si, P, Cl, Cd, Ga, N, Be et O respectivement. Nous avons développé la fonction de base jusqu'à $R_{MT}K_{max}=7$. Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérente avec 74 points k dans la zone réduite de Brillouin. L'énergie de coupure (cut-off) a été prise égale à -6 Ry et la précision de calcul sur l'énergie étant de 10^{-3} Ry.

On débutera ce chapitre par une étude complète et détaillée du matériau ZnS dopé Al, Si, P, et Cl. Cette étude servira de base pour les autres matériaux, à savoir le CdS dopé, le GaN dopé et l'AlN dopé.

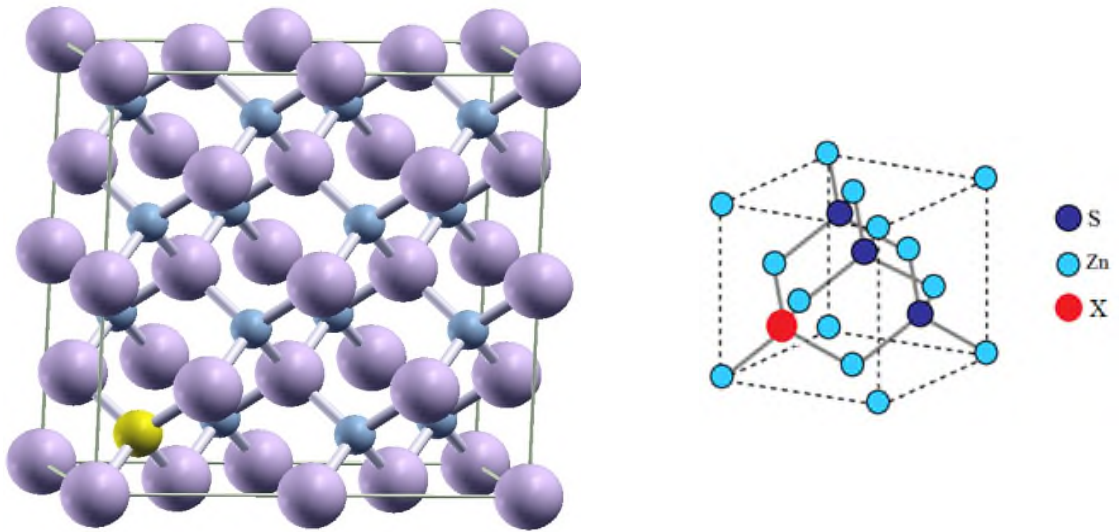


Figure IV.1: Supercellule de 32 atomes utilisée dans les calculs, où un atome dopant remplace un atome S.

IV.2. Propriétés des matériaux II-VI dopés :

IV.2.1. Matériaux Zn (S, X), X = Al, Si, P, et Cl :

a). Propriétés structurales:

L'optimisation des propriétés structurales est une étape essentielle avant le calcul des propriétés électroniques, optiques, thermiques ou magnétiques. Afin de calculer les propriétés de l'état fondamental, nous avons procédé à une optimisation structurale de la structure zinc blende des composés ZnS dopés Al, Si, P et Cl dans les phases ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) représentée par la figure IV.2. Les énergies totales calculées pour différents volumes sont ajustées par l'équation d'état de Murnaghan [4]. On note que la phase FM est stabilisée par rapport à la phase NM pour ZnS dopé Al, Si et P avec une différence d'énergie $\Delta E = E_{FM} - E_{NM}$ égale à -25.3, -13.6 et -0.4 meV respectivement. Par contre, dans le cas de ZnS dopé Cl la phase NM est stabilisée ($\Delta E > 0$) par rapport à la phase FM (le calcul polarisé en spin traité dans la suite du chapitre confirme ce résultat).

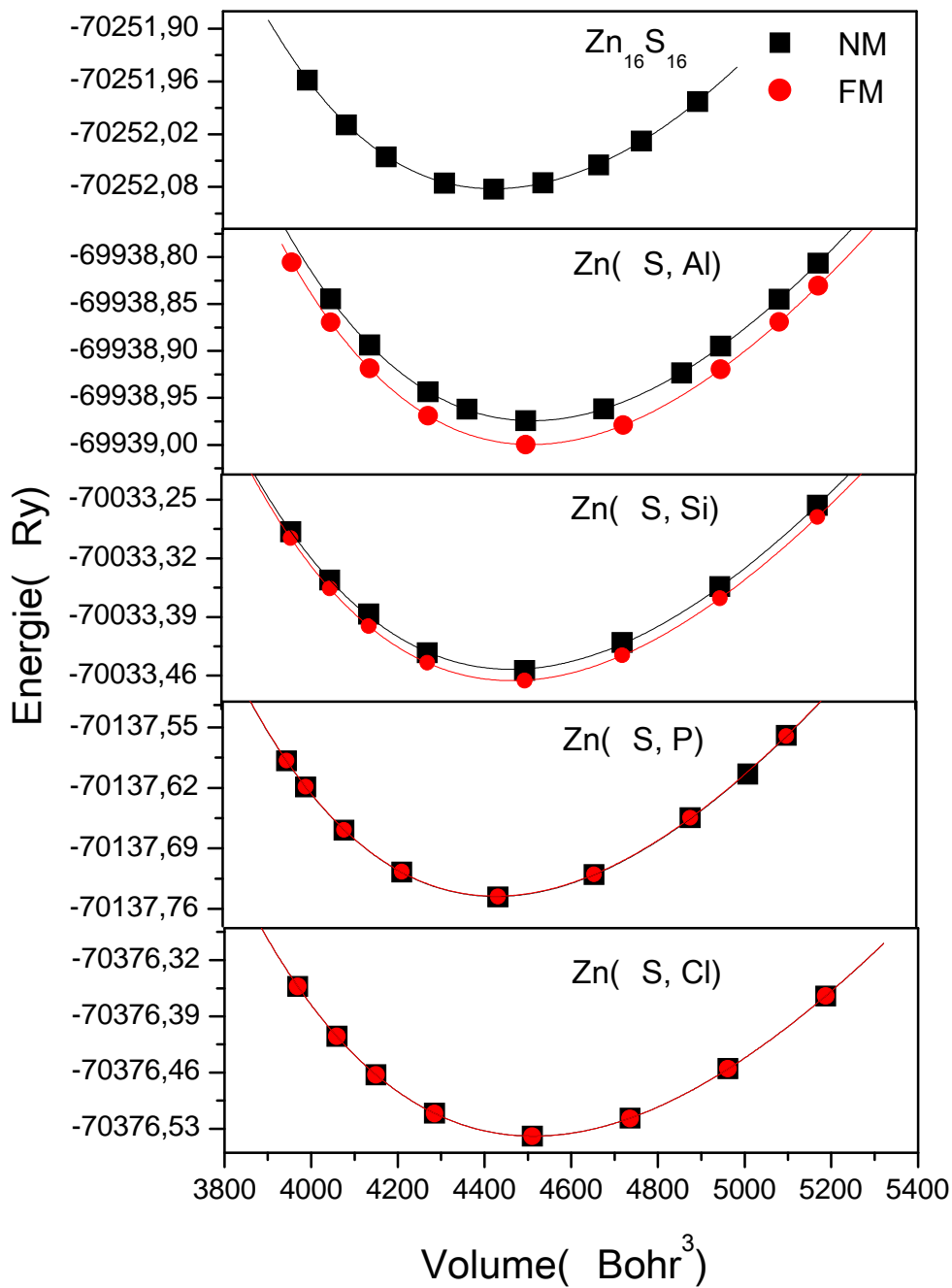


Figure IV.2: Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille des matériaux ZnS pur et Zn(S, X), X = Al, Si, P et Cl.

Les paramètres structuraux (paramètre de maille à l'équilibre a , le module de compression (rigidité) B et sa première dérivée B') calculés pour ZnS pure et ZnS dopé dans les phases FM et NM sont résumés dans le tableau IV.1. Les valeurs trouvées, dans le cas de ZnS pur, sont en bon accord avec ceux de la littérature. Dans le cas du dopage, vu l'originalité du travail, aucune valeur n'est disponible pour comparaison.

Composé	Phase		a (Å)	B (GPa)	B'
Zn₁₆S₁₆	NM	Nos calculs	5.472	70.942	4.62
		Autres calculs	5.53 ^a , 5.452 ^b		
		Exp.	5.41 ^c		
Zn₁₆S₁₅Al	FM	Nos calculs	5.508	65.597	4.64
	NM		5.509	65.069	4.48
Zn₁₆S₁₅Si	FM	Nos calculs	5.491	67.729	4.72
	NM		5.489	66.811	4.46
Zn₁₆S₁₅P	FM	Nos calculs	5.474	69.900	4.81
	NM		5.475	69.780	4.77
Zn₁₆S₁₅Cl	FM	Nos calculs	5.508	65.574	4.55
	NM		5.508	65.549	4.56

^a[5], ^b[6], ^c[7]

Tableau IV.1: Paramètres structuraux des matériaux ZnS pur et Zn (S, X),
X= Al, Si, P et Cl

b). Propriétés électroniques :

L'étude de la structure de bandes repose essentiellement sur la nature et la largeur du gap d'énergie permettant de prédire le comportement du matériau (métal, demi-métal, semi conducteur ou isolant).

Les figures IV.3, 4, 5, 6 et 7 représentent les structures de bandes des matériaux ZnS pur et les structures de bandes des spins majoritaires (up) et minoritaires (down) le long des directions de plus haute symétrie dans la zone de Brillouin des matériaux ZnS dopé Al, Si, P et Cl calculées par les approximations GGA et GGA+mBJ, le niveau de Fermi E_F étant positionné en 0 eV. Les structures de bandes, comparées à celle de ZnS pur, montrent que le dopant induit des bandes d'impuretés dans la bande interdite du ZnS hôte. Contrairement aux travaux

de D'Amico et al. [8], dans lesquels Al remplace l'atome hôte Zn, les états de défaut 3p de Al sont positionnés dans la bande de conduction du ZnS hôte.

En augmentant l'électronégativité du dopant en passant de Al à Cl, les bandes d'impuretés ont tendance à rejoindre la bande de valence du matériau hôte. Pour le matériau ZnS dopé Al, les bandes d'impuretés apparaissent au niveau de Fermi des spins majoritaires (spins minoritaires dans le cas de ZnS dopé Si et P) induisant un caractère métallique. En revanche, pour les spins minoritaires (majoritaires dans le cas de ZnS dopé Si et P) le niveau de Fermi est situé dans le gap impliquant un caractère semi-conducteur. Ces composés sont donc demi-métalliques et leur polarisation en spin est de 100 %. Dans le cas du composé ZnS dopé Cl, le caractère métallique est clairement visible pour les deux directions de spin.

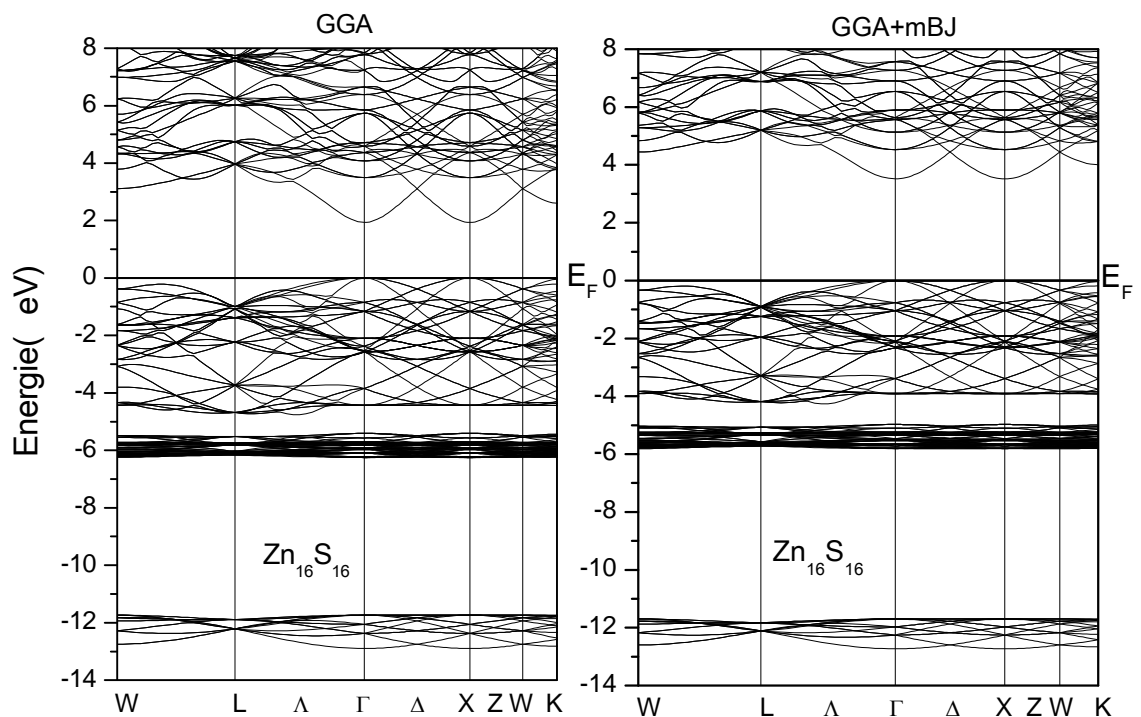


Figure IV.3: Structure de bandes du composé ZnS pur, calcul GGA et GGA+mBJ

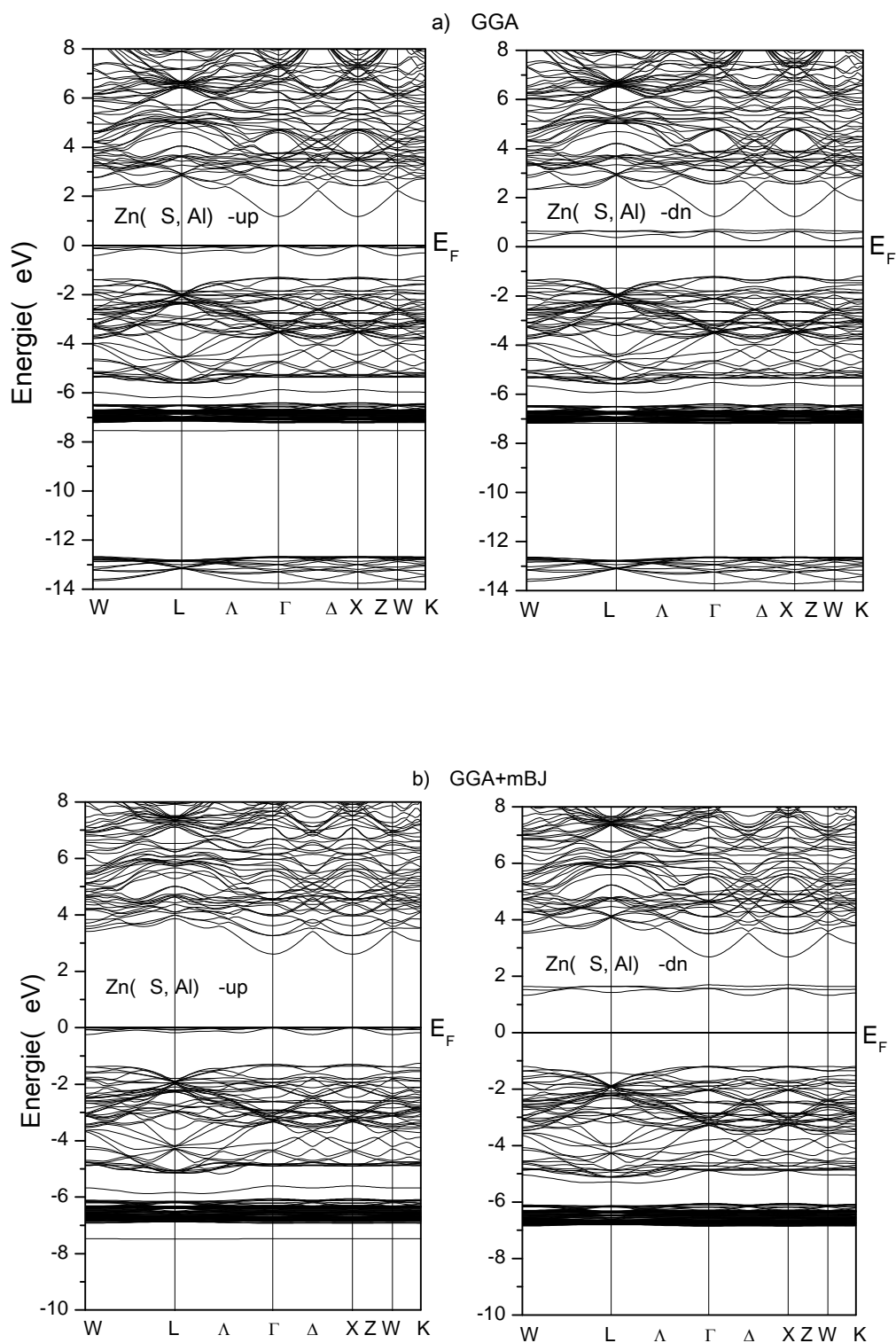


Figure IV.4: Structures de bandes des spins up et down du composé Zn S dopé Al: a) calcul

GGA, b) calcul GGA+mBJ.

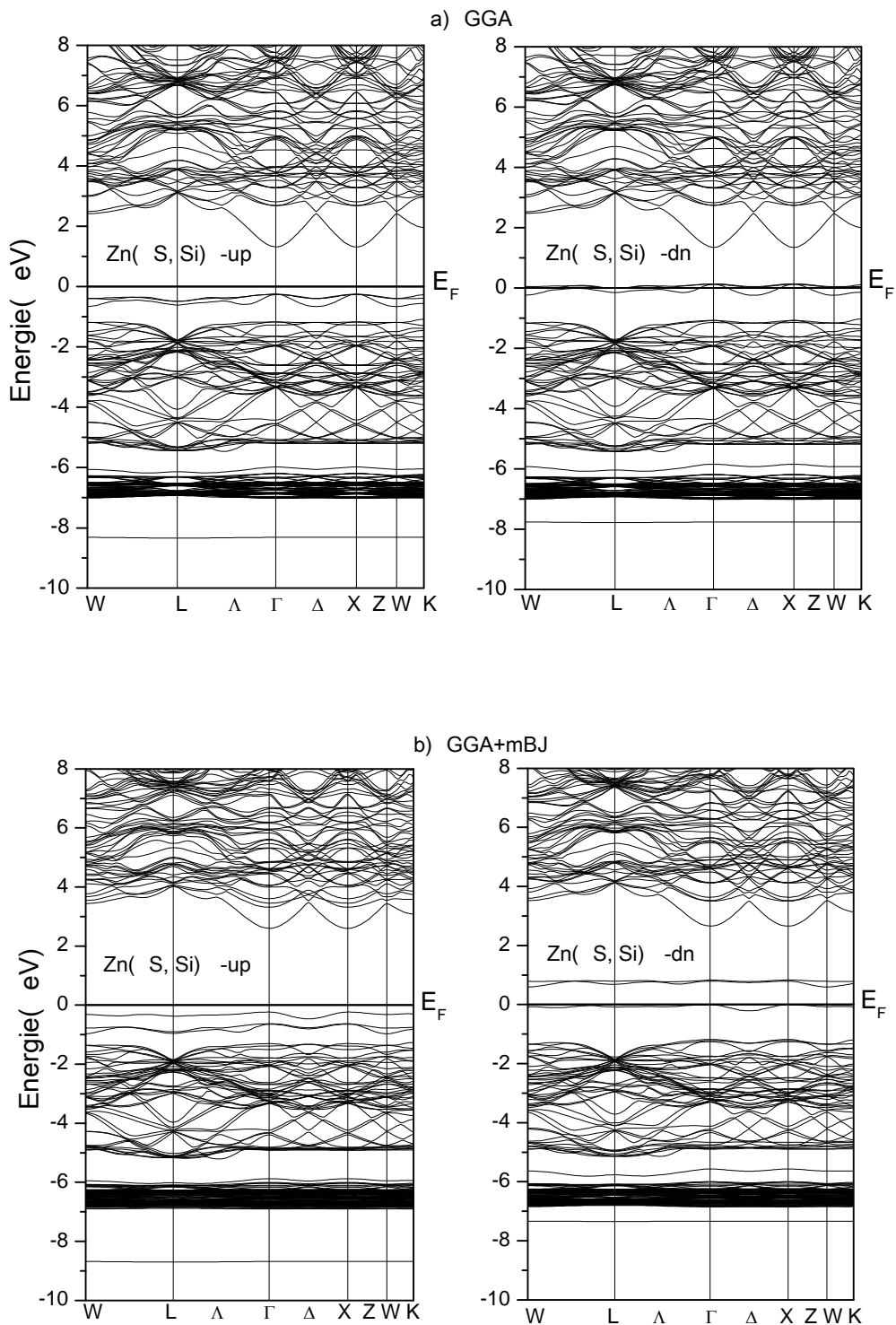


Figure IV.5: Structures de bandes des spins up et down du composé ZnS dopé Si: a) calcul GGA, b) calcul GGA+mBJ.

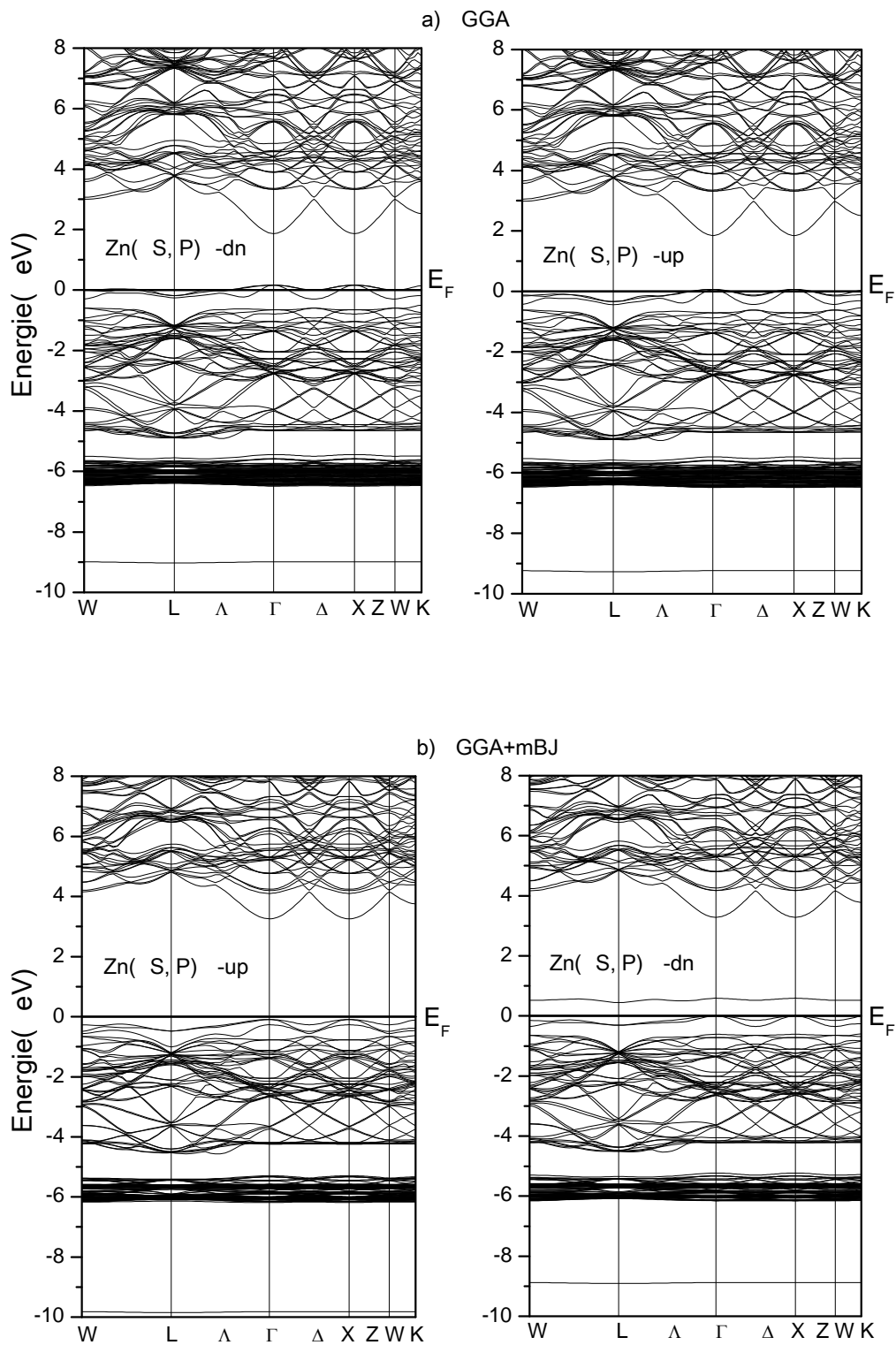


Figure IV.6: Structures de bandes des spins up et down du composé ZnS dopé P: a) calcul

GGA, b) calcul GGA+mBJ.

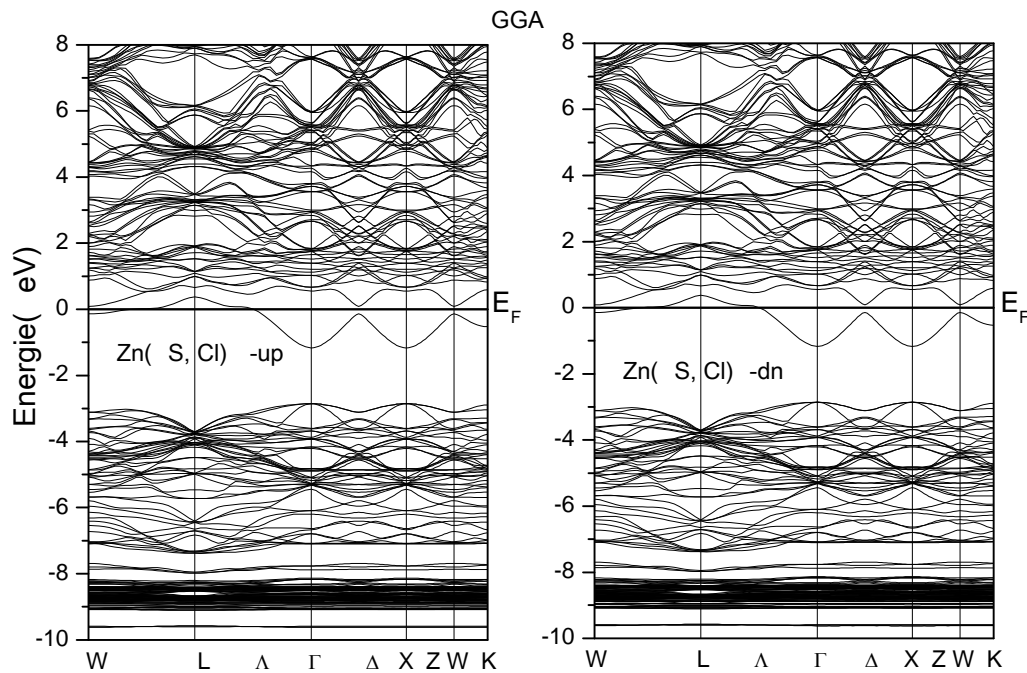


Figure IV.7: Structures de bandes polarisées en spins du composé ZnS dopé Cl: calcul GGA

Le ZnS pur est à gap direct au point Γ , en utilisant la GGA+mBJ (GGA) sa valeur est de 3,52 eV (1,93). Ce résultat est en bon accord avec la valeur trouvée expérimentalement qui est de 3,50-3,70 eV [9, 10]. Les gaps d'énergie calculés pour ZnS dopé Al, Si et P en utilisant la GGA+mBJ sont respectivement de 2,51, 2,83 et 3,35 eV. D'après les valeurs trouvées, les dopants Al, Si et P réduisent la valeur du gap de ZnS et par conséquent augmente l'absorption de la lumière visible dans ces matériaux. On note que, dans le cas des matériaux dopés, aucune valeur des gaps n'est disponible dans la littérature pour comparaison.

Les densités d'états totales de ZnS pur et dopé calculées par l'approximation GGA (GGA+mBJ) et représentées sur la figure IV.8 a (figure IV.8 b) montrent que le niveau de Fermi passe du haut de la bande de valence pour ZnS pur pour une valeur de 0,208 eV (0,22 eV) en bas de la bande de conduction pour ZnS dopé Cl avec une valeur de 0,401 eV. Les valeurs sont de 0,223 (0,246), 0,261 (0,28) et 0,272 (0,287) pour ZnS dopé Al, Si et P respectivement. La valeur de E_F croît avec l'augmentation de la différence des électrons de valence entre le substituant et le dopant.

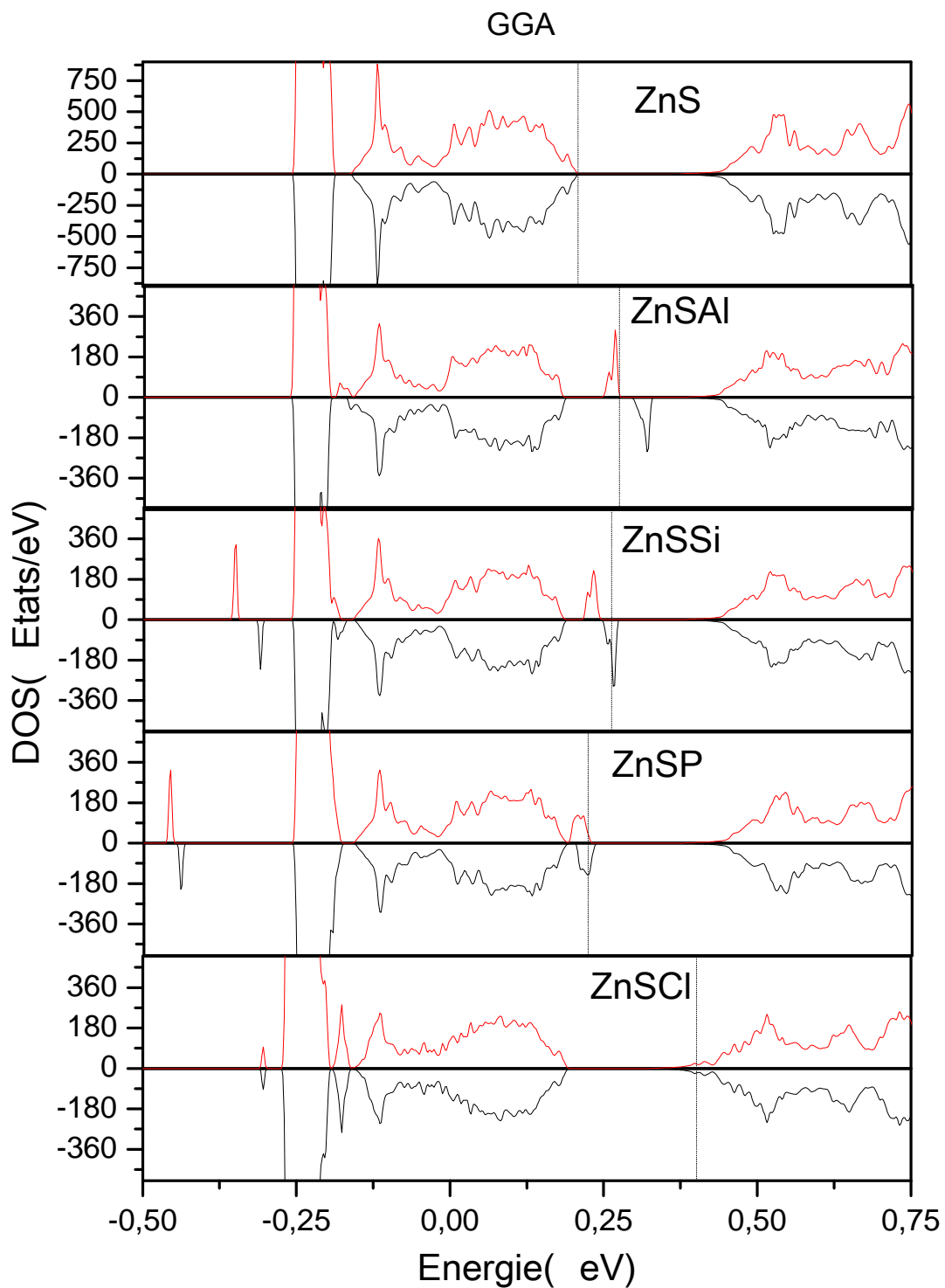


Figure IV.8 a: DOS total de ZnS pur et de ZnS dopé Al, Si, P et Cl : calcul GGA. Les lignes en pointillées représentent le niveau de Fermi.

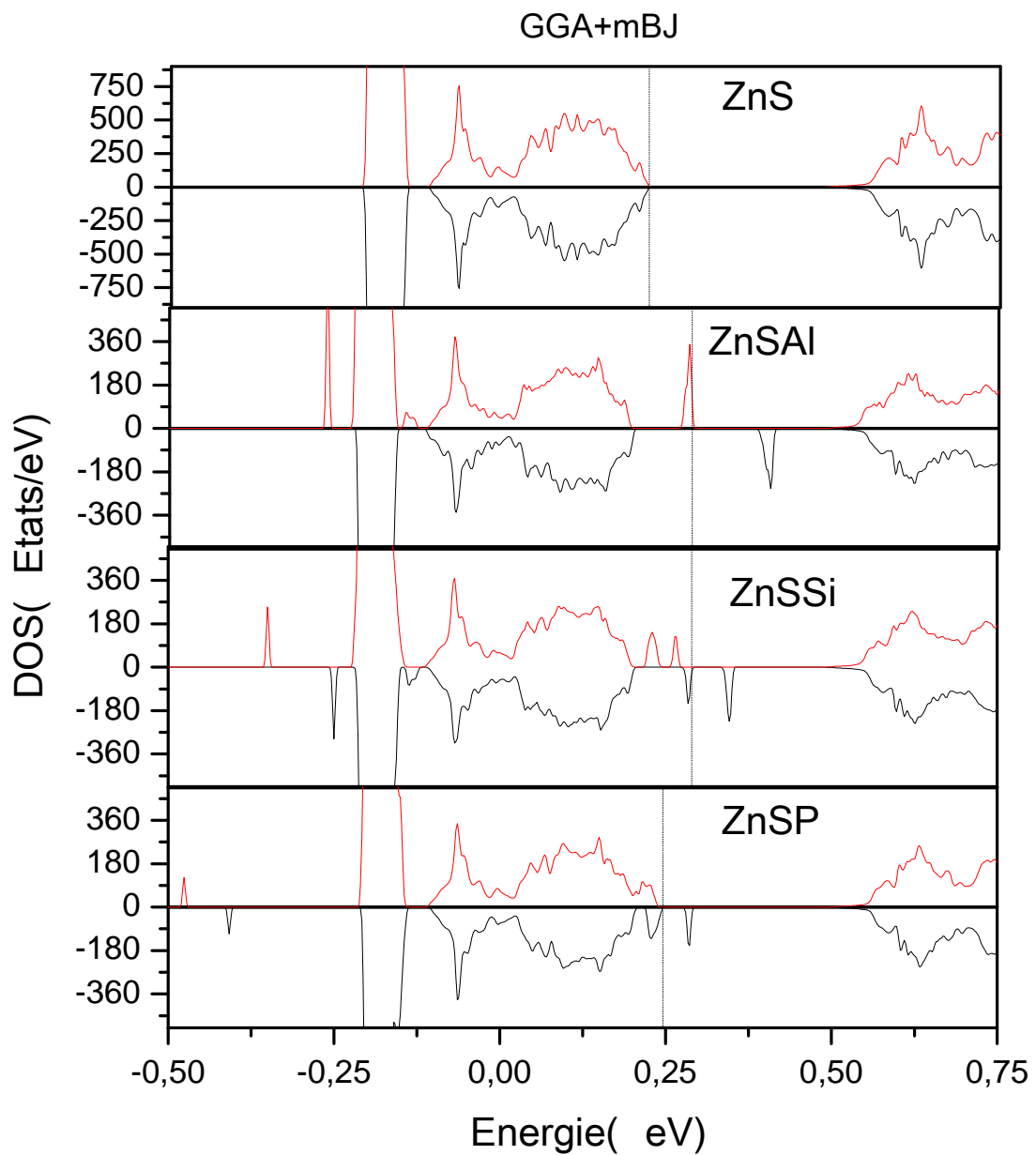


Figure IV.8 b: DOS total de ZnS pur et de ZnS dopé Al, Si, P et Cl : calcul GGA+mBJ. Les lignes en pointillées représentent le niveau de Fermi.

Puisque le ZnS dopé Cl a un comportement non magnétique, nous ne considérons dans ce qui suit que le ZnS dopé Al, Si et P. La composition de la bande d'impuretés a été analysée en calculant la densité totale des états (DOS) et partielle (PDOS) pour le dopant, son premier voisin Zn, et son deuxième voisin S calculés par GGA+mBJ (GGA) et représentée par les figures IV.9, 10 et 11

Les niveaux énergétiques du dopant sont déterminés par l'interaction des états p du dopant et des bandes hôtes. L'interaction des états atomiques avec la bande de conduction (BC) ou la bande de valence (BV) conduit à la formation des états liants et antiliants (les bandes d'impuretés). Suivant l'électronégativité du dopant ces états liants et antiliants se positionnent soit à l'intérieur de la BV ou la BC ou bien restent confinés dans le gap du semi-conducteur hôte. Les électronégativités sont dans l'ordre Al (1.5), Si (1.8), P (2.1) et S (2.5). Étant donné que l'électronégativité d'Al, Si et P est inférieure à celle de S, les dopants interagissent moins avec le solide. Par conséquent, les états anti-liants (liants) dus à l'interaction avec la BV (BC) ne peuvent pas être poussés vers le haut (bas) dans la BC (BV) et restent confinés dans le gap.

On remarque que les dopants Al, Si et P modifient significativement le DOS près de E_F induisant ainsi une asymétrie du DOS entre les spins majoritaires et minoritaires. Dans le ZnS dopé Al, la bande d'impureté des spins up au niveau de Fermi est partiellement remplie alors que celle des spins down est entièrement vide. Pour ZnS dopé Si et P on note la présence de deux bandes d'impuretés, dans le cas des spins down, une bande au niveau de E_F est partiellement remplie et une autre au dessus de E_F entièrement vide. Alors que les états d'impuretés des spins up se situent en haut de la bande de valence et sont complètement occupés. Ces bandes d'impuretés d'orbitale 3p sont mélangées à une faible quantité des orbitales 3d et 3p de Zn et de S respectivement On note que la bande de conduction est faite d'un mélange des états 3s et 3p de Zn et 3p de S.

Dans le cas de l'approximation GGA, le matériau ZnS dopé P devient métallique pour les deux directions de spin. D'autre part, les caractères demi-métalliques restent inchangés dans le cas du matériau ZnS dopé Al et Si, par contre on assiste à un décalage des bandes vers les basses (hautes) énergies pour la BV (BC) de ces deux matériaux.

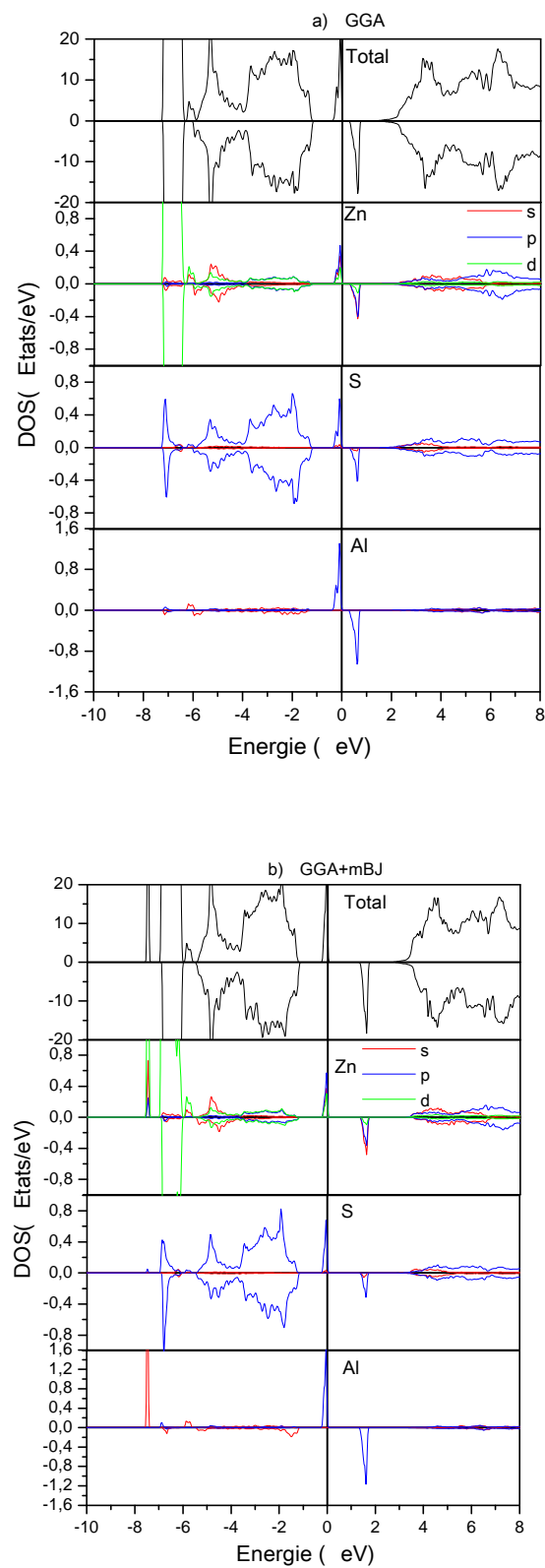


Figure IV.9: DOS totale et partielle du composé ZnS dopé Al : a) calcul GGA, b) calcul GGA+mBJ.

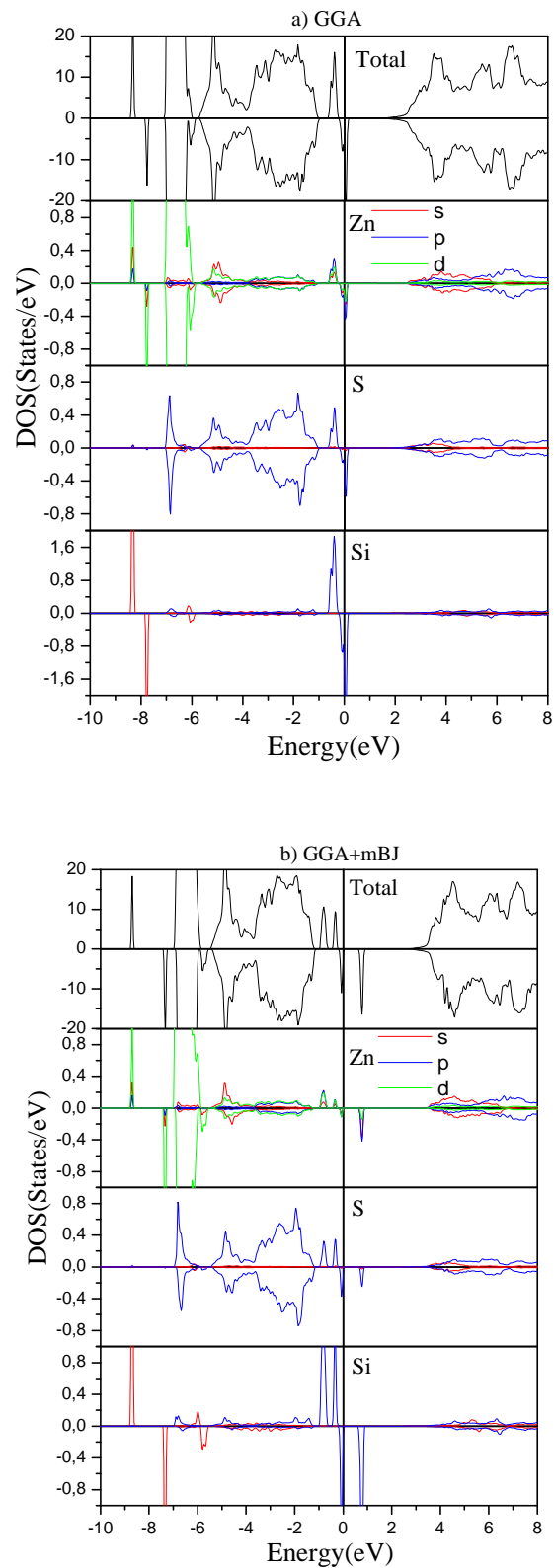


Figure IV.10: DOS totale et partielle du composé ZnS dopé Si : a) calcul GGA, b) calcul GGA+mBJ.

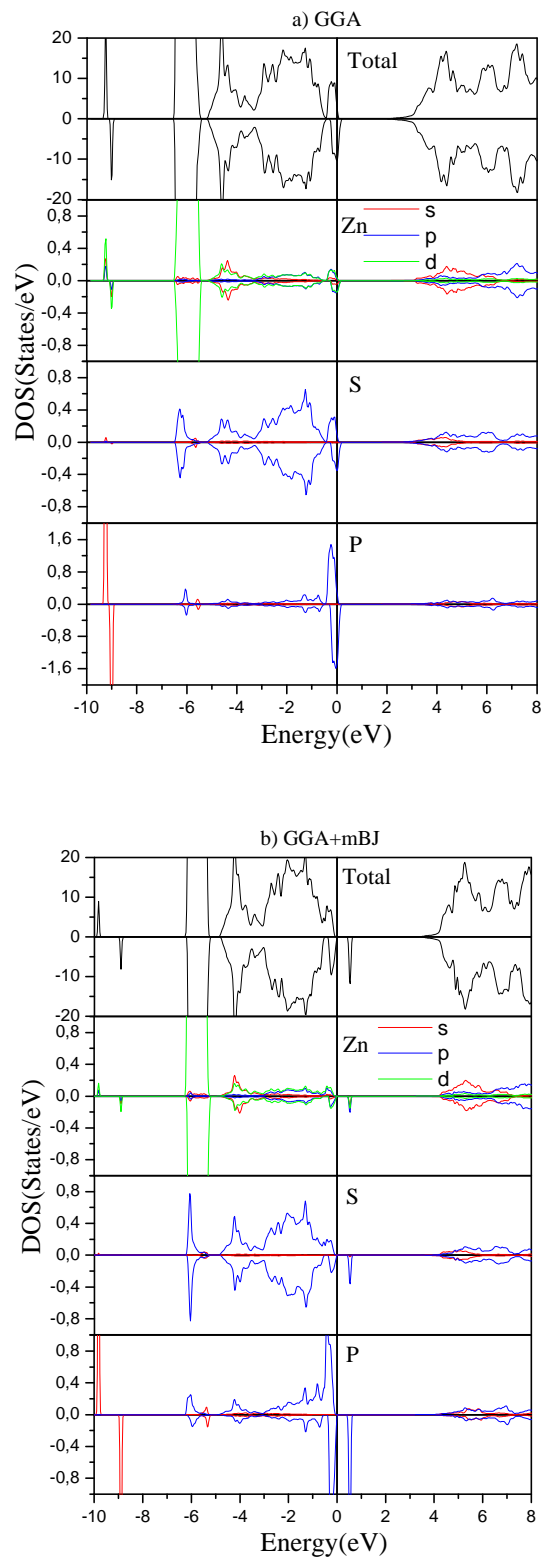


Figure IV.11: DOS totale et partielle du composé ZnS dopé P : a) calcul GGA, b) calcul GGA+mBJ.

c). Propriétés magnétiques :

Nous avons également étudié le remplissage de l'orbital p de l'atome dopant et son influence sur la valeur du moment magnétique. Dans ce but, nous présentons dans la figure IV.12 la densité d'états des orbitales 3p du dopant en décomposition p_x , p_y et p_z suivant les coordonnées cartésiennes. Pour un dopage à l'Aluminium, on remarque que les états de spin down des orbitales $3p_x$, $3p_y$ et $3p_z$ sont vides, alors que les orbitales correspondant des états de spin up sont remplies. La substitution de S par le Silicium rend les orbitales $3p_x$ des états de spin down remplies et les états de spin down des orbitales $3p_y$ et $3p_z$ vides. On note un splitting entre l'orbitale $3p_x$ et les orbitales $3p_y$ et $3p_z$ des spins up et down. Dans le cas du Phosphore, les états de spin up et de spin down des orbitales $3p_x$ et $3p_y$ sont occupés, alors que les états de spin down des orbitales $3p_z$ sont vides. Les configurations électroniques sont alors s^2p^3 , s^2p^4 et s^2p^5 pour le ZnS dopé Al, Si et P respectivement, ce qui correspond respectivement à des moments magnétiques totaux de 3.0, 2.0 et 1.0 μ_B . Cette valeur magnétique totale est déterminée par le nombre de trous du dopant.

Ces valeurs correspondent aussi à la différence entre le numéro atomique du dopant et l'atome hôte S substitué [11]. Plus précisément (voir le tableau IV.2), le moment magnétique total provient essentiellement de l'atome du dopant associé à la contribution des premiers atomes voisins (Zn) et avec une faible contribution des deuxièmes atomes voisins (S). Nous notons que tous les moments magnétiques ont la même direction, indiquant un couplage ferromagnétique entre le dopant et les atomes hôtes voisins.

Les valeurs des moments magnétiques calculées suivent la même tendance que les valeurs rapportées dans la référence [12] où le ZnS est dopé par des éléments de la première rangée du tableau périodique. La différence entre nos valeurs et celles trouvées dans la dernière référence provient de la différence d'électronégativité et du rayon atomique dans les premier et deuxième éléments de la rangée.

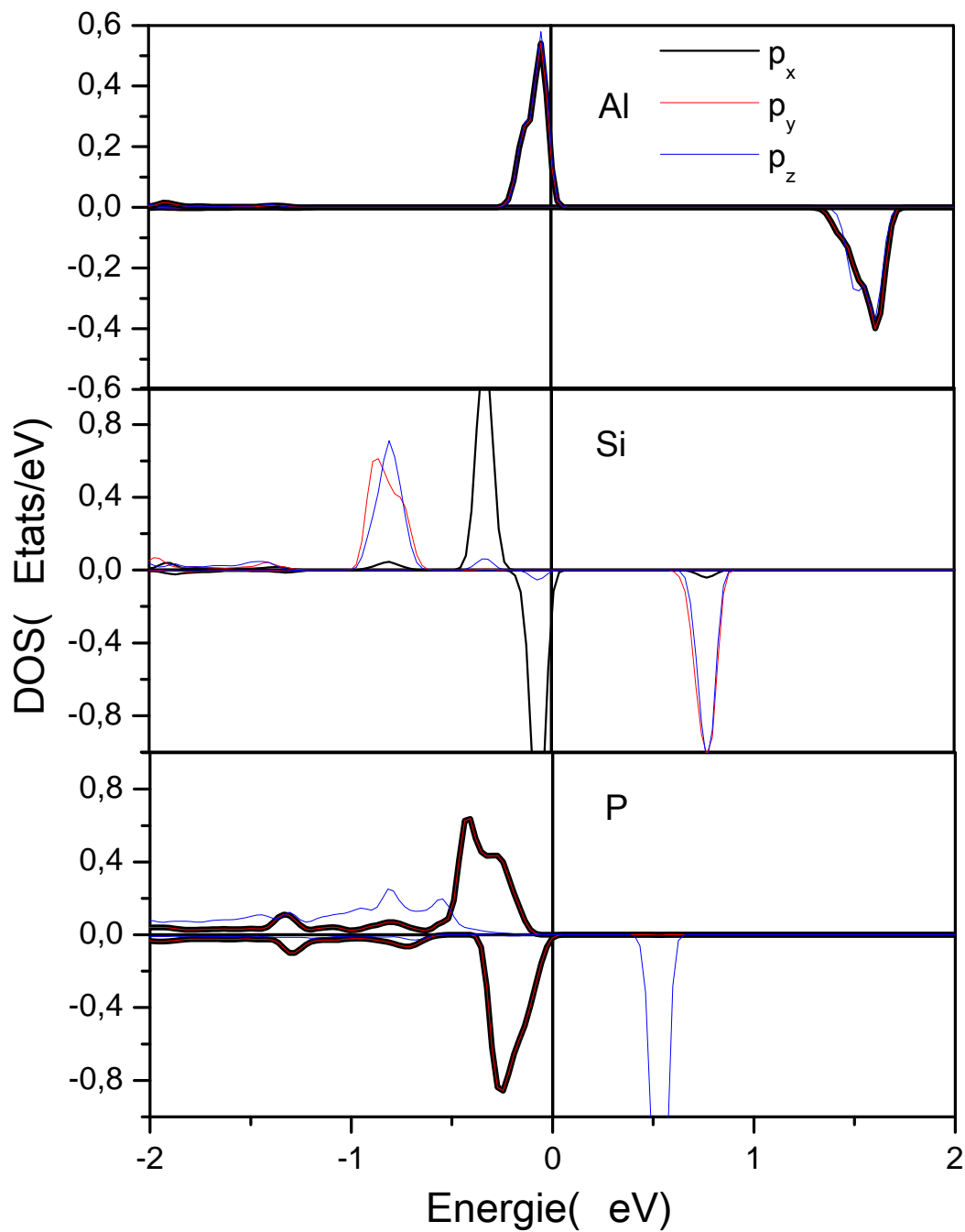


Figure IV.12: La densité d'états partielle des orbitales 3p des dopants Al, Si et P en décomposition p_x , p_y et p_z

Composé	Moment Magnétique (μB)			
	Dopant X	Zn	S	Total
Zn (S, Al)	0.250	0.156	0.057	3.00
Zn (S, Si)	0.360	0.100	0.031	2.00
Zn (S, P)	0.270	0.028	0.040	1.00
Zn (S, Be)	0.570	0.230	0.044	2.00
Zn (S, B)	1.010	0.320	0.070	3.16
Zn (S, C)	0.700	0.140	0.082	2.38

Tableau IV.2: Moments magnétiques calculés comparés aux résultats de la référence 12.

La figure IV.13 représente la variation du moment magnétique total en fonction du volume de la cellule unitaire. Lorsque le volume est comprimé (augmentation de la pression) ou dilaté (diminution de la pression) le moment magnétique demeure stable pour les composés ZnS dopés Al et Si. Dans le cas de ZnS dopé P il décroît pour une compression de volume et se stabilise à la valeur de $1.0 \mu\text{B}$ pour une expansion.

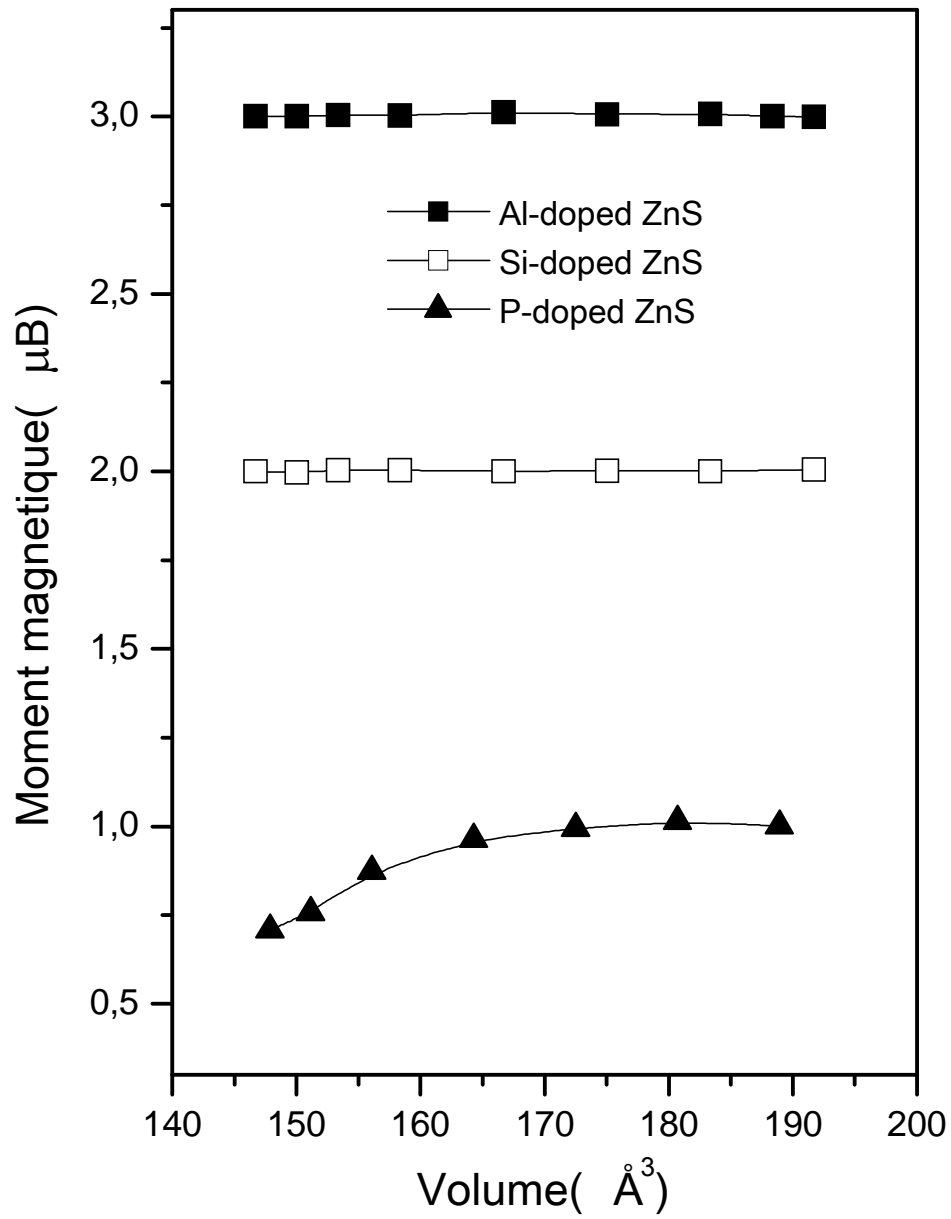


Figure IV.13: Variation du moment magnétique total en fonction du volume.

d). Energie de formation des défauts:

Afin de déterminer la solubilité du dopant X (Al, Si ou P) dans le ZnS hôte, l'énergie de formation des défauts est calculée en utilisant le formalisme adopté par Wei et Zhang donné par [13]:

$$E_{Form} = E_{tot}(Zn_{16}S_{15}X) - E_{tot}(Zn_{16}S_{16}) + \mu_S - \mu_X \quad (IV.1)$$

Où

- $E_{tot}(Zn_{16}S_{15}X)$ est l'énergie totale de la supercellule contenant le défaut X et $E_{tot}(Zn_{16}S_{16})$ est l'énergie totale de la supercellule hôte.
- μ_S et μ_X sont les potentiels chimiques des atomes S de l'hôte et le dopant X respectivement.

Dans des conditions de croissance à l'équilibre, le ZnS doit satisfaire à l'équation suivante :

$$\mu_{Zn} + \mu_S = \Delta H_f(ZnS) \quad (IV.2)$$

Où μ_{Zn} est le potentiel chimique du Zn hôte et $\Delta H_f(ZnS)$ est l'enthalpie de formation du ZnS.

Afin d'éviter :

- Précipitation de Zn, S et du dopant X, le potentiel chimique correspondant doit être délimité par :

$$\mu_{Zn} \leq 0, \quad \mu_S \leq 0, \quad \mu_X \leq 0 \quad (IV.3)$$

- La formation de phases secondaires telles que $ZnAl_3$, $ZnSi_3$ et ZnP_2 , le potentiel chimique doit satisfaire :

$$\begin{cases} \mu_{Zn} + 3\mu_{Al} \leq \Delta H_f(ZnAl_3) \\ \mu_{Zn} + 3\mu_{Si} \leq \Delta H_f(ZnSi_3) \\ \mu_{Zn} + 2\mu_P \leq \Delta H_f(ZnP_2) \end{cases} \quad (IV.4)$$

Afin d'obtenir des valeurs fiables des enthalpies de formation ΔH_f , nous avons appliqué l'approche utilisée par Stevanović et al. [14] nommée FERE (pour Fitted Elemental-phase Reference Energies). Les énergies FERE sont exprimées sous forme de décalages énergétiques $\delta\mu^{FERE}$ par rapport aux énergies élémentaires totales calculées par l'approximation GGA:

$$\Delta H_f^{FERE}(A_n B_m) = \Delta H_f^{GGA}(A_n B_m) - n\delta\mu_A^{FERE} - m\delta\mu_B^{FERE} \quad (IV.5)$$

Les valeurs de $\delta\mu^{FERE}$ utilisées dans ce travail sont tirées de la référence [14]

Les enthalpies ΔH_f ont été calculés à base de l'énergie totale à l'équilibre de ZnS cubique (Groupe d'espace $F4\bar{3}m$), ZnAl₃ cubique ($Pm\bar{3}m$), ZnSi₃ cubique ($Pm\bar{3}m$), ZnP₂ tétragonale ($P4_32_12$), Zn cubique ($F4\bar{3}m$), S monoclinique ($P2/c$), Al cubique ($Fm\bar{3}m$), Si cubique ($Fd\bar{3}m$) et P monoclinique ($P2/c$). Les enthalpies de formation calculées sont résumés dans le tableau IV.3, elles concordent parfaitement avec les données théoriques et expérimentales trouvées dans la littérature [14, 15].

Composés	ΔH_f (eV/atome)			
	binaires	Nos calculs	Autres calculs	Exp.
ZnS	-1.09	-1.09 ^a	-1.07 ^{b,c}	
ZnAl ₃	-0.63			
ZnSi ₃	0.01			
ZnP ₂	-0.17	-0.23 ^a	-0.21 ^c	
Composés ternaires	$E_{\text{formation}}$ (eV/atome)			
		Riche en Zn	Riche en S	
Zn(S, Al)	2.52	3.99		
Zn(S, Si)	1.44	2.91		
Zn(S, P)	0.31	1.41		

^a[14], ^b[15], ^c[16]

Tableau IV.3: Valeurs calculées des enthalpies et des énergies de formation.

L'énergie de formation des défauts est liée aux conditions de croissance des matériaux. Elle peut varier de X-pauvres à X-riches, où X peut être soit Zn soit S. La figure IV.14 montre les énergies de formation des défauts calculées en fonction du potentiel chimique de Zn. Les valeurs calculées dans la condition riche en Zn (riche en S) sont de 2,52, 1,44, 0,31 eV (3,99, 2,91, 1,41 eV) pour le ZnS dopé Al, Si et P respectivement. Les valeurs trouvées dans le cas riche en Zn sont inférieures à celles de la condition riche en S. Elles augmentent avec l'augmentation du nombre d'électrons de valence du dopant par rapport à celui de l'atome hôte S. Comme les valeurs trouvées de l'énergie de formation sont faibles, le dopant peut être facilement incorporé dans la supercellule ZnS. Par conséquent, le ZnS dopé Al, Si et P peuvent être réalisés expérimentalement dans des conditions riches en Zn.

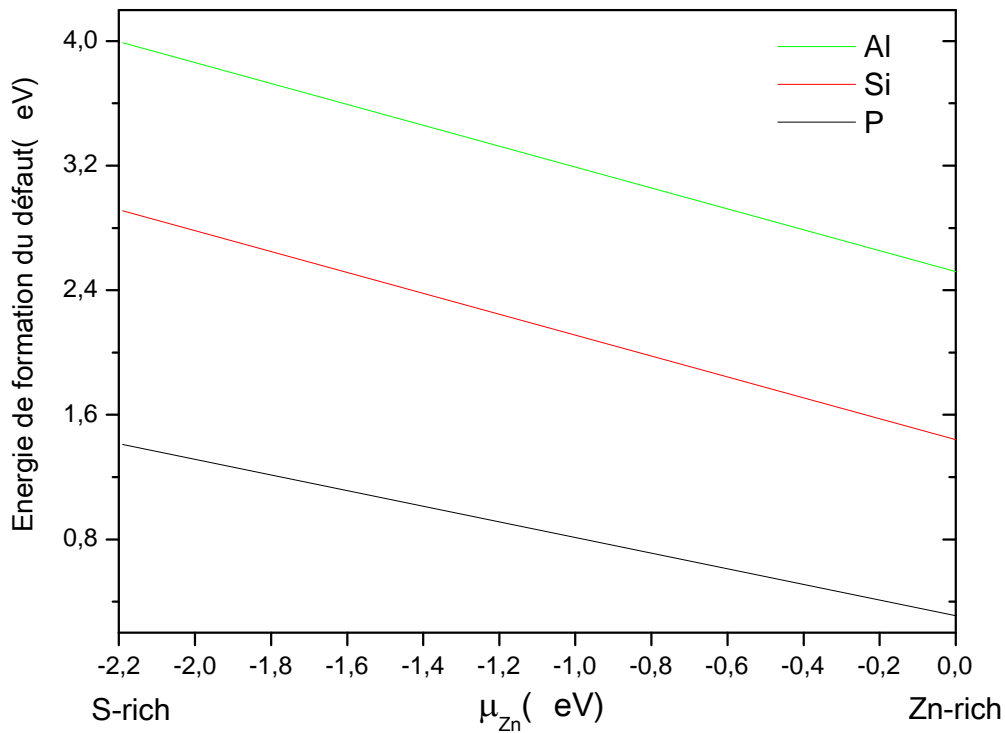


Figure IV.14: Energies de formation des défauts calculées en fonction du potentiel chimique de Zn.

IV.2.2. Matériaux Cd (S, X), X = Al, Cl :**a). Propriétés structurales :**

L'étape fondamentale pour la suite des calculs est l'optimisation structurale, c'est-à-dire la détermination des paramètres d'équilibre des composés binaires dopés; à savoir le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B'). Pour cela, nous avons effectué un calcul autocohérent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre de réseau du matériau CdS dopé Al et Cl. Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [4]. Les optimisations des énergies totales en fonction des volumes de ces deux matériaux sont illustrées dans la figure IV.15.

On remarque que la phase ferromagnétique est la phase la plus stable pour le matériau CdS dopé Al avec une différence d'énergie entre les deux phases égale à 12.4 meV. Dans le cas du matériau CdS dopé Cl, les phases FM et NM sont confondues. Le calcul polarisé en spin qui a donné un moment magnétique nul (le détail sera donné dans la suite du chapitre), ce qui nous laisse déduire que ce matériau est non magnétique.

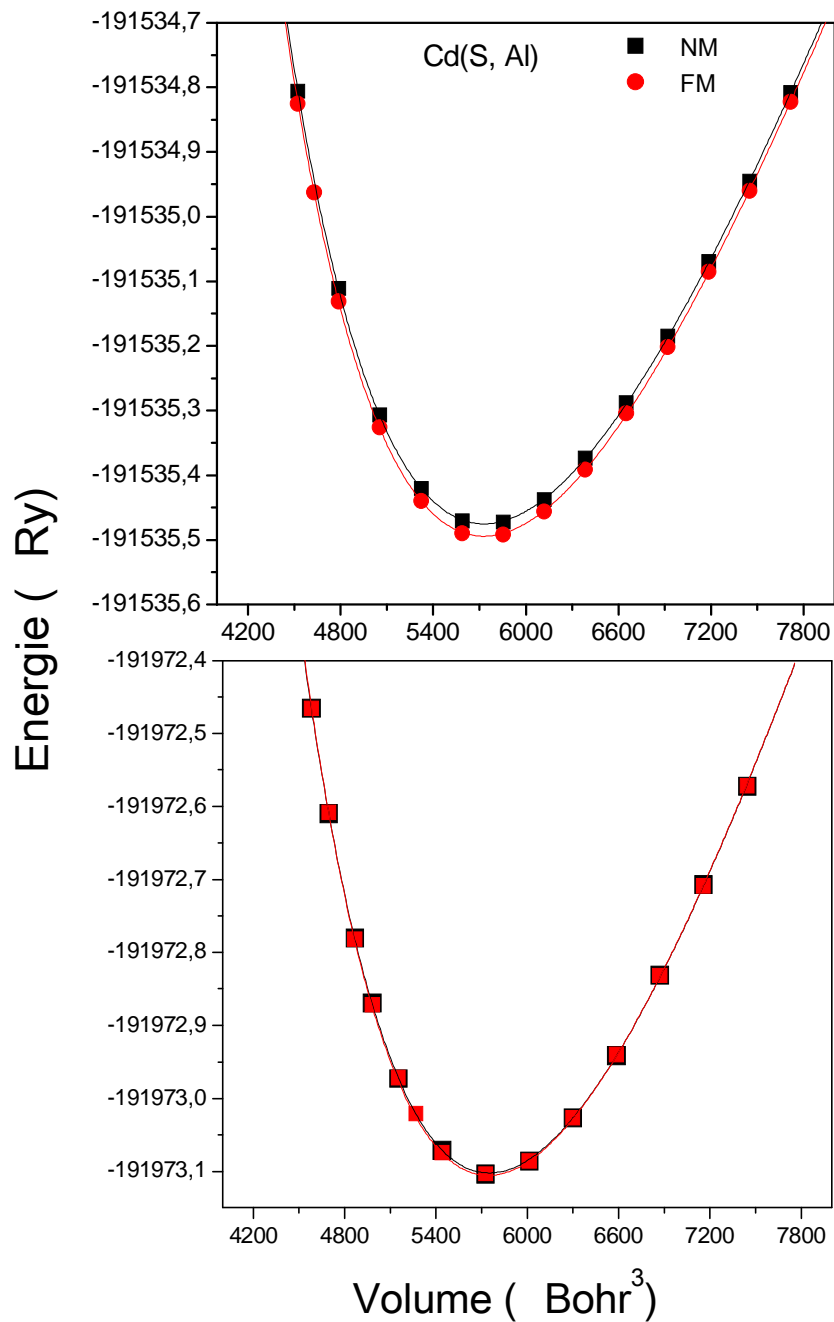


Figure IV.15: Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille du matériau Cd dopé Al et Cl.

Les valeurs du paramètre de maille, du module de compression et de sa première dérivée sont regroupées dans le tableau IV.4.

Matériau	a (Å)	B (GPa)	B'
Cd ₁₆ S ₁₆	5,96	54,8973	4,3622
	5,83 ^d	64,3 ^p	
	5,833 ^e		
Cd ₁₆ S ₁₅ Al	5,964	48,6513	4,6997
Cd ₁₆ S ₁₅ Cl	5,969	51,7743	4,5309

^d: [16, 17], ^e: [18], ^p: [19].

Tableau IV.4 : Paramètres structuraux des matériaux CdS pur et CdS dopé Al et Cl

b). Propriétés électroniques :

Les structures de bandes polarisées en spin du composé CdS dopé Al et Cl sont représentées par la figure IV.16 le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin. A l'examen de la structure de bandes on remarque que le dopant crée des bandes d'impuretés dans la bande interdite du CdS hôte. Pour un dopage à l'Aluminium, les bandes d'impuretés apparaissent au niveau de Fermi des spins majoritaires induisant un caractère métallique. En revanche, pour les spins minoritaires le niveau de Fermi est situé dans le gap impliquant un caractère semi-conducteur. Ce composé est donc demi-métallique et sa polarisation en spin est de 100 %. Dans le cas du composé CdS dopé Cl les bandes d'impuretés croisent le niveau de Fermi dans les deux directions de spin, induisant ainsi un caractère métallique de ce composé

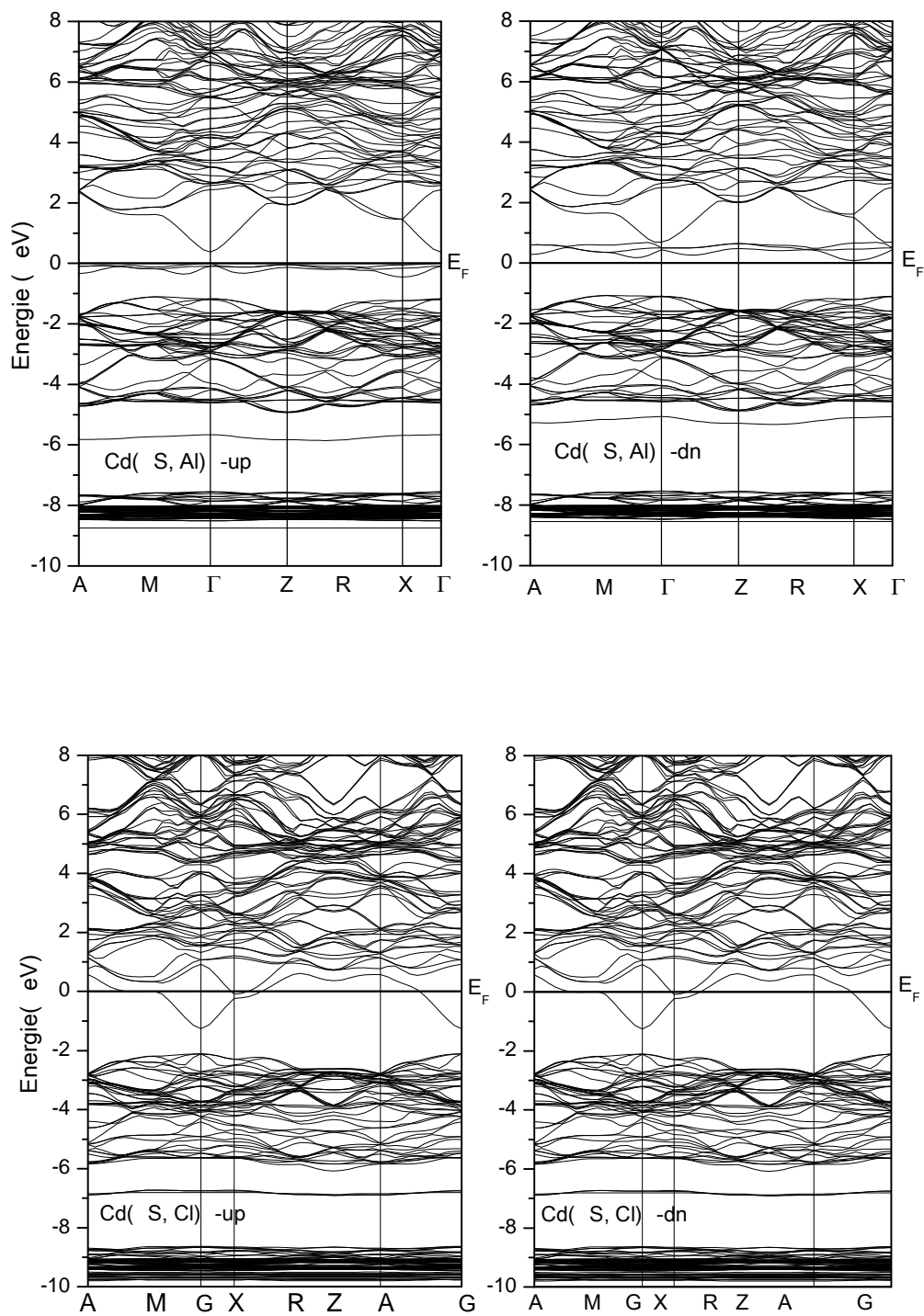


Figure IV.16: Structures de bandes polarisés en spin des matériaux $Cd(S, X)$, $X= Al$ et Cl .

Les densités d'états totale et partielle du matériau CdS dopé Al et Cl sont illustrées dans la figure IV.17. Nous avons une forte contribution des états d de l'atome Cd en bas de la bande de valence entre -9 et -7 eV avec une faible contribution des états p de l'atome S. Les états p de S sont dominants entre -6 et -1 eV. Le dopant Al modifie significativement le DOS près de E_F induisant ainsi une asymétrie du DOS entre les spins majoritaires et minoritaires. La bande d'impureté des spins up au niveau de Fermi est partiellement remplie alors que celle des spins down est entièrement vide. Ces bandes sont faites exclusivement d'orbitale 3p du dopant. Le bas de la bande de conduction, entre 2 et 5 eV, est fait d'un mélange des états p de S, p de Cl et s de Cd .

Dans le cas du matériau CdS dopé Cl on assiste à un décalage des bandes vers les basses énergies, on note une forte contribution des états d de l'atome Cd en bas de la bande de valence entre -10 et -8 eV avec une faible contribution des états p des atomes S et Cl. Les états p de S sont dominants entre -6 et 2 eV. Il y a existence des états traversent le niveau de Fermi, ce qui confirme la métallicité de ce matériau.

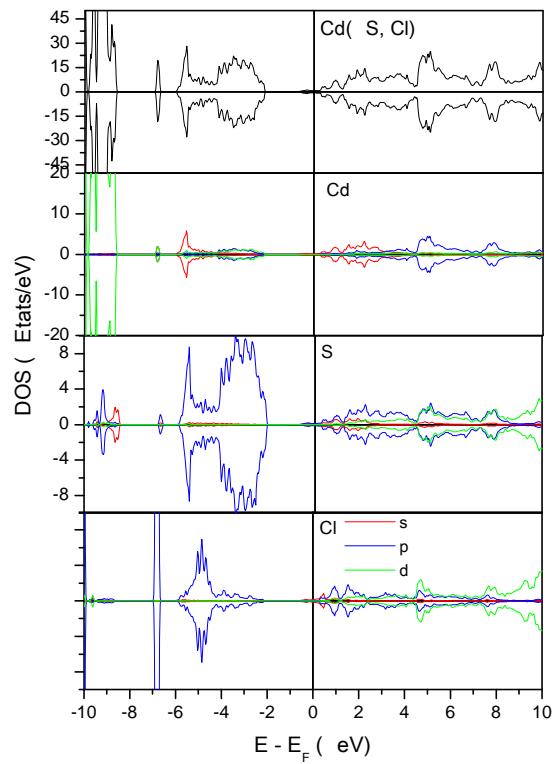
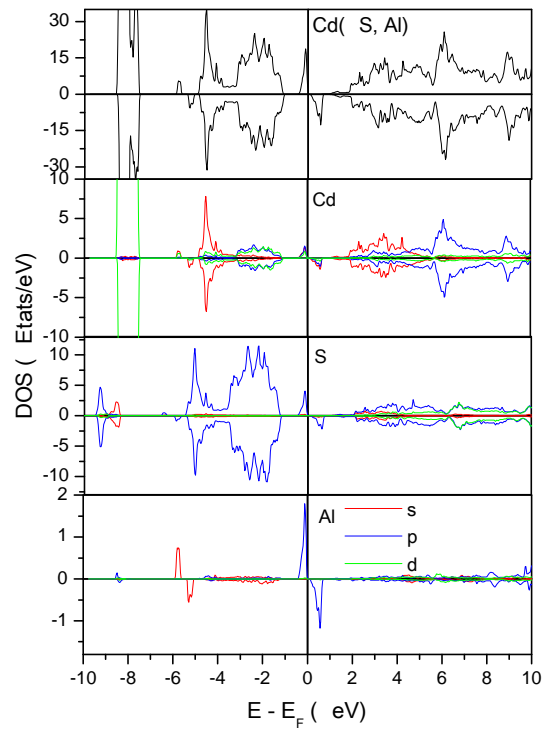


Figure IV.17: Densités d'états totale partielle du matériau CdS dopé Al et Cl.

c). Propriétés magnétiques :

Puisque les bandes induites dans le gap du matériau hôte sont faites exclusivement d'orbitale 3p du dopant, nous présentons sur la figure IV.18 la densité d'états des orbitales 3p du dopant Al en décomposition p_x , p_y et p_z suivant les coordonnées cartésiennes. Les orbitales $3p_x$, $3p_y$ et $3p_z$ des spins up au niveau de Fermi sont remplies alors que celles des spins down sont entièrement vides. La configuration électronique est donc de type $3s^23p^3$ correspondant à un moment magnétique total de $3.0 \mu_B$. Le magnétisme est lié au dopage par les trous, il est déterminé par le nombre de trous du dopant dans la supercellule.

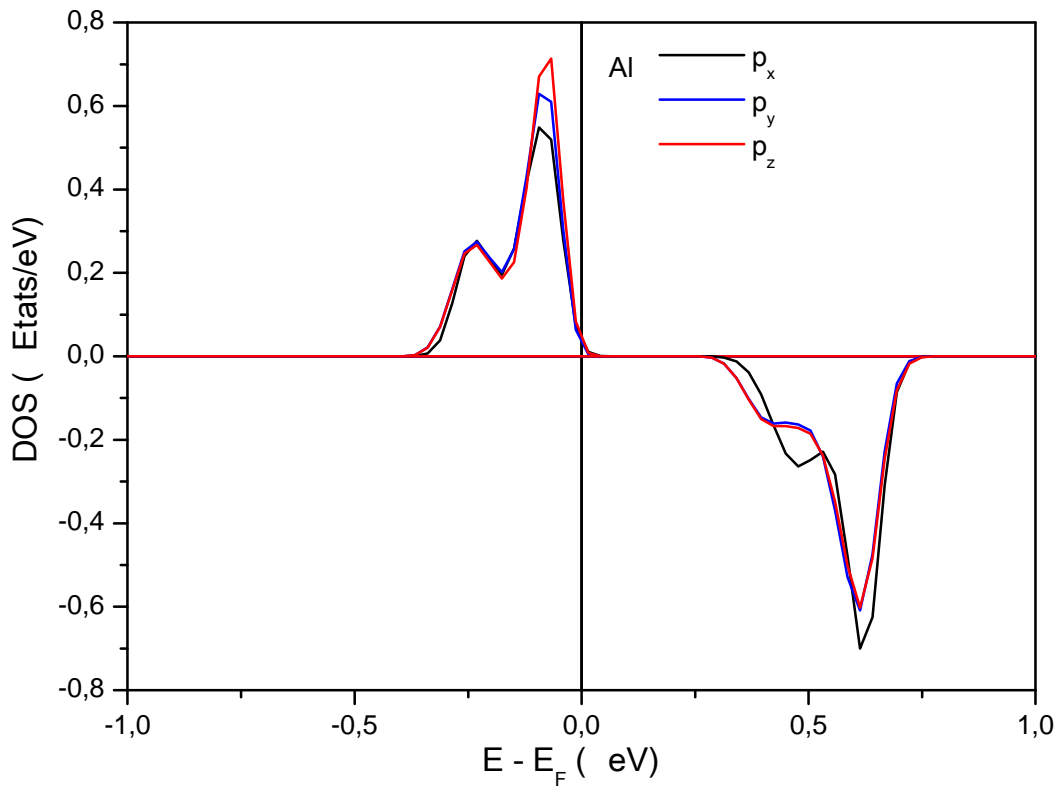


Figure IV.18: Densité d'états partielle des orbitales 3p de Al en décomposition p_x , p_y et p_z .

IV.3. Propriétés des matériaux III-V dopés:***IV.3.1. Matériaux Al (N, X) et Ga (N, X), X = Be, O :******a). Propriétés structurales :***

Nous déterminons en premier lieu les propriétés structurales en optimisant la supercellule III-V dopés dans les phases non magnétique et ferromagnétique. Les figures IV.19 et 20 représentent l'énergie totale en fonction du volume des matériaux AlN et GaN dopés Be et O respectivement. La phase la plus stable dans le cas du dopage par le Béryllium est la phase ferromagnétique avec une différence d'énergie entre les phase NM et FM égale à 30 et 25 meV pour AlN et GaN respectivement. Par contre, dans le cas du dopage par l'oxygène, on assiste à un chevauchement des courbes, la phase la plus stable a été déterminée par un calcul polarisé en spin et qui a donné un moment magnétique nul pour les deux matériaux. Ce qui nous laisse dire que le matériau est non magnétique et la phase NM est la plus stable.

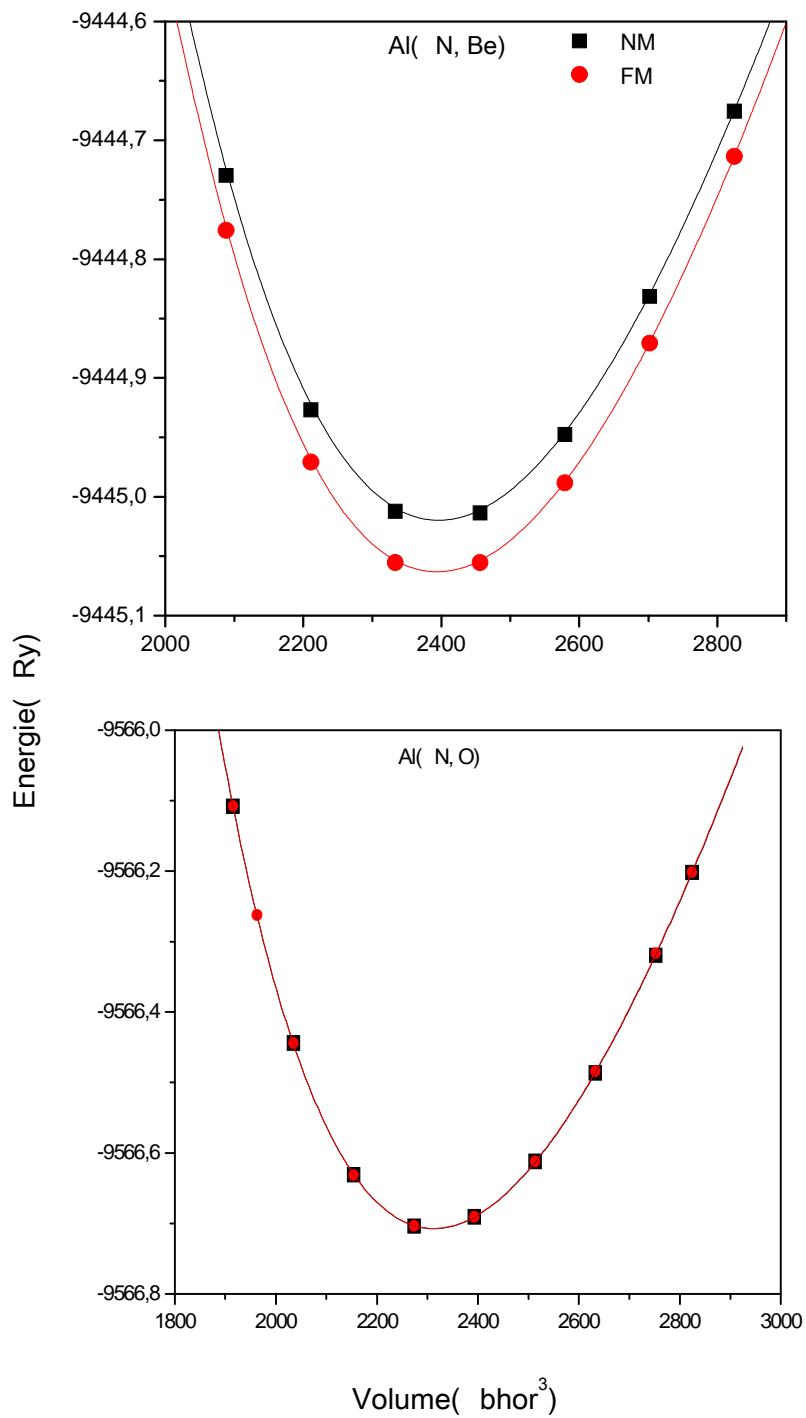


Figure IV.19: Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille des matériaux AlN dopés Be et O.

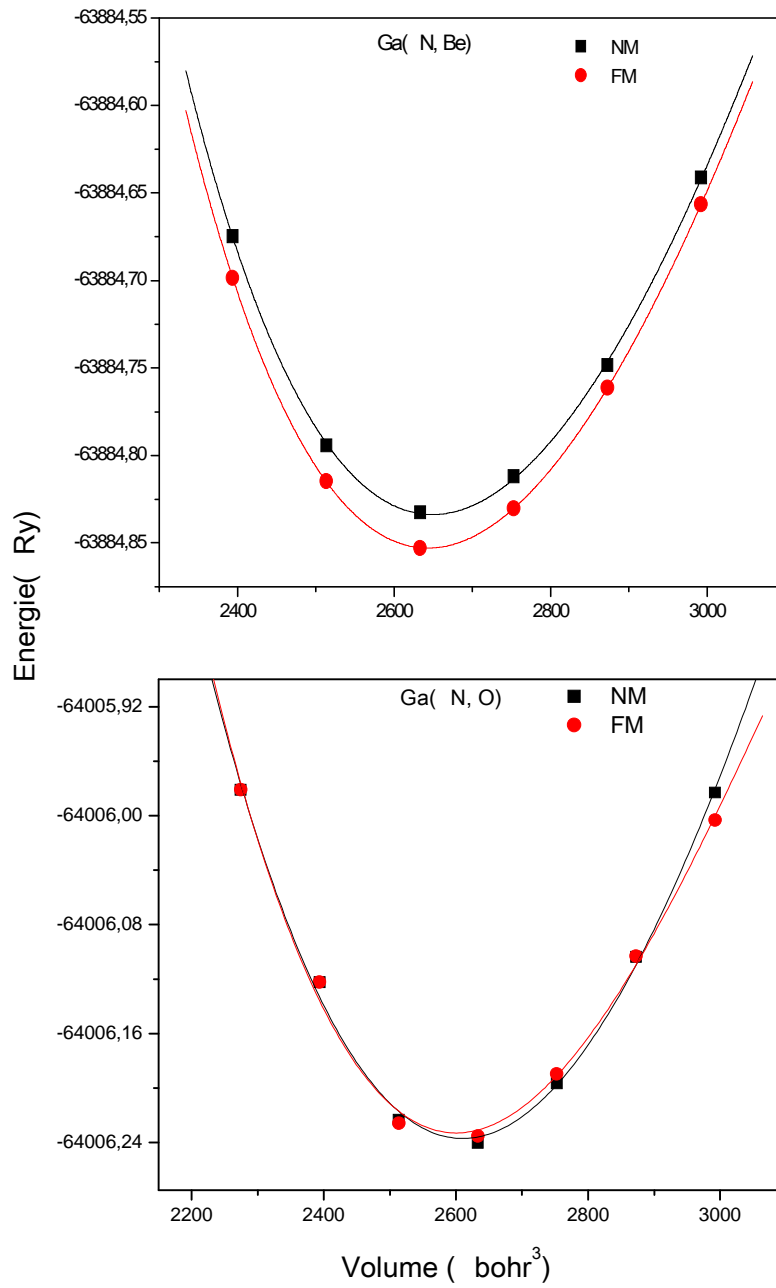


Figure IV.20: Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille des matériaux GaN dopés Be et O.

Les paramètres structuraux à l'équilibre sont obtenus en ajustant les courbes de l'énergie totale obtenues à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [4]. Les valeurs du paramètre de maille, du module de compression et de sa première dérivée sont regroupées dans le tableau IV.5. Les valeurs des paramètres de mailles des AlN et GaN purs sont en bon accord avec celles mesurées expérimentalement et celles calculées théoriquement.

Matériau	a (Å)	B (GPa)	B'
Al ₁₆ N ₁₆	4.406 4.37 ^s	190.97 202 ^k	3.97
Al (N, Be)	4.459	173.1223	3.9109
Al (N, O)	4.408	183.3614	4.2005
Ga ₁₆ N ₁₆	4.567 4.5 ⁱ	175.79 185 ^d	4.86
Ga (N, Be)	4.609	158.3369	4.8277
Ga (N, O)	4.590	154.1673	4.7437

^d [20, 21, 22], ⁱ [22, 23, 24], ^k [25, 26], ^s [25]

Tableau IV.5: Paramètres structuraux des matériaux AlN et GaN purs et dopés Be et O.

b). Propriétés électroniques :

Les figures IV.21 et IV.22 représentent les structures de bandes des spins majoritaires et minoritaires le long des directions de plus haute symétrie dans la zone de Brillouin pour les matériaux AlN et GaN dopés au Béryllium et à l'oxygène.

On remarque que dans le cas du dopage au Béryllium les matériaux sont demi-métalliques, les niveaux de Fermi étant dans les gaps de bandes des spins minoritaires. Les valeurs des gaps calculées par l'approximation GGA ont été trouvées respectivement égales à 1.729 et 1.156 eV pour AlN et GaN dopés Be. Les caractères métalliques sont clairement visibles dans le cas du dopage à l'Oxygène.

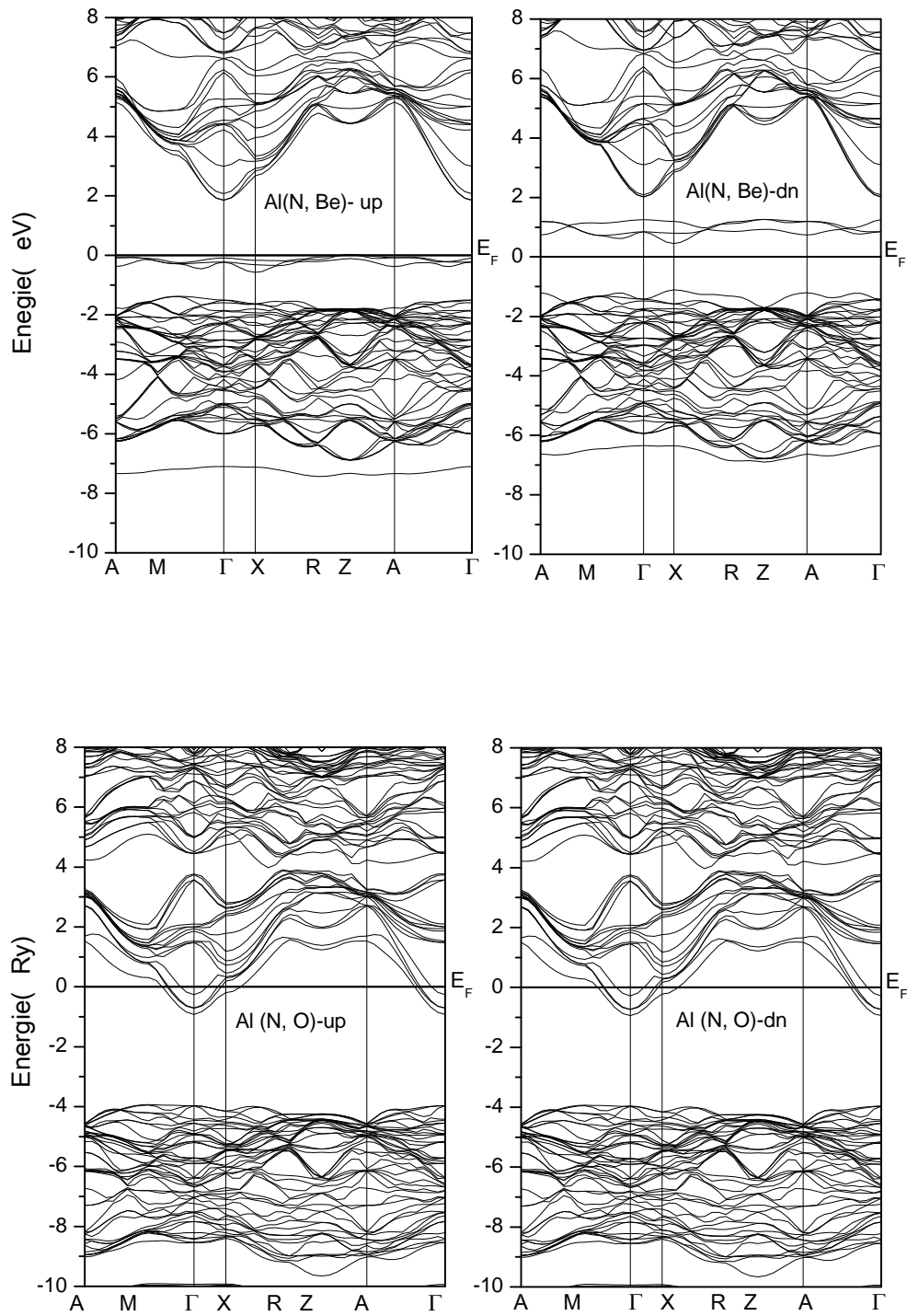


Figure IV.21: Structures de bandes polarisées en spin du matériau AlN dopé Be et O.

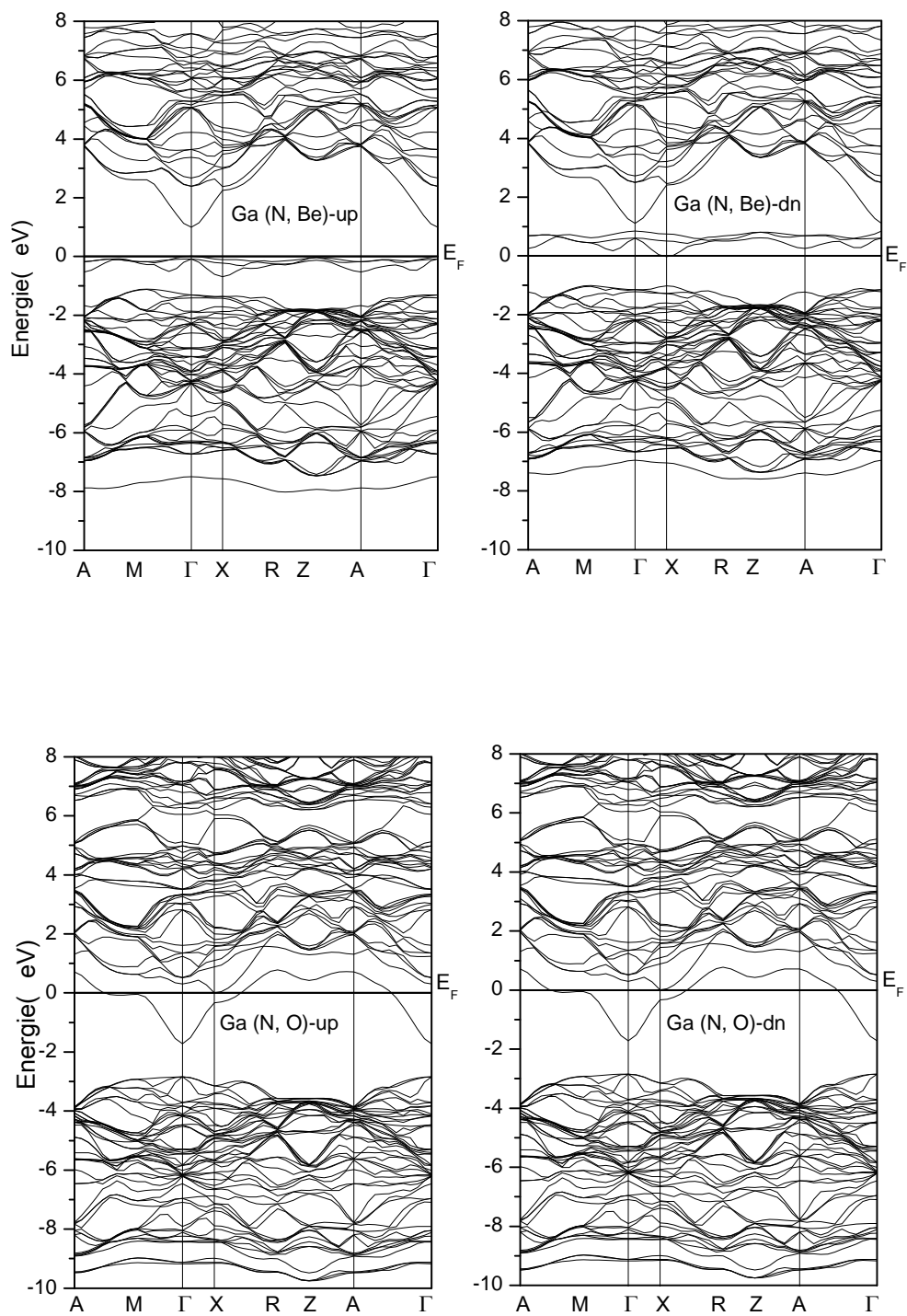


Figure IV.22: Structures de bandes polarisées en spin du matériau GaN dopé Be et O.

En comparant la densité d'états totale des supercellules GaN pur et dopé au Béryllium, on constate que le dopage provoque un décalage des bandes vers les basses énergies, et crée deux pics asymétriques au niveau de Fermi (voir la figure IV.23).

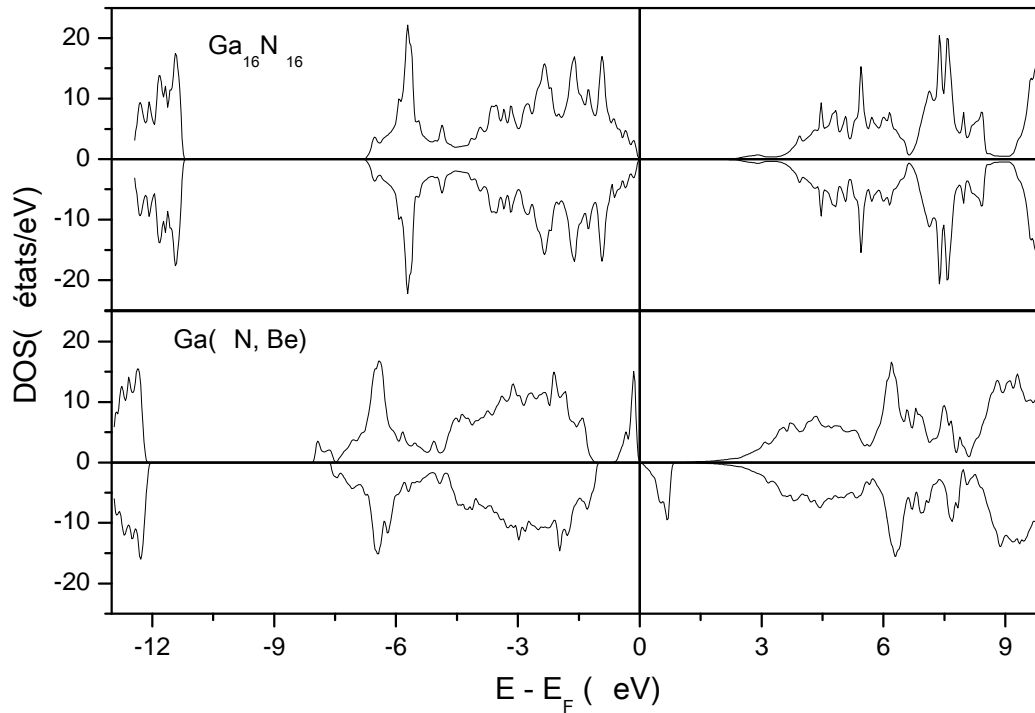


Figure IV.25: DOS totale des matériaux GaN pur et GaN dopé Be.

Les densités d'états totales et partielles des composés AlN et GaN dopés Be et O, étudiées en phase zinc blende, sont illustrées dans les figures IV.24 et IV.25. Les deux directions de spins présentent une symétrie de la structure de bandes à l'exception de la région autour de E_F (-1 et 1 eV. A -1 eV) où on note une hybridation des états p de Be et p de N. Donc c'est l'introduction du dopant et l'interaction d'échange p-p qui en résulte qui modifie la structure de bandes des matériaux hôtes. Les états s de l'atome N sont positionnés à environ -12 eV en dessous du niveau de Fermi. A -6 eV la contribution est faite d'un mélange des états s de Al (Ga) et p de Be. Entre -4.5 et -1 eV la contribution est principalement due aux états p de N. Dans le cas du dopage à l'oxygène on assiste à un décalage des bandes vers les basses énergies induisant des états au niveau de Fermi et rendant ainsi le matériau métallique.

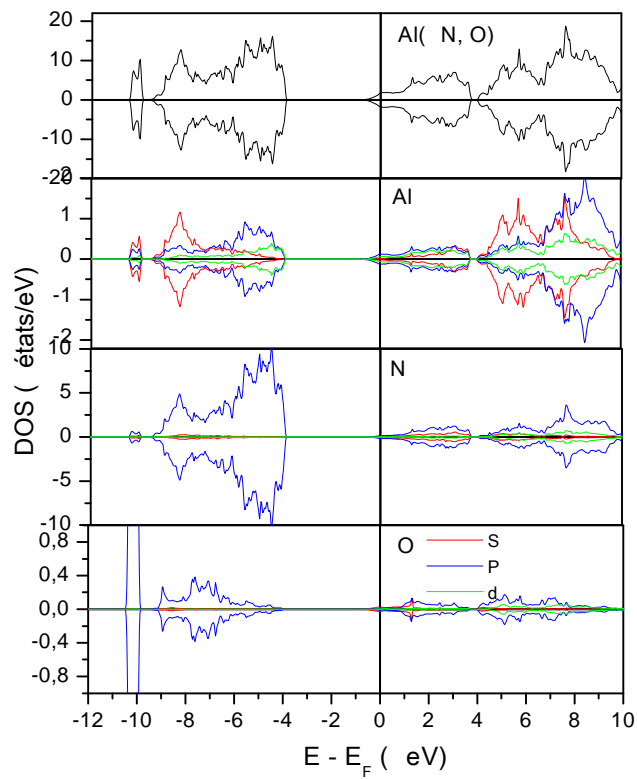
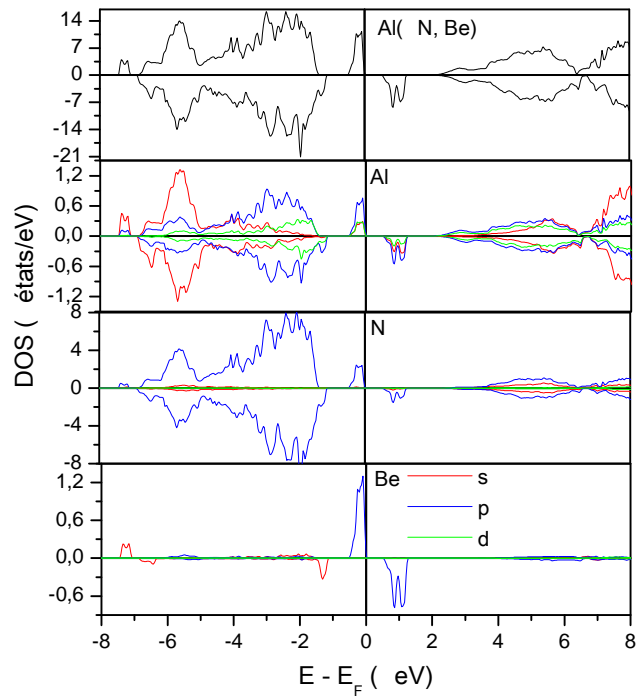


Figure IV.24: Densité d'états totale et partielle du matériau AlN dopé Be et O.

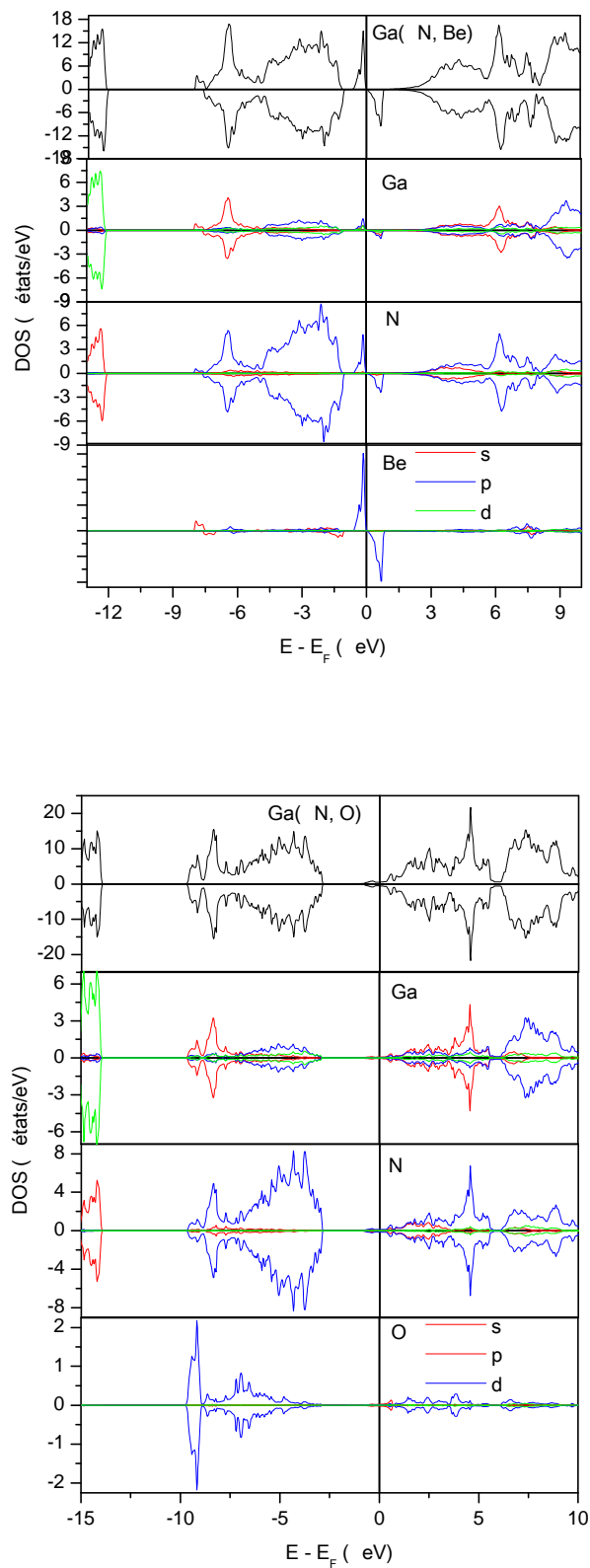


Figure IV.25: Densité d'états totale et partielle du matériau GaN dopé Be et O.

c). Propriétés magnétiques :

Le DOS asymétrique dans les matériaux Ga(N, Be) et Al(N, Be) est représenté par les bandes d'impuretés créées autour du niveau de Fermi par le dopant (Be) non magnétique et moins électronégatif que l'atome hôte substitué (N). Ce dopant influe aussi sur la valeur du moment magnétique, c-à-d, le matériau AlN (GaN) est un matériau non magnétique et devient un semi-conducteur dilué par dopage au Be avec un moment magnétique égal à $3\mu_B$. Ce moment est relié directement à l'orbitales p de Be décomposé suivant les coordonnées cartésiennes p_x , p_y et p_z et représenté par la figure IV.26 dans le cas de AlN. On montre que ces orbitales sont vides pour les de spins minoritaires qui correspond à la configuration électronique s^2p^3 et un moment magnétique total égal à $3\mu_B$.

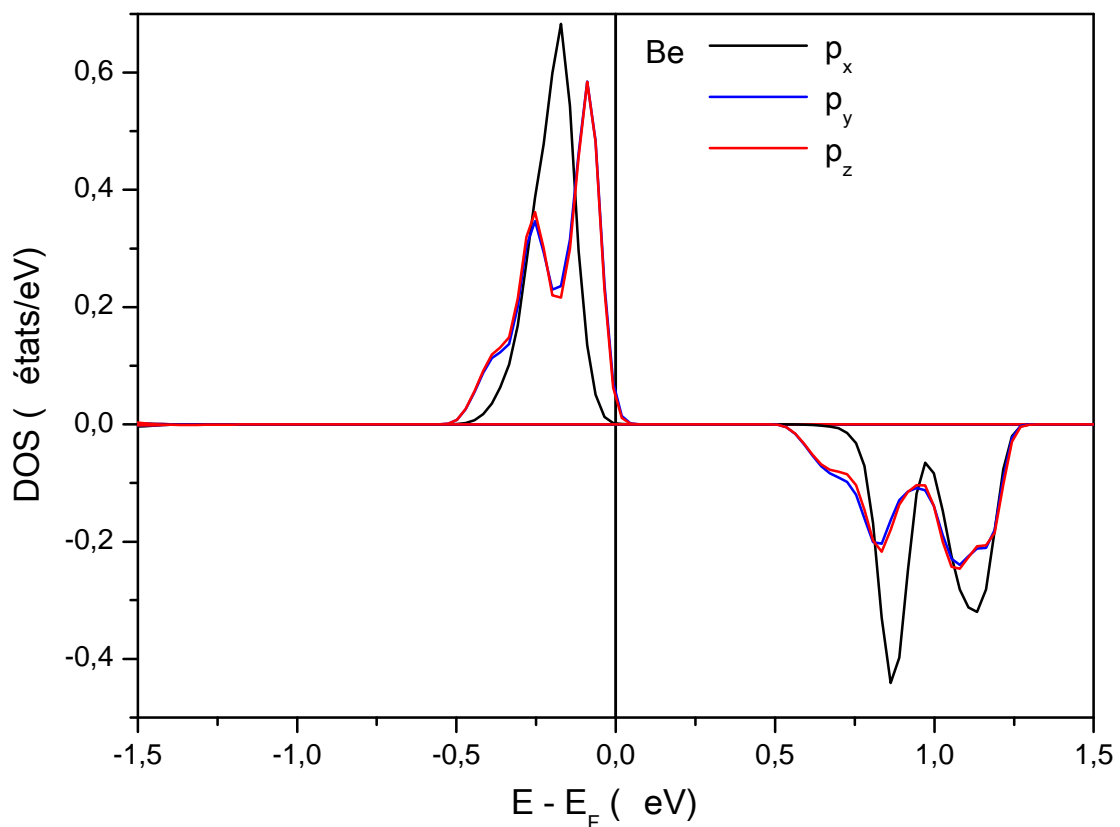


Figure IV.26: Densité d'états partielle des orbitales 3p de Be en décomposition p_x , p_y et p_z .

Références:

- [1] P. Blaha, S. Karlheinz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, A-1060 Vienna, Austria (2017).
- [2] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)
- [3] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 22640 (2009).
- [4] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 244 (1944).
- [5] F. Kurnia and J. N. Hart, *Chem. Phys. Chem.* 16 2397 (2015)
- [6] J. A. Camargo-Martinez and R. Baquero, *Phys. Rev. B* 86 195106 (2012)
- [7] S. M Sze and K. Ng. Kwok, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, Hoboken, New Jersey (2007)
- [8] P. D'Amico, A. Calzolari, A. Ruini, and A. Catellani, *Sci. Rep.* 7, 16805 (2017).
- [9] P. Carrier and S-H Wei, *J. Appl. Phys.* 97 033707 (2005).
- [10] T. Lei, T. D. Moustakas, R. J. Graham, Y. He, S.J. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* 71 4933 (1992).
- [11] X. Peng and R. Ahuja, *Appl. Phys. Lett.* 94 102504 (2009)
- [12] R. Long and N. J. English, *Phys. Rev. B* 80 115212 (2009)
- [13] S. H. Wei and S. B. Zhang *Phys. Rev. B* 66 155211 (2002)
- [14] V. Stevanović, S. Lany, X. Zhang and A. Zunger *Phys. Rev B* 85 115104 (2012).
- [15] D. D. Wagman, W. H. E. Vans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney and R. L. Nuttall, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 11, Supplement (1982)
- [16] O. Kubaschewski, C. B. Alcock, and P. I. Spencer, *Materials Thermochemistry*, 6th ed. (Pergamon, Oxford (1983).

-
- [17] P. O. Bedolla, C. Gruber, P. Mohn and J. Redinger, *J. Phys condens. Matter* 24, 476002, Vienna, Austria. (2012)
- [18] S. Natalia, A.A. Kozhevnikova, F. Rempel, A. Hergert Magerl, *Thin Solid Films* **517** 2586 (2009).
- [19] O. Madelung, *Landolt Borenstein: Numerical Data and Functional Relation- ships in Science and Technology*, vol. 7b, Springer, Berlin (1982).
- [20] M. B. Kanoun, thèse de doctorat, First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under pressure effect and magnetism in AlN: Mn and GaN: Mn systems, Tlemcen, Algérie (2004).
- [21] K. Miwa and A. Fukumoto, *Phys. Rev. B* 48, 7897 (1993).
- [22] S. K. Pugh, D. J. Dugdale, S. Brand, and R. A. Abram, *Semiconductor science and technology*. Janvol.14, n° 1, 31. , (1999),
- [23] A. Beloufa, Z. Bensaad, B. A. Soudini, N. Sekkal, A. Bensaad, H. Abid, *Int. J. Nanoelectronics and Materials* 2 No.1, 11 (2009).
- [24] U. S. Sharma, P. S. Bisht and U. P. Verma. *J. Phys.: Condens. Matter* 21 025501 (2009)
- [25] A. Trampert, O. Brandt and K.H. ploog, in *Crystal Structure of Group III Nitrides*, edited by J. I. Pankove and T. D. Moustakas, *Semiconductors and Semimetals Vol. 50*, vol.14, n° 1, 23, Academic, San Diego (1998).
- [26] C. Stampfl and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 59, 5521 (1999).

CONCLUSION GENERALE

Nous avons entrepris un calcul de premier principe en utilisant la méthode tous électrons à base d'ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le but d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés binaires III-V et II-VI dopés respectivement par des atomes non magnétiques de la première et la deuxième rangée du tableau périodique.

Afin de comprendre les effets de l'incorporation des dopants dans les supercellules des matériaux hôtes, une étude a été consacrée aux propriétés structurales et électroniques des matériaux binaires ZnS, CdS, GaN et AlN. L'optimisation structurale des composés AlN et GaN a été effectuée dans les deux phases cristallines Zinc blende et Wurtzite et les composés ZnS et CdS dans la seule phase Zinc blende. L'AlN présente un gap indirect dans la direction Γ -X, pour les matériaux GaN, ZnS et CdS il est direct en Γ . Les valeurs des gaps calculés par la GGA sont sous estimés par rapport aux valeurs mesurées expérimentalement. En utilisant l'approximation GGA+mBJ les valeurs du gap ont nettement été améliorées.

Les composés binaires II-VI et III-V ont été dopés respectivement par des éléments de la deuxième rangée (Al, Si, P et Cl) et de la première rangée (Be et O) du tableau périodique. Le dopage a été introduit en utilisant des supercellules à structure zinc-blende $1 \times 2 \times 2$ contenant 32 atomes et en substituant l'atome hôtes S par un dopant X, ce qui correspond à une concentration de dopage de 6.25%. Ces composés dopés ont été optimisés dans les phases ferromagnétique (FM) et nonmagnétique (NM). Le calcul des propriétés électroniques (densité d'états et structures de bandes) montre que les composés dont l'électronégativité du dopant est inférieur à celle de l'atome hôte substitué sont demi-métalliques et leur polarisation en spin est de 100 %, dans le cas contraire le caractère est métallique pour les deux directions de spin. Les états p des atomes dopants contribuent considérablement autour du niveau de Fermi E_F et réduisent la valeur du gap des composés purs et par conséquent augmentent l'absorption de la lumière visible dans ces matériaux.

L'orbitales p du dopant, décomposée suivant les coordonnées p_x , p_y et p_z , donne des configurations électroniques s^2p^3 pour les matériaux Zn(S, Al), Cd(S, Al), Al(N, Be) et Ga(N, Be), s^2p^4 pour Zn(S, Si) et s^2p^5 pour Zn(S, P), qui correspondent respectivement à des moments magnétiques totaux de 3.0, 2.0 et 1.0 μ_B . Cette valeur du moment magnétique totale est déterminée par le nombre de trous du dopant. Dans le cas où le dopant est moins

électronégatif que l'atome hôte substitué, le calcul du moment magnétique total donne des valeurs entières caractérisant le caractère demi-métallique des composés étudiés. Ces valeurs représentent la différence entre le numéro atomique du dopant et l'atome hôte substitué. Tous les moments magnétiques sont orientés dans la même direction, indiquant un couplage ferromagnétique entre le dopant et les atomes hôtes voisins.

Afin de savoir si le dopant peut facilement être incorporé dans le réseau hôte du matériau pur, un calcul de l'énergie de formation de défauts est utilisé comme indicateur de la faisabilité du processus de dopage. Les calculs montrent que le ZnS dopé Al, Si et P pourrait être réalisé expérimentalement dans des conditions de croissance riches en Zn. Donc Al, Si et P pourraient être des dopants non magnétiques prometteurs pour la fabrication de semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) à base de ZnS.