



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la

Recherche Scientifique

Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie Electrique

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : ELECTRONIQUE

Par

Mme. ABBAD AMAL

**ETUDE ET CARACTÉRISATION DES
COMPOSÉS BINAIRES, TERNAIRES ET
QUATERNAIRES À BASE DE ZINC ET DE
GALLIUM**

Soutenue le: / / 2014

Devant le jury composé de :

Mr. B.Yagoubi	Président	Professeur	Université de Mostaganem
Mr. B.Bouhafs	Examineur	Professeur	Université de Sidi-Bel Abbas
Mr. B.Abbar	Examineur	Professeur	Université de Sidi-Bel Abbas
Mr. H.A.Bentounes	Encadreur	M.C.A	Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2014/2015

Remerciements



« La valeur d'un homme tient dans sa capacité à donner et non dans sa capacité à recevoir »
Albert Einstein

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Signaux et Systèmes de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.

Mes vifs et chaleureux remerciements vont à mon directeur de thèse Mr Bentounes Hadj Adda pour la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ma thèse ce qui m'a permis d'acquérir une certaine autonomie, ainsi que pour sa disponibilité et le suivi constant de ce travail. Les compétences, le dévouement et l'amitié qu'il m'a témoignés durant ces quatre dernières années font que je garderai un très bon souvenir de la réalisation de ce travail. Je lui exprime toute ma gratitude et mon estime.

Je remercie très particulièrement, Monsieur Bentata Samir, doyen de la faculté des sciences et technologie pour son noble attitude à l'égard des opprimés. Votre intervention a largement influencé le dénouement d'une situation fort délicate pour moi. Que dieu le tout puissant vous récompensera le jour du jugement dernier, en vous accueillant dans son vaste paradis avec les prophètes, les martyrs et les vertueux

J'exprime également mes remerciements à Monsieur Yaagoubi Benabdellah, Professeur au département du génie électrique de la Faculté des Sciences de la Technologie de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, qui ma fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et de présider le jury d'examen.

Que Messieurs, Bouhaf Bachir et Abbar Boucif, Professeurs à l'Université Djillali Lyabès de Sidi Belabbes, trouvent ici toute ma reconnaissance de m'avoir honoré en acceptant d'examiner ce modeste travail.

Le meilleur est pour la fin : je remercie mon très cher époux WISSAM qui m'a soutenu durant toute cette période difficile et pleine d'expériences. Merci pour ton amour, ton appui, ton soutien, ta confiance et ta patience. Que tu trouves ici l'expression de mes sincères reconnaissances.



Dédicaces



Je dédie ce modeste travail à ;

La prunelle de mes yeux ; mes deux très chers enfants Islam et Aniss. Que Dieu vous bénisse et vous garde pour nous.

Mon très cher époux, pour son soutien durant ces quatre années de travail. Tu étais toujours là, à me booster vers l'avant et à m'épauler dans mes moments de confusion. Les mots me manquent pour vous qualifier, tout ce que j'aurais à dire ne saurait exprimer à fond tout le dévouement et l'endurance que tu as dû subir pour mener ce travail à terme.

Mes très chers parents pour l'éducation qu'ils m'ont prodiguée; avec tous les moyens et au prix de tous les sacrifices qu'ils ont consenti à mon égard, pour le sens du devoir qu'ils m'ont enseigné depuis mon enfance. Je ne saurais jamais vous remercier assez. Seul Dieu peut vous gratifier de tout ce que vous avez fait pour moi. Que Dieu le tout puissant vous accorde longue vie, bonne santé et bonheur à nos côtés et qu'il puisse me donner les moyens nécessaires pour affronter les épreuves de la vie

Toute ma famille grands et petits: pour leurs conseils, leurs encouragements, leurs gentillesse et leurs sollicitudes, recevez à travers ce travail mon profond attachement et toute ma reconnaissance.



Mes deux très chères copines ; Karima et Khadija.

Sommaire

Sommaire

Introduction Générale..... 1

Chapitre I

❖ Introduction sur les Propriétés Physiques des Semi-conducteurs à Large Bande Interdite	6
I-1. Introduction.....	7
I. 2. Notions sur les semi-conducteurs.....	8
I. 2. 1. Semi-conducteurs intrinsèques.....	8
I. 2. 2. Semi-conducteurs extrinsèques.....	9
I. 2. 2. 1. Semi-conducteurs de type P.....	9
I. 2. 2. 2. Semi-conducteurs de type n.....	10
I. 2.3 Conduction par électron ou par trou.....	10
I. 2.4 Notion de bandes d'énergies.....	10
I. 2. 5 Modification de la structure en bandes d'énergie.....	12
I. 2. 6. Gap direct et Gap indirect.....	15
I. 2.7 Réseaux directs et réseaux réciproque.....	16
I. 3 Structure cristalline et électronique.....	18
I. 3.1 La zone de Brillouin et points critiques.....	18
I.3.2 Systèmes cristallins de quelques semi-conducteurs.....	19
I. 3.3 Les semi-conducteurs II-VI.....	22
I. 3.4 Les semi-conducteurs III-V.....	22
I. 4. Propriétés électroniques des structures semi-conductrices étudiées dans ce travail.....	23
I. 4.1. L'alliage binaire GaN.....	23
I. 4.1.1. Intérêt du GaN.....	23
I.4.1.2. Propriétés physiques du GaN.....	24
I. 4.1.3. Propriétés électroniques du GaN.....	26
I. 4.2. Alliage binaire ZnS.....	29
I. 4. 2.1. Intérêt du ZnS.....	29

I. 4. 2. 2. Quelques propriétés physico-chimiques du ZnS.....	30
I. 5. Conclusion.....	31
Références bibliographiques.....	32

Chapitre II

❖ Semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI et III-V	35
II. 1. Introduction.....	36
II. 2. La Spintronique.....	36
II. 2. 1. Les fondements de la spintronique.....	37
II. 2.2. Introduction à la magnétorésistance géante GMR.....	37
II. 2. 3. Exemple d'injection et de détection de spin.....	39
II. 3. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS).....	40
II. 3. 1. Historique sur les DMS.....	41
II. 3. 2. Classification des semi-conducteurs magnétique dilués.....	42
II. 4. Les interactions magnétiques.....	43
II. 4. 1. Les interactions entre ions magnétiques.....	44
II. 4. 2 Théorie élaborée à partir du modèle de Zener.....	46
II. 4. 3. Les interactions entre ions magnétiques et porteurs délocalisés.....	48
II. 5. Les métaux de transitions.....	48
II. 6. Propriétés Optiques des semi-conducteurs.....	49
II. 6. 1. Interaction rayonnement – matière dans un milieu homogène.....	49
II. 6. 2. La fonction diélectrique complexe.....	50
II. 6. 3. Absorption optique d'un semi-conducteur.....	52
II. 7. Transitions directes et indirectes.....	52
II. 8. Absorption par les porteurs libres.....	54
II. 9. Conclusion.....	54
Références bibliographiques.....	55

Chapitre III

❖ Le cadre théorique : la méthode des ondes planes linéarisées augmentées FP-LAPW	57
III. 1. Introduction.....	58
III. 2. Equation de Schrödinger.....	59

III. 3. Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.....	61
III. 4. La méthode Hartree-Fock	62
III. 5. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT.....	63
III. 5. 1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	65
III. 5. 2. L'approche Kohn-Sham.....	66
III. 5. 3. Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation.....	68
III. 6. Techniques de résolution.....	71
III. 6. 1. Base d'ondes planes.....	72
III. 6. 2. La méthode des ondes planes (APW).....	74
III. 6. 3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	77
III. 6. 4. La méthode FP-LAPW.....	78
III. 6. 5. Construction des fonctions radiales.....	79
III. 7. Le code de calcul Wien2k.....	79
III. 8. Conclusion.....	84
Références bibliographiques.....	85

Chapitre IV

❖ Les propriétés du composé binaire ZnS et de ses composés ternaires et quaternaires 87

IV. 1. Introduction.....	88
IV. 2. Détails des calculs.....	89
IV. 3. Propriétés Structurales.....	91
IV. 4. Propriétés Electroniques.....	97
IV. 4. 1. Densité de charge.....	97
IV. 4. 2. Structure de bandes.....	104
IV. 4. 3. Densité d'états électroniques.....	110
IV. 5. Propriétés Optiques.....	119
IV. 5. 1. Fonction Diélectrique.....	119
IV. 5. 2. Coefficient d'Absorption.....	125
IV. 5. 3. Réflectivité.....	129
IV. 5. 4. Indice de Réfraction.....	131

IV. 6. Propriétés Magnétiques.....	135
IV. 7. Composés Quaternaires : ZnCrMnS, ZnFeMnS, ZnCoMnS et ZnCuMnS.....	136
IV. 7. 1. Propriétés Structurales.....	136
IV.7. 2. Propriétés Electroniques.....	139
IV. 7. 2. 1. Densité de Charge.....	139
IV. 7. 2. 2. Structure de Bandes.....	141
IV. 7. 2. 3. Densité d'Etats.....	144
IV. 7. 3. Propriétés Optiques.....	149
IV. 7. 3. 1. Fonction Diélectrique.....	149
IV. 7. 3. 2. Coefficient d'Absorption.....	153
IV. 7. 3. 3. Indice de Réfraction.....	156
IV. 8. Propriétés Magnétiques.....	159
IV. 9. Conclusion.....	160
Références bibliographiques.....	161

Chapitre V

❖ Les propriétés du composé binaire GaN et de ses ternaires et quaternaires 164

V. 1. Introduction.....	165
V. 2. Détails des calculs.....	166
V. 3. Propriétés Structurales.....	168
V. 4. Propriétés Electroniques.....	172
V. 4. 1. Densité de Charge.....	172
V. 4. 2. Structure de bandes.....	177
V. 4. 3. Densité d'états.....	181
V. 5. Propriétés Optiques.....	183
V. 5. 1. Fonction Diélectrique.....	183
V. 5. 2. Indice de Refraction.....	187
V. 5. 3. Coefficient d'Absorption.....	190
V. 6. Propriétés Magnétiques.....	193
V. 7. Composés Quaternaires GaFeMnN, GaCoMnN, GaCuMnN.....	194
V. 7. 1. Propriétés structurales.....	194
V. 7. 2. Propriétés électroniques.....	196

V. 7. 2. 1. Densité de Charge.....	196
V. 7. 2. 2. Structure de Bandes.....	198
V. 7. 2. 3. Densité d'états.....	201
V. 7. 3. Propriétés Optiques.....	203
V. 7. 3. 1. Fonction Diélectrique.....	203
V. 7. 3. 2. Coefficient d'Absorption.....	206
V. 7. 3. 3. Indice de Réfraction.....	208
V. 8. Propriétés Magnétiques.....	211
V-9 Conclusion.....	211
Références bibliographiques.....	213

<u>Conclusion Générale</u>	215
---	-----

<u>Productions Scientifiques</u>	220
---	-----

Introduction Générale

Les dernières années ont été témoin d'un immense développement dans le domaine de la physique des semi conducteurs et dans l'utilisation de ces matériaux pour des applications électroniques et optoélectroniques. Cet essor considérable de l'industrie du semi-conducteur a été possible notamment grâce à l'augmentation perpétuelle des performances du transistor MOS (brique élémentaire des circuits intégrés). La demande importante de nouveaux dispositifs, de plus en plus performants et miniaturisés, conduit au développement de nouvelles fonctionnalités de l'électronique. Ces dernières sont nombreuses, citons par exemple quelques grandes révolutions de ce nouveau millénaire: la révolution de l'information, de l'imagerie magnétique en microscope électronique à transmission, la microscopie par résonance magnétique, l'astronomie, l'environnement, l'espace...

L'amélioration continue des performances des circuits électroniques fait que, l'électronique basée sur le transport de charge (négative pour les électrons ou positive pour les trous), sur lesquels on applique des champs électriques, se confronte actuellement à des limites technologiques. On citera comme exemple la miniaturisation des composants électroniques et d'optimisation concomitante de leur structure de base. Ce concept permet d'en réduire le coût par fonction, d'en améliorer les performances (vitesse, consommation...) et d'en augmenter la fiabilité. Toutefois, lorsque l'on réduit les dimensions de ce composant, l'on est confronté à des phénomènes nouveaux, qui ne se manifestent qu'à l'échelle nanométrique. La nécessité de mesurer, de modéliser et de comprendre le comportement de la matière à l'échelle nanométrique est donc une préoccupation majeure. Toute solution alternative au transistor à effet de champ devra être capable d'afficher une telle perspective de progrès continu sur le long terme : notamment si l'on veut poursuivre la courbe des améliorations accomplies en calcul numérique. Ainsi, des efforts sont déployés pour développer de nouvelles technologies dans la conception de nouveaux matériaux qui permettraient une très grande capacité d'emmagasiner de l'information et une très grande rapidité dans sa transmission.

Seulement, la conclusion que l'on peut tirer aujourd'hui de plusieurs décennies de recherches, est qu'on n'a pas encore trouvé d'alternative à l'électron, ni à la logique CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*), qui cumule toutes les qualités requises..., ce qui ne signifie pas nécessairement qu'il n'existe aucune autre perspective.

Ainsi, devant l'ampleur du défi, certains grands axes de recherche, que la microélectronique devra aborder, reposent sur des phénomènes purement quantiques, lesquels s'expriment à l'échelle atomique, ouvrent de nouvelles perspectives dans le domaine du traitement de l'information. Ceux ci utilisent une caractéristique quantique des électrons : ces charges électriques en mouvement de rotation sur elles mêmes, possèdent un moment magnétique propre appelé *spin*, quantifié selon deux valeurs opposées $+\frac{1}{2}$ (*spin up*) et $-\frac{1}{2}$ (*spin down*).

La manipulation du *spin* de l'électron est l'une des voies récemment empruntée par la recherche, elle ouvre la voie à une nouvelle électronique dite "de *spin*" ou *spintronique*. En fait, l'électronique classique, basée sur le transport des charges (électrons -trous), se trouve enrichie par un nouveau degré de liberté qui est fourni par le *spin*. De nouveaux dispositifs sont donc susceptibles de voir le jour dans le domaine du transport et du traitement de l'information. Egaleme nt, une diminution de la consommation en énergie et une augmentation des performances peuvent être envisagées :

- Les premiers dispositifs basés sur cette technologie ont déjà vu le jour. Ils sont basés principalement sur la magnétorésistance géante (*GMR*) qui est une propriété des hétérostructures réalisées à partir des métaux ferromagnétiques ou semi-métaux, cette technologie est déjà utilisé dans les têtes de lecture des disques durs.
- Une autre application de la *spintronique* est la magnétorésistance tunnel (*TMR*), qui va permettre dans un futur proche, l'émergence de mémoires non volatiles MRAM (*Magnetic Random Acces Memory*) : nul ne s'étonne plus de la capacité phénoménale de stockage de données qu'ont nos systèmes électroniques, capacité à stocker de plus en plus d'informations, la vitesse de lecture et d'écriture sans trop consommer d'énergie et la possibilité de conserver de l'information en l'absence d'alimentation électrique du système (non volatilité). Les MRAM offrent cette perspective sur le long terme; elles s'appuient sur cette propriété, purement quantique, le fait que l'électron est porteur d'un moment magnétique le *spin*, et qu'il se comporte donc comme un petit aimant.

La deuxième étape de cette révolution de l'électronique est l'intégration de ces propriétés dans les semi-conducteurs. Pour cela, différentes approches peuvent être utilisées et seront évoquées dans ce manuscrit. L'une d'elles est l'élaboration de semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS : *Diluted Magnetic Semiconductors*), ce qui permet par exemple d'injecter dans un semi-conducteur non magnétique un courant polarisé en *spin* et de le

contrôler. Toutefois, les difficultés technologiques liées à la complexité des matériaux magnétiques risquent de différer l'adoption de cette approche, elle rencontre malheureusement une grande limitation liée à la température de Curie, inférieure à la température ambiante. Ce qui rend moins intéressant, pour le moment, leur intégration dans les hétérostructures pour l'électronique. Ces dernières années ont vu le développement de ces matériaux, ainsi que les calculs théoriques et les mécanismes régissant les propriétés magnétiques afin de découvrir quel semi-conducteur serait susceptible d'être ferromagnétique à la température ambiante, ainsi que.

L'objet du travail de cette thèse sera de mettre en évidence les propriétés physiques originales de ces hétérostructures pour en définir précisément les futures applications, génératrices de profits dans les technologies de l'information et de la communication (TIC). Elle s'inscrit donc dans l'étude de ces semi-conducteurs magnétiques pour essayer de comprendre les mécanismes d'aimantation de ces matériaux.

La rédaction de cette thèse s'articule autour de cinq chapitres. Les études développées dans le chapitre IV et V portent sur les semi-conducteurs GaN (Nitrure de Gallium) et le ZnS (Sulfite de Zinc) qui sont, respectivement, des semi-conducteurs *III-V* et *II-VI*. Afin d'améliorer leurs conductivités et leurs propriétés optoélectroniques, ces semi-conducteurs seront dopés avec des métaux de transition : un ou deux éléments pour obtenir des alliages ternaires de type ZnXS, GaXN et des alliages quaternaires ZnXMnS et GaXMnN (l'élément X étant un métal). Ils seront appelés « semi-conducteurs magnétiques dilués ».

Nous commencerons par un aperçu sur la description de leurs structures et discerner l'impact, du dopage et du co-dopage, sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques du semi-conducteur binaire. Nous poursuivrons par la mise en œuvre d'une approche systémique globale et des discussions sur les avantages pour certaines applications potentielles dans les domaines de l'électronique, de la photonique, optoélectronique et de l'électromagnétisme, ainsi que les progrès technologiques qu'ils restent à faire pour développer encore leurs utilisations.

On s'intéressera particulièrement aux énergies et aux structures de bande interdite et directe et du comportement anisotropique issu des modifications des propriétés par l'introduction d'impuretés métalliques. On spécifiera par des calculs *ab initio*, particulièrement, les propriétés structurales telles que les paramètres de maille, le coefficient de compressibilité et l'énergie de cohésion. On appuiera également sur certaines similitudes comme des différences entre les deux semi-conducteurs (types II-VI et III-V).

Afin de donner une large présentation des objets étudiés dans ce travail de thèse, nous allons rappeler, au premier chapitre, un certain nombre de notions fondamentales et outils de base en physique et de structure cristallographique des semi-conducteurs à large bande. Le but est de donner une large présentation des thèmes étudiés dans ce travail de thèse. D'une part, fournir au lecteur non spécialiste les moyens, et peut-être l'envie, de poursuivre la lecture de ce manuscrit ; et d'autre part parce que ces notions nous serviront de point de départ dans les chapitres suivants et d'établir le cadre théorique nécessaire à l'étude des propriétés électriques, optiques et magnétiques des matériaux. La particularité essentielle d'un nombre quasi illimité d'alliages possibles (alliage ternaire et quaternaire), ouvre de nouvelles perspectives et un potentiel d'utilisation remarquable (électronique de puissance et la détection ultraviolet par exemple). Ce traitement superficiel des notions n'est que temporaire, car nous choisissons d'approfondir spécifiquement chaque point lorsque le besoin s'en fera sentir, c'est-à-dire au cours des chapitres suivants de ce manuscrit.

Le second chapitre est consacré à la présentation de quelques généralités. Il revient sur la découverte et les bases de la *spintronique*, ainsi que les potentialités de ce nouveau domaine de recherche. Il comportera une introduction à la GMR et à l'étude des principales propriétés magnétiques et optiques des semi-conducteurs DMS. L'objectif de ces rappels et sur cette notion de manipulation de spin est de montrer les perspectives d'ouverture de cette nouvelle voie de l'électronique. Tout en soulignant la grosse tâche à mettre en œuvre par les chercheurs pour arriver à l'intégrer dans l'électronique traditionnelle.

Des paramètres fondamentaux sur les interactions magnétiques et les propriétés optiques des matériaux sont dégagés, un certain nombre d'équations utiles sont également définies pour la compréhension des tenants et aboutissants du travail rapporté dans ce manuscrit.

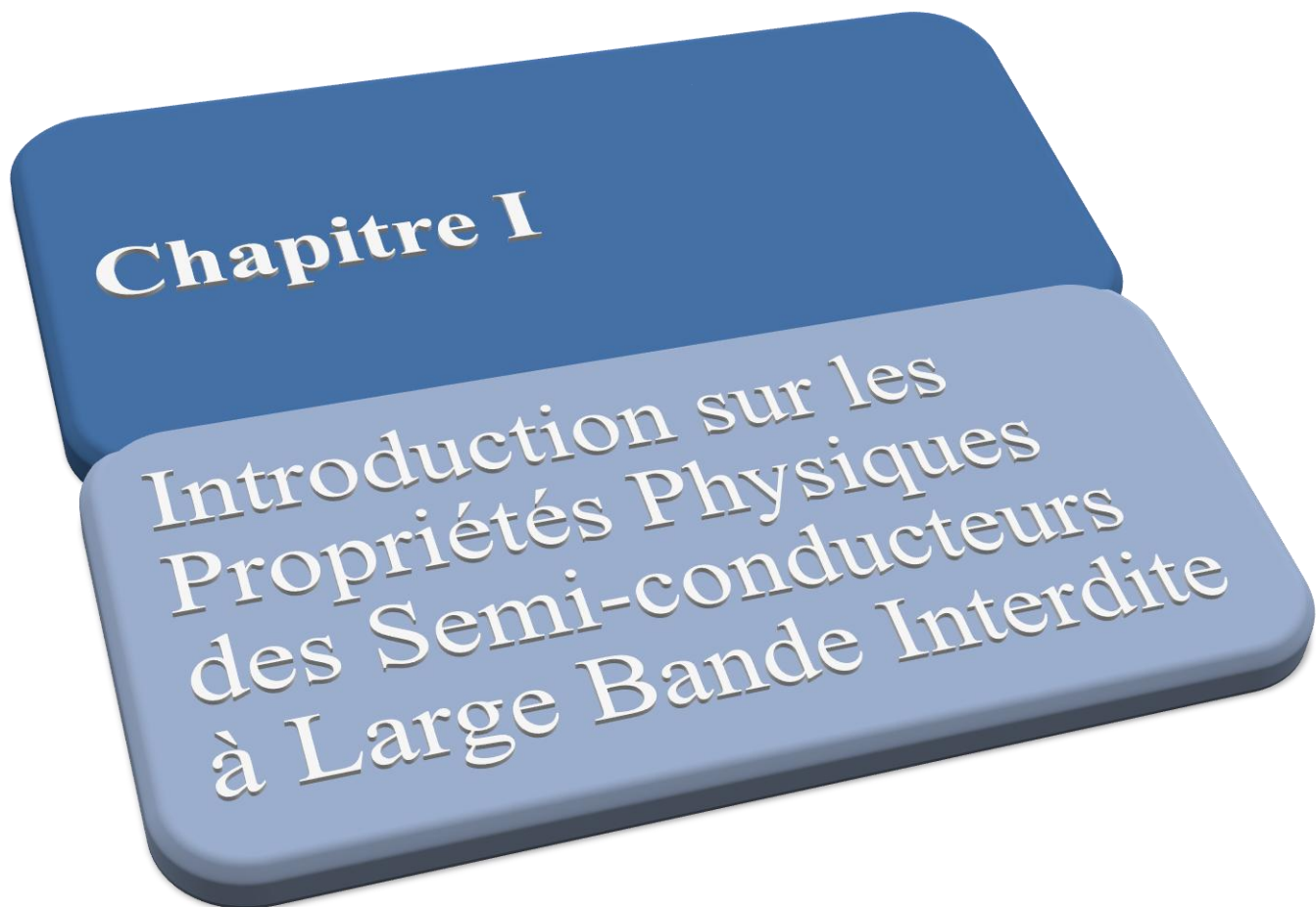
Le chapitre trois correspond à une présentation conjointe des fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et des approches d'analyse topologique. Il permet d'indiquer les bases théoriques sur lesquelles est basée cette méthode de premier principe et de situer le cadre théorique utilisé au cours de cette thèse. Il s'agit de décrire et ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre particules qui le composent. Les différentes méthodes de calculs sont décrites, de la méthode empirique et semi-empirique, en axant spécialement sur la méthode ab-initio, qui utilise seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Un certain nombre de techniques permettant d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques de réseau de matériaux semi-conducteurs

formés d'alliages binaires, ternaires ou quaternaires sont présentées. Elles utilisent des approches découlant de la mécanique quantique et de la physique statistique. Ainsi, nous avons débuté ce chapitre par définir des paramètres fondamentaux de mécanique quantique et les diverses méthodes de résolution approchée (Born et Oppenheimer, approximation des électrons libres Hartree-Fock, l'approche Kohn-Sham) de l'équation de Schrödinger électronique.

Ce chapitre donne un aperçu des diverses implémentations utilisées (LDA, LSDA, GGA), on inclut également la présentation des concepts théoriques relatifs aux approches connues sous le nom d'analyse topologique. Nous avons utilisé, dans le cadre de cette thèse, une méthode du premier principe, comme le développement de bases linéarisées (Ondes planes APW, ondes planes augmentées LAPW) et orbitales «*muffin-tin*» (FP-LAPW).

La dernière partie du chapitre porte sur la description du code de calcul Wien2k, une application très réussie pour la résolution numérique des fonctions d'onde de Kohn et Sham dans tout l'espace et de façon très précise. Ce programme Wien2k repose sur un traitement trous électrons du matériau et constitue un logiciel complet pour le calcul des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des solides.

Enfin, le manuscrit se termine par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus dans le cadre de cette étude et des perspectives de ce travail sont proposées.



*Ce premier chapitre sera consacré à la présentation de quelques notions fondamentales sur la physique et la structure cristallographique des semi-conducteurs à large bande, ainsi qu'à la définition des caractéristiques et propriétés **des matériaux** étudiés dans ce travail.*

I. 1. Introduction

Un **semi-conducteur** est un matériau présentant les caractéristiques électriques d'un isolant, la bande de conduction est vide, mais le gap reste relativement faible pour avoir de forte possibilité de transition d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction : ce qui contribue à la création d'un faible courant électrique. Cela nous emmène à dire que la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants. Il peut être soit pur, il est dit dans ce cas « intrinsèque », soit dopé par des impuretés, ce qui permet le contrôle de sa conductivité, il est appelé alors « extrinsèque ».

Les semi-conducteurs à large bande, comme leur nom l'indique, sont ceux dont l'énergie de la largeur de la bande interdite (plus de 2 eV), entre la bande de valence et la bande de conduction, est significativement plus importante que celle du silicium. Ils interviennent dans le développement de l'optoélectronique, ayant la possibilité de créer de la lumière dans toute la gamme du spectre visible.

En général, ils peuvent être définis comme ayant un seuil d'absorption optique fondamentale dont la longueur d'onde soit plus courte que celle de la couleur rouge. Ils ont connu une attention croissante de la part de l'industrie électronique comme sources optiques, des exemples de composants optiques sont : les diodes électroluminescentes (DELs), les diodes laser, les photodiodes, les capteurs photoconducteurs et les composants pour électro-modulation. Ils interviennent également pour les applications de haute-puissance (haute tension/ fréquence) et dans le cadre d'utilisation dans des environnements difficiles comme les hautes températures (quelques milliers de °C).

L'intérêt de ces composés est encore renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par la combinaison d'éléments II-VI ou III-V, l'oxyde de zinc (ZnO) et le tellure de cadmium (CdTe) en sont des exemples.

Nous allons considérer dans ce mémoire les semi-conducteurs GaN (Nitrure de Gallium) et le ZnS (Sulfite de Zinc) qui sont, respectivement, des semi-conducteurs III-V et II-VI. Afin de réaliser des matériaux dont la largeur de bande interdite, et donc les propriétés optiques, varient dans une très large gamme de longueurs d'onde, on peut ajouter un ou deux éléments. On obtient ainsi des alliages ternaires de type ZnXS, GaXN et des alliages quaternaires ZnXMnS et GaXMnN, l'élément X est un métal, tel que : Chrome (Cr), Magnésium (Mn), Fer (Fe), Cobalt (Co), Nickel (Ni) et cuivre (Cu).

Dans ce premier chapitre, nous commencerons par rappeler quelques notions de base des semi-conducteurs. Ensuite, nous allons définir et exposer quelques propriétés des semi-conducteurs II-VI et III-V, en particulier des composés cités, afin d'arriver à décrire leurs impacts sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques. Nous terminerons par une présentation des alliages étudiés et certains domaines industriels dans lesquels ces matériaux sont employés ainsi que les progrès technologiques qu'ils restent à faire pour développer encore leurs utilisations.

I. 2. Notions sur les semi-conducteurs

I. 2. 1. Semi-conducteurs intrinsèques

Un semi-conducteur est dit intrinsèque lorsque le matériau n'est pas pollué par des impuretés pouvant changer la concentration en porteurs libres, le comportement électrique ne dépend que de sa structure. Pour une température T différente de 0°K , les électrons, de concentration n , peuvent devenir libres et passer de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Ces électrons laissent des trous dans la BV, de concentration notée p . Comme il n'y a aucun atome dopant (ou extérieur) dans un semi-conducteur intrinsèque, tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence (Il y a donc autant d'électrons que de trous), La concentration intrinsèque n_i est donnée par la relation :

$$n=p=n_i(T)=AT^{3/2}\exp(-E_G/2kT) \quad (\text{I.1})$$

Où A est une constante spécifique du matériau,

E_G : Energie du gap (bande interdite),

k : constante de Boltzman.

L'équation I.1 montre que plus le gap E_G est grand et plus l'énergie à acquérir par l'électron devient importante (par élévation de la température), ce qui implique qu'un matériau à large bande interdite a une meilleure stabilité en température, d'où l'intérêt de son utilisation en électronique de puissance.

La figure I.1 explique le fonctionnement d'un semi-conducteur intrinsèque.

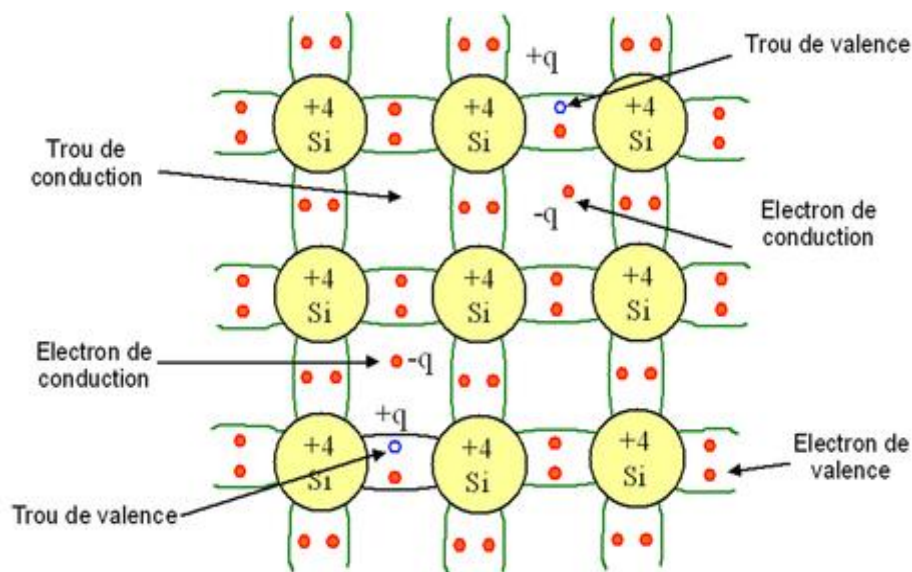


FIGURE I.1 : Représentation schématique des liaisons électroniques pour le semi-conducteur intrinsèque (Si).

I. 2. 2. Semi-conducteurs extrinsèques

L'injection d'une très faible quantité d'impuretés (dopage) dans un semi-conducteur intrinsèque peut varier très sensiblement les propriétés électriques de celui-ci, il est ainsi nommé : semi-conducteur extrinsèque. L'introduction des impuretés spécifiques lui confère des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, etc..) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc..). Selon la nature de l'impureté, on peut choisir le type de conduction : par électron (type N) ou par trou (type P).

I. 2. 2. 1. Semi-conducteurs de type P

Un semi-conducteur de type P est un semi-conducteur intrinsèque (ex : silicium Si) dans lequel on introduit des impuretés de type accepteurs (ex : Boron B ou Indium In). Ces impuretés sont appelées ainsi parce qu'elles acceptent un électron de la bande de conduction pour former une liaison avec le cristal semi-conducteur. Ces dopants ne possèdent que trois électrons de valence : il manque donc un électron pour compléter la liaison. Ainsi, un emplacement dans le réseau est vacant et à la place de cet électron capturé apparaît un trou mobile. A température normale, tous les atomes du dopant allient

un électron, en générant autant de trous mobiles que le nombre de ces atomes (Voir Figure I.2).

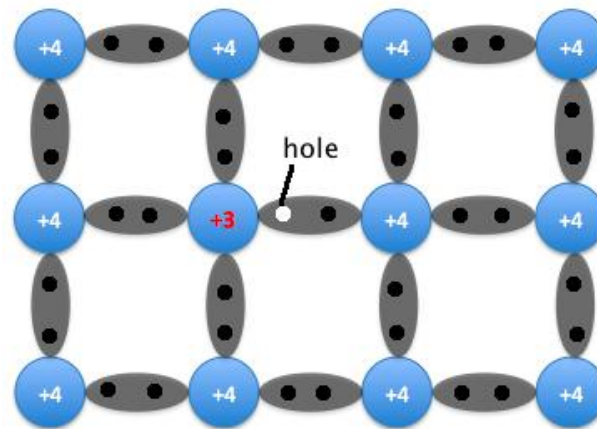


FIGURE I.2 : Semi-conducteur dopé avec un élément de valence III.

La figure ci dessus montre qu'un semi-conducteur dopé P à une densité d'électrons n plus faible par rapport aux trous p : on dit alors que les électrons sont les porteurs minoritaires et que les trous sont les porteurs majoritaires.

I. 2. 2. 2. Semi-conducteurs de type n

Pour un tel type de matériau, on introduit, en quantité suffisamment faible, des atomes (appelés impuretés) de type donneur afin de privilégier la conduction par électrons dans le cristallin. Cette impureté possède 5 électrons sur sa couche périphérique (atome de la colonne V) qui entrent dès lors dans le maillage du réseau cristallin (atome de la colonne IV) à quatre électrons dans la couche de valence. Dans cette organisation, chaque type d'atomes mettent en commun quatre électrons périphériques, le cinquième électron est considéré comme étant en «excès» : un faible apport d'énergie (0.01 eV) peut le libérer. A la place de cet électron (voir figure I.3), une lacune chargée positivement se crée, ce n'est pourtant pas un trou libre car l'énergie reçue par l'atome n'est pas assez importante pour pouvoir capturer un électron appartenant à un atome voisin. Cette lacune ne peut donc pas se propager dans le cristal comme c'était le cas lors d'un dopage de type P, par conséquent les électrons dans le cristal deviennent majoritaires, les trous minoritaires et les atomes ionisés positifs.

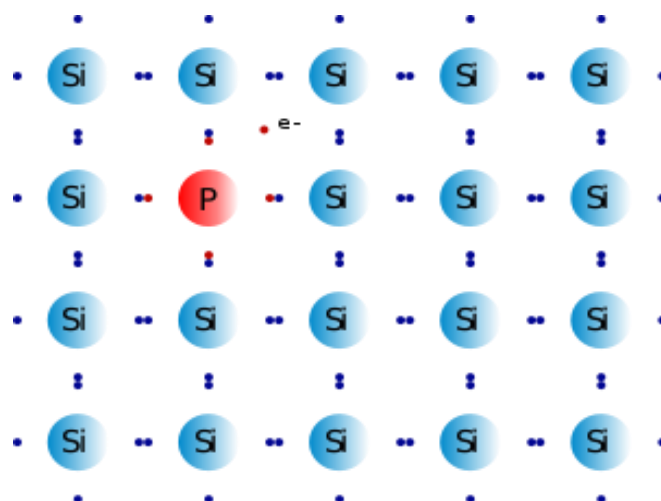


FIGURE I.3 : Semi-conducteur dopé avec un élément de valence V.

I. 2.3 Conduction par électron ou par trou

A une température différente du zéro absolu, un certain nombre d'électrons de valence acquiert assez d'énergie thermique pour rompre leurs liaisons et devenir des électrons libres. Ce gain d'énergie, qui doit être au moins égal à E_G , fait accéder les électrons à des places libres de la bande de conduction, dans laquelle ils participent à la conduction électrique avec une charge négative. Corrélativement, ils laissent derrière eux des places disponibles vides (trous) dans la bande de valence, cet emplacement exerce dès lors une attraction sur des électrons voisins du réseau. Ainsi, un électron de la bande de valence, ayant une énergie proche de celle qui correspond à l'état inoccupé, peut y être capturé, laissant à son tour un état libre qui peut être occupé par un autre électron, et ainsi de suite : ces trous semblent ainsi se déplacer dans le réseau. Aux électrons (masse positive, charge négative) correspondent des trous (masse négative, charge positive).

I. 2.4 Notion de bandes d'énergies

Les équations de la mécanique quantique sont basées essentiellement sur la notion de «quantification» des niveaux d'énergie des électrons dans un atome. Autrement dit, un électron ne peut prendre que certaines valeurs d'énergies qui découlent de la configuration même de l'atome : on parle alors de « couches énergétiques » d'un atome. Le nombre d'électrons sur une couche est limité (deux électrons sur le niveau d'énergie le plus bas, huit sur le deuxième niveau, dix-huit sur le troisième etc... Le nombre total d'électrons est déterminé par le nombre de protons dans le noyau (car l'atome est neutre). Ainsi, toutes les

couches ne sont pas forcément toutes remplies, particulièrement la dernière. Les états énergétiques des électrons sont représentés par le diagramme des énergies ci dessous :

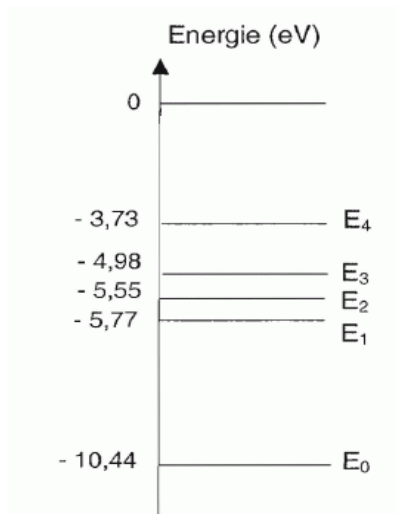


FIGURE I.4 : Exemple de représentation des niveaux discrets d'énergie.

Lorsque les atomes sont associés dans un réseau cristallin, l'interaction entre eux tend à modifier la distribution des états autorisés pour les électrons. Une variation des états est nécessaire en se référant au principe d'exclusion de Pauli qui stipule qu'un système quantique ne peut contenir plusieurs particules ayant le même état quantique. Ainsi, dans un système composé de plusieurs atomes, les états d'énergie des atomes individuels, qui étaient au début semblables, se séparent pour former des états multiples plus ou moins proches. Si le système est composé d'un très grand nombre d'atomes, les niveaux individuels se transforment en zones énergétiques avec un très grand nombre d'états très rapprochés. On parle alors de bandes d'énergies. On distingue principalement deux bandes relatives aux phénomènes de conduction :

- la bande de conduction représentant les énergies des électrons libres,
- la bande de valence représente quant à elle les électrons liés avec le réseau cristallin.

Ces deux bandes sont séparées par une zone énergétique appelée « bande interdite ». Cette dernière représente la plage des énergies que les électrons ne peuvent pas posséder. La largeur de cette zone est appelée « gap énergétique ».

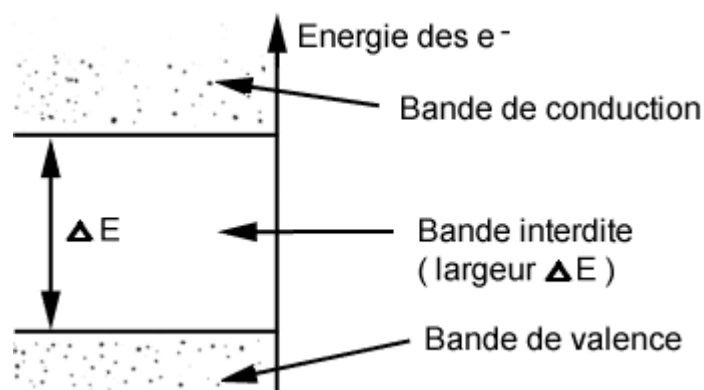


FIGURE I.5 : Représentation des bandes de conduction et de valence ainsi que le gap

La largeur de la bande interdite E_G (le gap) donne des caractéristiques électriques importantes à chaque semi-conducteur. Ces variations peuvent être décrites approximativement par la fonction universelle suivante [1] :

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

Au voisinage de chacune des limites E_c et E_v , de la bande de conduction et de la bande de valence respectivement, la densité d'états permise $N(E)$ peut être estimée avec l'approximation parabolique suivante [2] :

$$N_c(E) = K_c(E - E_c)^{1/2} \quad (I.3)$$

$$N_v(E) = K_v(E - E_v)^{1/2} \quad (I.4)$$

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

I. 2. 5 Modification de la structure en bandes d'énergie

Le dopage provoque l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons dans la structure de bande du matériau. Ces niveaux se situent dans le gap, entre la bande de conduction et la bande de valence. Lors d'un dopage de type n (Figure I.6(a)), l'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un nouveau niveau d'énergie appelé « pseudo niveau d'énergie » situé tout juste sous la bande de conduction. Dans ce cas, l'énergie nécessaire pour que les électrons passent de la BV vers la BC est beaucoup plus faible que celle dans un semi-conducteur intrinsèque. Dans le dopage de

Chapitre I: Introduction sur les Propriétés Physiques des Semi-conducteurs à Large Bande Interdite

type p (Figure I.6(b)), l'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence.

L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, on remarque par ailleurs l'apparition de trous dans la bande de valence due au départ des électrons.

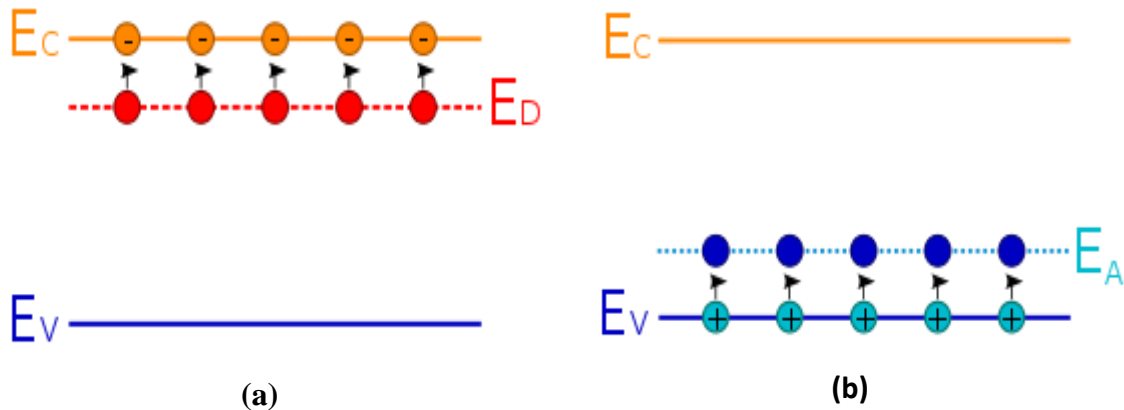


FIGURE I.6 : Structure de bandes d'énergie. (a) dopage n (b) dopage p

Si l'on considère un semi-conducteur possédant une densité N_D d'atomes donneurs et une densité N_A d'atomes accepteurs, on peut estimer qu'à la température ordinaire toutes les impuretés sont ionisées. Il en résulte le bilan des charges suivant:

$$n + N_A = p + N_D \quad (I.5)$$

Dans le cas de semi-conducteurs dopés n ou p la relation (I.10) se simplifie lorsque l'on tient compte des ordres de grandeur des différentes concentrations.

➤ Semi-conducteur dopé n

On a : $N_A = 0$ et $N_D \gg p \Rightarrow n \approx N_D$: les électrons sont les porteurs majoritaires.

La densité des donneurs ionisés N_D^+ s'écrit:

$$N_D^+ = \frac{N_D}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_F - E_D}{kT}\right)} \quad (I.6)$$

E_D étant le niveau d'énergie donneur.

➤ Semi-conducteur dopé P

On a $N_D = 0$ et $N_A \gg n \Rightarrow p \approx N_A$: les trous sont les porteurs majoritaires.

La densité d'accepteurs ionisés N_A^- s'écrit:

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_A - E_F}{KT}\right)} \quad (I.7)$$

E_A étant le niveau d'énergie accepteur.

I. 2. 6. Gap direct et Gap indirect

Pour avoir des transitions entre la bande de valence et la bande de conduction, le photon doit avoir une énergie qui est supérieure au gap du semi-conducteur. Le seuil d'absorption optique dépend alors de la structure de bande du matériau considéré. On peut rencontrer deux cas suivant que la transition soit directe ou indirecte, comme le montre la figure I.7 :

➤ **Gap direct**

La bande interdite correspond à la différence d'énergie minimum entre la plus grande valeur énergétique de la bande de valence et la plus basse valeur énergétique de la bande de conduction. Elle est dite "bande interdite directe" (gap direct), quand la partie supérieure de la bande de valence et la partie inférieure de la bande de conduction sont situées sur la même valeur de quantité de mouvement $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, où \vec{k} est le vecteur d'onde associé à un électron.

➤ **Gap indirect**

S'il arrive que les deux bandes (BC et BV) se trouvent sur deux axes différents dans l'espace des vecteurs d'ondes \vec{k} , on parle dans ce cas de semi-conducteurs à "gap indirect", le maximum d'énergie de la bande de valence se produit à une valeur différente de quantité de mouvement du minimum d'énergie de la bande de conduction. (Voir Figure I.7)

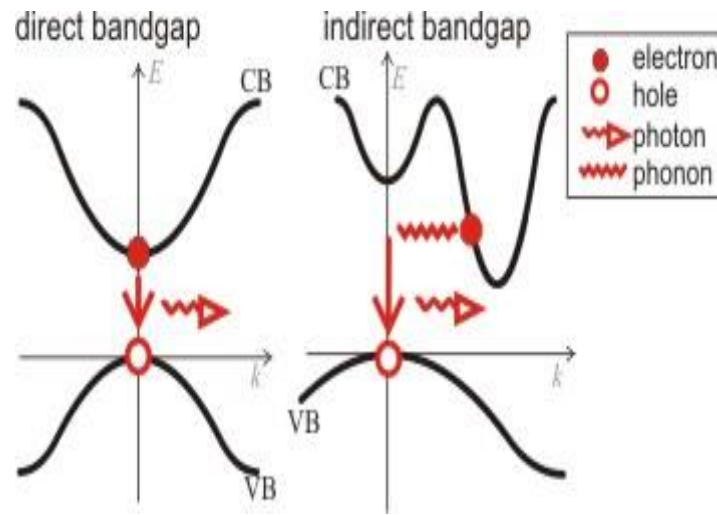


FIGURE I.7 : Transitions inter-bandes d'électrons dans un semi-conducteur à gap direct et indirect

I. 2.7 Réseaux directs et réseaux réciproques

Un solide cristallin est le résultat de la périodicité dans l'espace 3D d'un motif atomique ou moléculaire appelé : maille. La périodicité de la structure d'un cristal est donc représentée par un ensemble de points régulièrement ordonnés. Cet ensemble est appelé réseau cristallin et les points qui le composent sont appelés nœuds du réseau. En cristallographie, la structure d'un cristal est complètement définie par les paramètres du réseau d'une seule maille élémentaire. Le contenu de la maille composé du groupe d'espace et de la position des atomes est obtenu après application de toutes les opérations de symétrie du groupe d'espace.

- **Le Réseau direct** peut être défini comme étant un ensemble de points répartis de façon périodique dans l'espace. Pratiquement on le représente par une base d'origine O (choisie de façon arbitraire) et de 3 vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} se trouvant sur des plans différents, tel que le montre la figure. I.8.

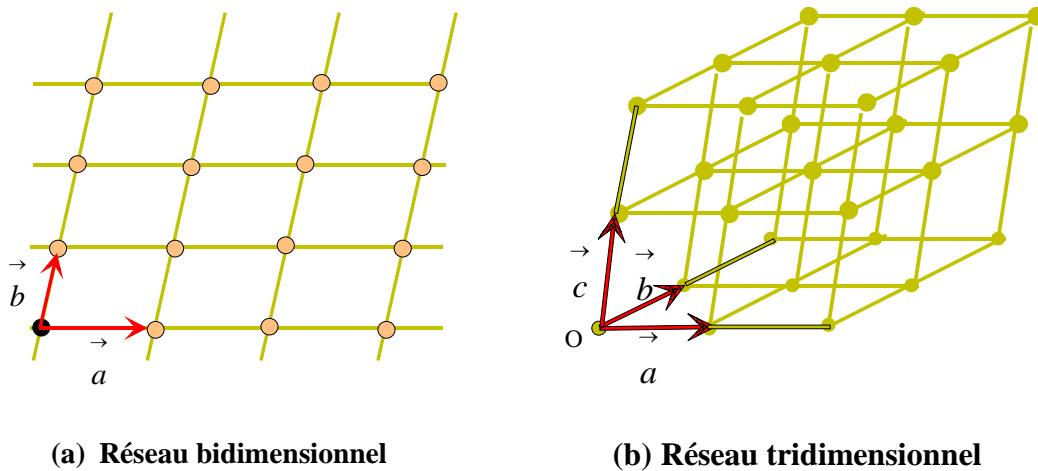


FIGURE I.8 : Réseau géométrique

- **La maille primitive (p)** : C'est la maille du réseau ayant le plus petit volume. Il y a une infinité de mailles primitives possibles qui possèdent toutes le même volume.
- **La maille élémentaire** : Le parallélépipède construit sur les trois vecteurs fondamentaux du réseau est appelé maille élémentaire.
- **La maille de Wigner-Seitz** : C'est une autre maille élémentaire de volume égale à celui de la maille élémentaire. On l'obtient en traçant des lignes qui connectent le point du réseau considéré à tous les autres et en traçant les plans bissecteurs de chaque ligne. Le plus petit polyèdre contenant le point considéré et limité par les plans bissecteurs est appelé la cellule de Wigner-Seitz (Figure I.9).

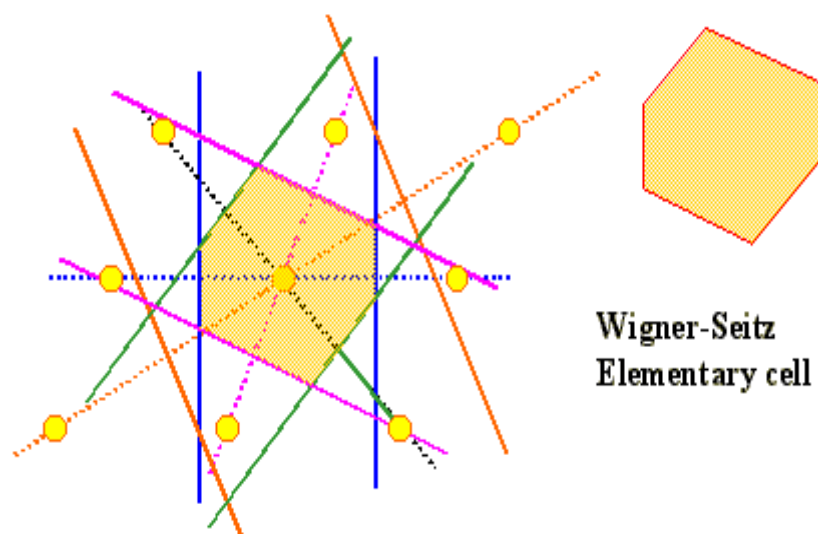


FIGURE I.9 : La maille élémentaire de Wigner-Seitz d'un réseau plan [3]

- **Le réseau réciproque** : L'introduction de l'espace réciproque simplifie énormément de nombreux problèmes en cristallographie et en diffraction. Le réseau réciproque, associé au réseau direct, est constitué de points imaginaires appelés nœuds. Le réseau réciproque correspond à l'espace des vecteurs d'ondes. Dans cet espace les vecteurs du réseau ont la dimension de l'inverse d'une longueur (le contraire d'un réseau de Bravais).
- **Les réseaux de Bravais** : En 1848 Bravais montra qu'il était possible de grouper les 14 réseaux cristallins dans un espace tridimensionnel en 7 systèmes. Le tableau I.1 regroupe les conditions sur les paramètres a , b , c et α , β , γ pour chacun des 7 systèmes.

Les 14 types de réseaux de Bravais

Système	Type P	Type C	Type I	Type F
Triclinique				
	$\alpha \neq \beta \neq \gamma, a \neq b \neq c$			
Monoclinique				
	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma, a \neq b \neq c$			
Orthorhombique				
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, a \neq b \neq c$			
Quadratique				
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, a = b \neq c$			
Cubique				
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, a = b = c$			
Rhomboédrique				
	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ, a = b = c$		Hexagonal	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ $a = b \neq c$

TABLEAU I.1 : Les 7 systèmes cristallins [4]

I. 3 Structure cristalline et électronique

I. 3.1 La zone de Brillouin et points critiques

Les propriétés vibrationnelles ou électroniques d'un cristal sont décrites par **les zones de Brillouin** qui correspondent aux bandes d'énergie. La 1ère zone de Brillouin (Figure I.10) est la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque, c'est le plus petit volume entièrement compris entre les plans médiateurs des vecteurs du réseau à partir de l'origine.

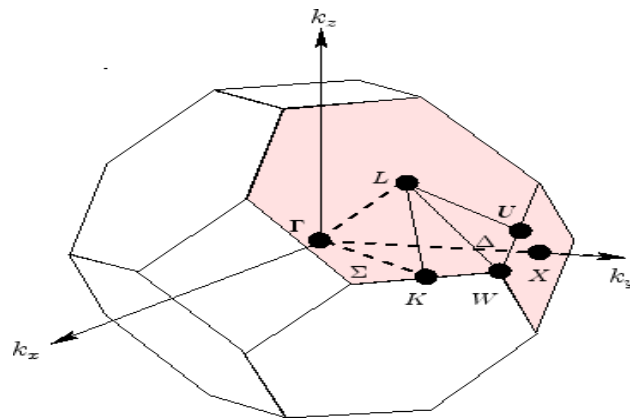


FIGURE I.10 : Première zone de Brillouin (maille cfc) avec les points de haute symétrie [5]

Certains points de haute symétrie indiqués dans la figure présentent un intérêt particulier : ils sont appelés **points critiques**.

I.3.2 Systèmes cristallins de quelques semi-conducteurs

Un grand nombre de semi-conducteurs importants tels que le Si, Ge, GaAs, InP, CdS, ZnS, cristallisent dans la structure dite « DIAMANT » ou celle dite « ZINCBLLENDE ». Ces deux structures possèdent des liaisons covalentes tétraédriques où chaque atome est entouré de quatre autres atomes appelés proches voisins situés sur les sommets d'un tétraèdre régulier comme le montre la figure I.11 [6].

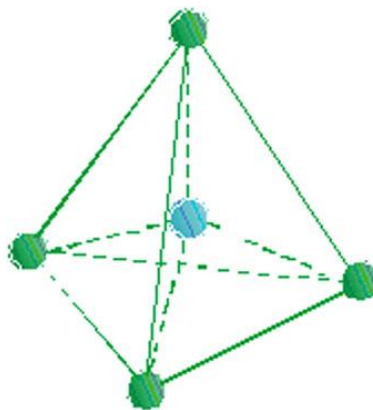
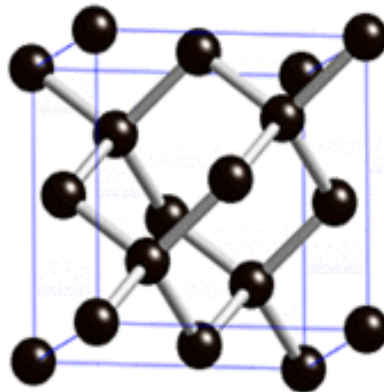
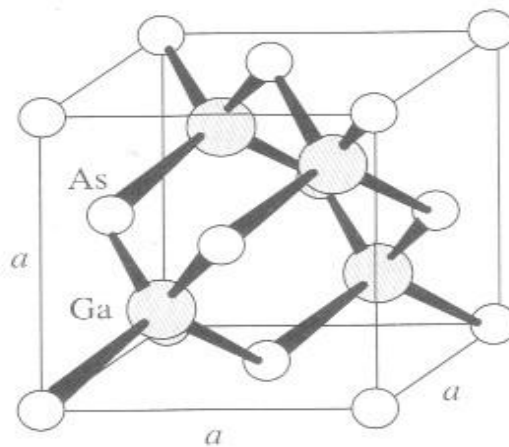


FIGURE I.11 : Le tétraèdre régulier des structures diamant et zincblende

- Dans la structure diamant, les deux structures cubiques sont constituées des mêmes atomes, c'est le cas du Si et du Ge (Figure I.12a), mais dans la structure zincblende, le cas du GaAs par exemple, une des deux structures cubiques est constituée d'atomes As (Figure I.12b).



(a) La structure diamant du Si



(b) Structure zincblende du GaAs

FIGURE I.12

D'autres semi-conducteurs cristallisent dans une structure dite « WURTZITE » qui n'est autre que la combinaison entre deux structures hexagonales compactes (h.c) décalées l'une par rapport à l'autre de $5/8$ selon l'axe des z . (voir Figure I.13). La structure hexagonale se caractérise par deux paramètres de maille a et c .

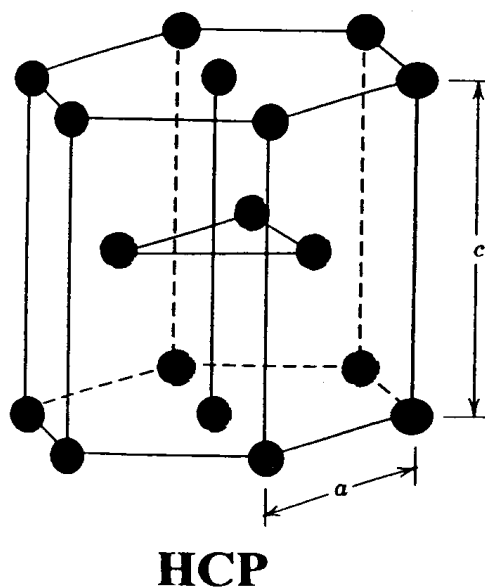


FIGURE I.13: La structure hexagonale compacte.

Le tableau I.2 [7] donne les paramètres a et c de quelques semi-conducteurs de structure Wurtzite.

Semi-Conducteur	a (Å)	c (Å)	Semi-Conducteur	a (Å)	c (Å)
ZnO	3.24	5.20	MnS	3.97	6.43
ZnS	3.81	6.23	MnSe	4.12	6.72
ZnSe	3.98	6.53	AlN	3.11	4.97
ZnTe	4.27	6.99	GaN	3.18	5.16
BeO	2.69	4.38	AgI	4.58	7.49
CdS	4.13	6.74	InN	3.53	5.69
CdSe	4.30	7.02	SiC	3.07	5.04

TABLEAU I.2. Paramètres de mailles de différents composés de structure Wurtzite.

Les semi conducteurs de types II-VI et III-V, décrits ci dessous, présentent généralement des structures cristallines de compacité maximale soit cubique (phase zinc blende), soit hexagonale (phase wurtzite).

I. 3.3 Les semi-conducteurs II-VI

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association entre un élément de la colonne II et un élément de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleiev (Tableau I.3).

L'oxyde de zinc (ZnO) et le tellure de cadmium (CdTe) en sont des exemples.

II	III	IV	V	VI
	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸
	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶
Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴
Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²
Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸²

TABLEAU I.3 : Extrait de tableau périodique des éléments chimiques

Dans les semi-conducteurs II-VI, les électrons ns_2 (n est le nombre quantique principal) des dernières orbitales des atomes du groupe II et les électrons ns_2p_4 des atomes du groupe VI se réarrangent pour former les orbitales hybridées $(2x)sp_3$, où chaque cation (élément II) se retrouve dans un environnement tétraédrique d'anions (élément VI) et inversement. Ces liaisons sont polaires, avec un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente [8]. Cette configuration conduit à des atomes très stables avec des liaisons covalentes fortes.

Les semi-conducteurs II-VI ont un gap direct [9] suffisamment élevé. Ces propriétés leur permettent d'être très utilisés dans la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans des régions proche UV et visible du spectre de la lumière.

I. 3.4 Les semi-conducteurs III-V

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des matériaux composés, les électrons ns_3 des dernières orbitales des atomes de groupe III et les électrons ns_2p_3 des atomes du groupe V se réarrangent pour former, eux aussi, les orbitales hybridées $(2x)sp_3$.

Les semi-conducteurs III-V sont presque tous à gap direct et sont très utilisés dans les dispositifs optoélectroniques. L'arséniure de gallium (GaAs) est l'élément le plus

connu, il a un gap direct de 1,414 eV. Le phosphore d'indium (InP) est un autre SC de type III-V avec un gap de 1,35 eV.

La grande force de ce type de semi-conducteurs réside dans le nombre quasi illimité d'alliages possibles entre Ga, As, Al, In et P. Cette principale particularité a permis aux semi-conducteurs III-V d'être en pôle position dans le domaine de l'optoélectronique, notamment pour les lasers semi-conducteurs.

I. 4. Propriétés électroniques des structures semi-conductrices étudiées dans ce travail

Nous allons considérer dans ce mémoire les semi-conducteurs GaN (Nitrure de Gallium) et le ZnS (Sulfite de Zinc) qui sont, respectivement, des semi-conducteurs III-V et II-VI. Ces matériaux cristallisent essentiellement dans la structure hexagonale wurtzite (WZ) mais peuvent également exister en phase cubique zincblende (ZB), mais la phase hexagonale est la phase la plus stable. Elle est obtenue dans les conditions habituelles de croissance [10].

I. 4.1. L'alliage binaire GaN

I. 4.1.1. Intérêt du GaN

Le GaN est un nouveau semi-conducteur, la première LED (diode émetteur de lumière) bleue métal-isolant-semi-conducteur à base de GaN a été élaborée en 1971 par Pankove et al. [11]. Le gap du GaN atteint 3,43 eV à 300° K, il s'agit donc un matériau à grand gap, il concurrence les composés à grand gap indirect comme le SiC et le diamant. Le nitrure de gallium se caractérise par le fait d'être très dur, mécaniquement stable et de posséder une capacité thermique élevée, sous forme pure il résiste à la fissuration.

Le GaN présente les avantages d'avoir une grande stabilité chimique, de très bonnes propriétés mécaniques, et des propriétés physiques très intéressantes qui le rendent non seulement attractif pour les émetteurs bleus, mais aussi pour l'électronique haute température, haute puissance et haute fréquence. Sa large bande interdite permet également d'envisager son utilisation dans des photo-détecteurs UV insensibles au rayonnement visible du soleil. Au delà des LEDs bleues, les progrès réalisés dans l'élaboration des alliages InGaN ont permis aux nitrures de concurrencer le GaP pour

l'obtention de LED vertes, et les diodes du groupe NICHIA dans le système GaN/InGaN rivalisent déjà avec les diodes à base d'AlInGaP [12].

I.4.1.2. Propriétés physiques du GaN

➤ Propriétés cristallographiques :

A température ambiante, le nitrure de gallium (GaN) cristallise sous deux formes différentes: la structure hexagonale ou wurtzite et la structure cubique ou zincblende. Alors qu'à haute pression, il adopte une structure de type NaCl [13].

La structure wurtzite est une structure thermodynamiquement très stable, c'est la raison pour laquelle nous l'avons étudié dans ce travail. Elle se caractérise par deux paramètres :

- a: la longueur limite de l'hexagone de base.
- c: la hauteur de la maille élémentaire.

Elle est constituée de deux sous-réseaux hexagonaux compacts, l'un contenant les atomes de gallium (Ga) et l'autre les atomes d'azote (N), interpénétrés et décalés l'un par rapport à l'autre suivant l'axe c de $5/8^{\text{ème}}$ de la maille élémentaire (Figure I.14).

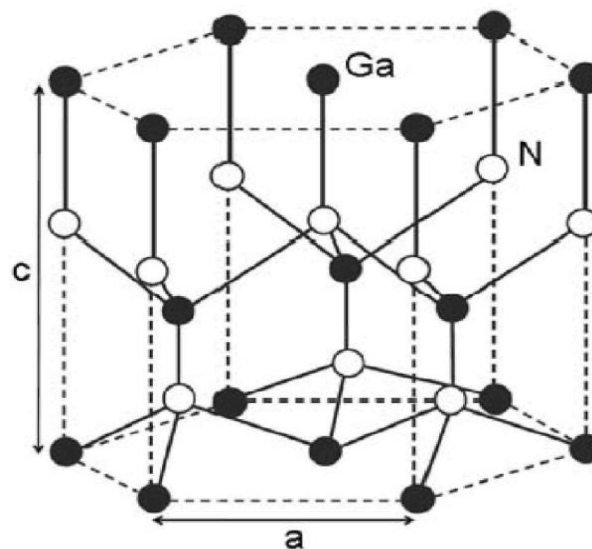


FIGURE I.14 : Structure cristalline wurtzite du nitrure de gallium

Les paramètres cristallins de la structure Wurtzite du GaN sont répertoriés dans le tableau I.4.

Structure cristalline	Wurtzite
Groupe de symétrie [14]	$P_63mc (C_{6v}^4)$
Paramètres de maille en Å à 300 K [15]	$a = 3,189 \quad c = 5,185$
c/a	1.62
Energie de gap (eV)	3.39
Coefficients de dilatation thermique	$\Delta a/a_{300K} = 5.59 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [17] $5.11 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [18] $\Delta c/c_{300K-700K} = 3.17 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [17] $4.47 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [18]

TABLEAU I.4 : Paramètres cristallins de la structure Wurtzite du GaN.

La figure suivante (Figure I.15) représente la première zone de Brillouin du GaN wurtzite, cette zone est l'ensemble des points de l'espace- k qui peuvent être atteints depuis l'origine sans croiser le plan de Bragg [16].

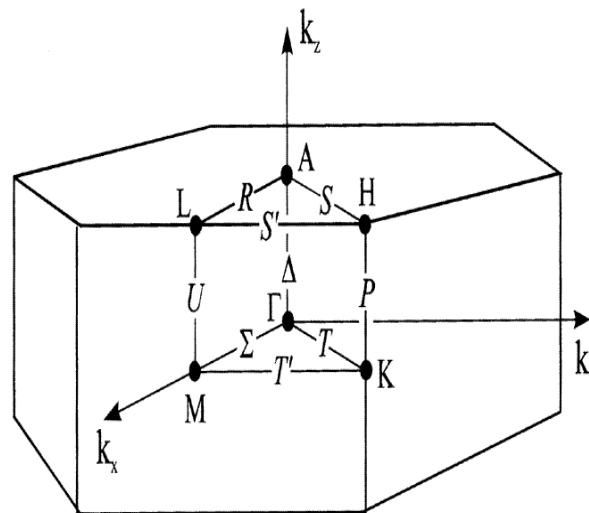


FIGURE I.15 : Première zone de Brillouin de la structure wurtzite [17]

Les symboles A, H, S... dits « points critiques », indiquent les directions de haute symétrie correspondant à cette structure. Ces descriptions sont particulièrement employées pour obtenir les diagrammes de bandes électroniques [18], ainsi : Γ indique le centre de la zone de Brillouin, A est le centre d'une face hexagonale, H est le sommet, K est le milieu d'une arête joignant deux faces rectangulaires, L est le milieu d'une

Chapitre I: Introduction sur les Propriétés Physiques des Semi-conducteurs à Large Bande Interdite

arête joignant une face hexagonale et une face rectangulaire et M est le centre d'une face rectangulaire [19].

L'ensemble de la description des symboles est mentionné dans le tableau ci-dessous.

Symbole et Description.	Structure
Γ Centre de la zone de Brillouin	
M → Milieu d'une arête. R → Sommet. X → Centre d'une face.	Cubique simple
K → Milieu d'une arête joignant deux faces hexagonales. L → Centre d'une face hexagonale. U → Milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face carrée. W → Sommet. X → Centre d'une face carrée.	Cubique à faces centrées
A → Centre d'une face hexagonale H → Sommet. K → Milieu d'une arête joignant deux faces rectangulaires. L → Milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face rectangulaire. M → Centre d'une face rectangulaire	Hexagonal

TABLEAU I.5 : Différents points de symétrie pour plusieurs structures.

I. 4.1.3. Propriétés électroniques du GaN

➤ **Structure de bandes :**

Le niveau maximum de la bande de valence et le niveau minimum de la bande de conduction du GaN sont situés au même point dans l'espace des vecteurs d'ondes \vec{k} , c'est donc un matériau à bande interdite directe. La figure I.16 ci-dessous illustre le diagramme de bandes d'énergie d'un cristal GaN de structure wurtzite dans l'espace des vecteurs d'ondes \vec{k} .

La bande de conduction présente une courbure généralement très accentuée au voisinage de son minimum Γ , vu que la masse effective des électrons est inversement proportionnelle à cette courbure, l'alliage binaire GaN (comme les autres semi-conducteurs III-V à bande interdite directe, tel que GaAs, InP, GaInAs, etc...) aura une masse effective en Γ très faible, d'où une mobilité électronique élevée.

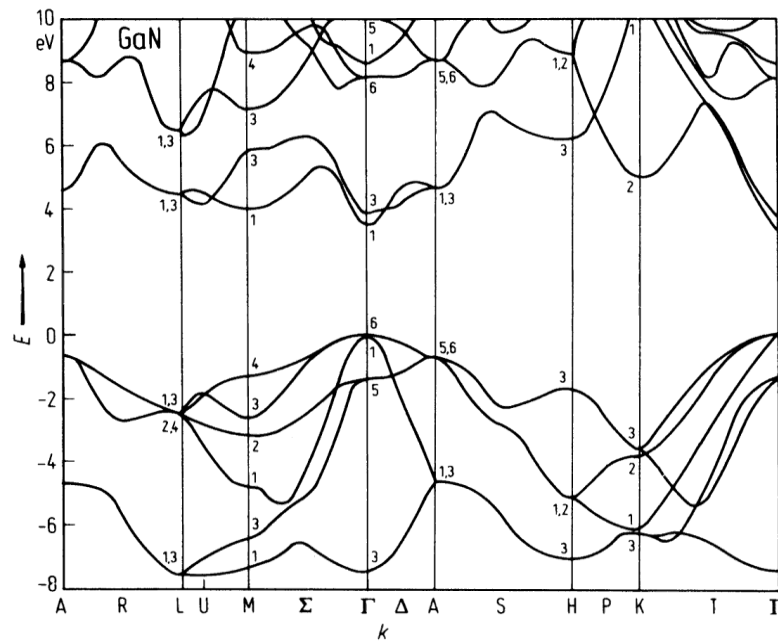


FIGURE I.16 : Structure de bande du GaN würtzite calculée par une méthode empirique utilisant les pseudo-potentiels [20]

Dans le GaN würtzite, le couplage spin-orbite des états de type p divise le haut de la bande de valence (au point Γ) en deux sous niveaux, l'un correspond aux bandes des trous lourds (HH: heavy hole) et des trous légers (LH: light hole) dégénérées et l'autre correspond à la bande de trous split-off [21]. La maille étant non cubique, le champ cristallin va induire une levée de dégénérescence des trous lourds et des trous légers, come le montre la figure I.17.

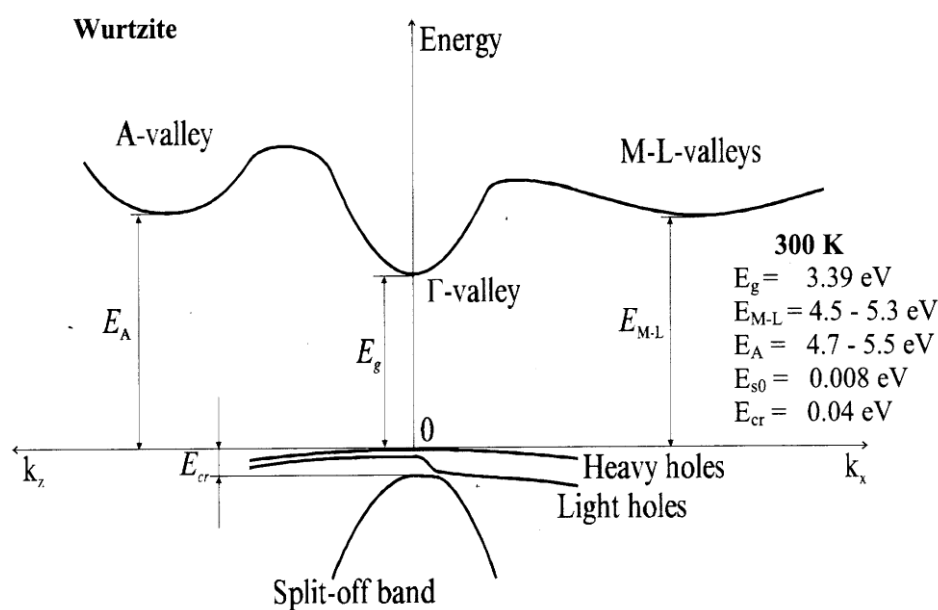


FIGURE I.17 : Levée de dégénérescence dans le GaN wurtzite au point Γ ($k = 0$) de la bande de valence [21]

➤ **Largeur de la bande interdite**

Pour décrire la variation du gap en fonction de la température T ($^{\circ}\text{K}$), on utilise généralement la loi de Varshni [22] qui s'écrit :

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2 / (T + \beta) \tag{I.8}$$

Où α et β sont des paramètres ajustables qui dépendent de la nature du semi-conducteur, et $E_g(0)$ est la largeur du gap à la température ($T_0 = 0^{\circ}\text{K}$)

➤ **Propriétés thermodynamiques**

Le GaN a une énergie de liaison très importante (9,12 eV/atome), en conséquence c'est un semi-conducteur très robuste et chimiquement très stable. Cette propriété se manifeste par des valeurs très élevées de température et de pression de fusion ($T_f = 2800^{\circ}\text{K}$ et $P_f = 4,5 \text{ GPa}$) ainsi qu'une énergie libre de Gibbs très basse (-210 Kcal/mole) [23,24].

➤ **Propriétés élastiques**

Durant la croissance d'une couche de GaN sur un substrat de nature différente, il y a apparition d'une contrainte qui est due aux différences entre les propriétés cristallographiques des deux matériaux en contact (Ga et N). La loi de Hooke [25] décrit le

comportement des solides soumis à une déformation de faible amplitude. Comme il s'agit d'une loi élastique linéaire et si on s'intéresse à un petit élément de matière subissant de petites déformations, alors sa loi de déformation est linéaire et réversible, quelle que soit la sollicitation. On peut donc généraliser la loi de Hooke, en l'exprimant sous une forme matricielle. Puisque le GaN a une structure de type würtzite ayant un groupe de symétrie C_{6v} , l'ensemble des valeurs des modules d'élasticité se résume à une matrice (6×6) et le nombre des constantes d'élasticité se réduit à six [26]. Ci-dessous sont données les relations entre la déformation ϵ et la contrainte σ :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{xy} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \end{pmatrix} \quad (I.9)$$

C_{ij} : Module de compression et compressibilité

La variation relative du volume d'un corps soumis à une pression est appelée la compressibilité. C'est une valeur qui est très grande pour les gaz, faible pour les liquides et très faible pour les solides usuels. Ils sont déduits des constantes d'élasticité.

Pour le semi-conducteur étudié, l'alliage binaire GaN de type würtzite, le module de compression B s'écrit sous la forme suivante [27]:

$$B = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (I.10)$$

I. 4. 2. Alliage binaire ZnS

I. 4. 2.1. Intérêt du ZnS

Le sulfure de zinc (ZnS) présente une grande importance dans l'industrie des matériaux à propriétés électroniques. Il est utilisé dans la fabrication de nombreux produits luminescents (fabrication des tubes cathodiques, des moniteurs de PC) et photovoltaïques (panneaux solaires). Le ZnS est aussi utilisé comme pigment en peinture à grand pouvoir couvrant, dans les caoutchoucs et pour la fabrication de tôles inoxydables [28].

Chapitre I: Introduction sur les Propriétés Physiques des Semi-conducteurs à Large Bande Interdite

Les propriétés optiques du ZnS dans la région d'absorption électronique ont fait l'objet d'un intérêt considérable. Le ZnS est un candidat approprié pour des technologies optiques telles que les dispositifs luminescents dans le domaine visible et le proche UV, les mémoires optiques de haute densité, les conducteurs transparents, les photo-détecteurs et les cellules solaires [29,30].

Le sulfure de Zinc est de type II-VI, il est constitué d'un élément de la colonne II de la classification périodique de Mendeleïev et d'un élément de la colonne VI. L'atome de zinc étant de type II, il possède deux électrons de valence sur une orbitale s, sa configuration électronique est $(3d^{10}4s^2)$. L'atome de soufre est de type VI, sa configuration électronique est $(3s^23p^4)$, il possède six électrons de valence sur des orbitales s et p. La liaison de ZnS résultant de l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques, est covalente avec une part d'ionocité. La nature de la liaison entre le soufre (S^{-2} anion) très électronégatif et le zinc (Zn^{+2} cation) très électropositif est de type ion-covalente.

I. 4. 2. 2. Quelques propriétés physico-chimiques du ZnS

Bien que le sulfure de zinc cristallise dans les deux structures zinc-blende et wurtzite, la plus stable d'entre elles est la sphalérite (zinc-blende). Celle-ci se transforme en structure hexagonale dès que la température atteint 1020 °C [31]. On peut aussi, comme nous l'avons fait dans cette thèse, étudier la structure wurtzite. Les principales propriétés physiques et chimiques du ZnS sont regroupées dans le tableau I.6.

Propriétés	Structure ZnS	
	Zincblende	Wurtzite
Paramètres de maille (Å)	$a_0=5.41$	$a_0=3.811$ $c_0=6.234$
Densité (g/cm⁻³)	5.11	3.98
Phase stable	*	*
Gap (eV)	3.68 (direct)	3.911(direct)
Point de fusion (°c)	-	1850
Indice de réfraction.	2.368	2.356
Constante diélectrique statique ϵ_0	8.9	
Energie de phonon optique maximum	31meV	
Mobilité Hall de l'électron à 300 K	165 cm ² /V.s	
Mobilité Hall du trou à 300 K	5 cm ² /V.s	

TABLEAU I.6 : Quelques propriétés physico-chimiques du ZnS [32]

I. 5. Conclusion

Ce premier chapitre a permis de présenter les fondements de base et les généralités sur les semi-conducteurs à large bande interdite. Le but est de donner une large présentation des thèmes étudiés dans ce travail de thèse. Pour ce faire, nous avons rappelé, un certain nombre de notions et outils de base en physique du solide, notions qui nous serviront de point de départ dans les chapitres suivants et d'établir le cadre théorique nécessaire à l'étude des propriétés optiques et magnétiques des matériaux.

Nous avons également exposé, d'une manière générale, la structure cristalline et électronique des semi-conducteurs II-VI et III-V, et plus approfondissement les deux alliages binaires (objet de cette thèse) : le GaN et le ZnS. Le potentiel d'utilisation, dans lesquels ces matériaux sont employés dans le domaine industriel fût développé. On a vu qu'ils sont presque tous à **gap direct** et sont les champions des dispositifs optoélectroniques. Néanmoins, leurs grandes forces résident dans le nombre quasi illimité d'alliages possibles (alliage ternaire et quaternaire), cette particularité essentielle ouvre de nouvelles perspectives (l'électronique de puissance et la détection ultraviolet par exemple), c'est ce que nous choisissons d'approfondir au cours des chapitres suivants de ce manuscrit. Chaque point, lorsque le besoin s'en fera sentir, sera abordé d'une manière spécifique, en nous basant sur les propriétés optiques et magnétiques des dits matériaux traités dans notre thèse.

Références bibliographiques

- [1] S. M. SZE, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, 1981
- [2] H.Mathieu, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Masson, Paris, 1996.ISBN: 2-225-85124-7.
- [3] <http://wdict.net/word/wigner%E2%80%933seitz+cell/>
- [4] <http://www.normalesup.org/~clanglois/Images-geol/20.html>
- [5] <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/dhar/node18.html>
- [6] A.Saidane, « Physique des semi-conducteurs » tome 1, éd. OPU, Alger, 1992.
- [7] <http://www.edu.upmc.fr/chimie/lc101-202-301/communs/public/solides.htm>
- [8] A. Arnoult, « Dopage par modulation d'hétérostructures de semi-conducteurs II-VI semi-magnétiques en épitaxie par jets moléculaires », thèse de doctorat, Grenoble, 1998.
- [9] P. Faller, Thèse de doctorat, université Louis Pasteur, Strasbourg (1993).
- [10]<http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-materiaux-fonctionnels-tian0/materiaux-semi-conducteurs-a-grand-gap-iii-v-a-base-de-gan-e1995/>
- [11] N. Vellas, « études expérimentales de transistors HFET de la filière Nitrure de Gallium pour des applications de puissance hyperfréquences », thèse de doctorat, Lille, 2003.
- [12] <http://www.usinenouvelle.com/article/les-diodes-poussent-leurs-feux.N54362>.
- [13] B.K. Meyer, « Defect spectroscopy in the nitrides In Group III semiconductors compound: physics and applications ». Ed. B.GIL Oxford: Clarendon press, 1998.
- [14] O. Aoudé, « Étude des propriétés excitoniques de GaN par spectroscopies continue et résolue en temps à l'échelle de la femtoseconde », thèse de doctorat, Clermont-Ferrand, 2006.
- [15] M. Leszczynski, « Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors», éd. J. Edgar et al. 1998.
- [16] S. Strite et al. Thin Solid Films **231**, 197(1993).
- [17] K.Wang et al. MRS Internet journal of nitride semiconductor research **01**, 4 (1999).
- [18] S. Strite et al. Thin Solid Films **231**, 197(1993).
- [19] L. C. Lew, Yen Voon et al. Phys. Rev. B **53**, 10703 (1996).
- [20] http://fr.wikipedia.org/wiki/Zone_de_Brillouin
- [21] S. Bloom et al. Phys. Stat. Sol. (a) **66**, 161 (1974).

- [22] S. Anceau, «Etude des propriétés physiques des puits quantiques d'alliages quaternaires (Al, Ga, In) N pour la conception d'émetteurs ultraviolets. » Lille 2004. Thèse de doctorat soutenue le 20 septembre 2004, Université de Lille.
- [23] C. Kittel, « Physique de l'état solide », éd. Dunod Université, 5^{ème} édition, p 103, 1983. [24] H. P. Maruska et al. Appl. Phys. Lett. **15**, 327 (1969).
- [25] http://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_de_Hooke
- [26] C. Kittel, Physique de l'état solide, Dunod Université, 5^{ème} édition, p 103, 1983.
- [27] K. Kim et al. Phys. Rev. B **53**, 16310 (1996).
- [28] P. Pascal. « Nouveau traité de chimie minérale-Sulfure de zinc », volume éd. V. Masson et Cie, Paris, 1962.
- [29] D. Lee et al. Appl. Phys. Lett. **59**, 1867 (1991).
- [30] S. Valette et al. Appl. Opt. **16**, 1289 (1977).
- [31] J. Nanda et al. Chem. Mater. **12**, 1018 (2000).
- [32] <http://www.semiconductors.co.uk>



Les fondements de la "spintronique", l'introduction à la GMR et l'étude des principales propriétés magnétiques et optiques des semi-conducteurs DMS, notamment de la famille des II-VI, sont présentés dans ce second chapitre.

II. 1. Introduction

Depuis la découverte du transistor, il y a plus de 65 ans, la micro-électronique a connu un énorme bouleversement technologique. Cette technologie fait intervenir, à partir des semi-conducteurs, majoritairement le silicium, des processus complexes d'injection et de recombinaison de porteurs (électrons et trous) et, par variation du type de dopage ou par la réalisation de différentes structures en multicouches, on peut aisément modifier les caractéristiques du composant. En effet, l'électronique classique, repose sur le contrôle de porteurs de charge électrique (négative pour les électrons ou positive pour les trous), sur lesquels on applique des champs électriques.

Actuellement, cette technologie, basée sur le transport de charge, rencontre des limites : notamment la demande importante de nouveaux dispositifs de plus en plus performants (miniaturisation, puissance de calcul, capacité grandissante de stockage de l'information...). Pour faire face à ces besoins grandissants, des efforts sont déployés pour développer de nouveaux matériaux et rechercher de nouvelles fonctionnalités électroniques. Ainsi, une autre famille de composants est réalisée à partir de matériaux magnétiques, qui permettraient un gain de capacité et de vitesse d'exécution. Ceux ci utilisent une caractéristique quantique des électrons : ces charges électriques en mouvement de rotation sur elles même possèdent un moment magnétique propre appelé spin, quantifié selon deux valeurs opposées $+\frac{1}{2}$ (spin up) et $-\frac{1}{2}$ (spin down). La combinaison de la charge électrique et la manipulation du spin électronique donne un nouveau degré de liberté et ouvre la voie à une nouvelle électronique qui est à la base de l'électronique du spin ou "spintronique".

II. 2. La Spintronique

L'existence théorique de courant polarisé en spin dans les métaux ferromagnétiques fut démontrée par Mott [N Mott, Adv. Phys.13 (1964) 325], le spin qui était complètement négligé dans l'industrie micro-électronique classique, a permis la mise en évidence de phénomènes physiques originaux qui exhibent des perspectives intéressantes en matière d'intégrabilité, de consommation, de vitesse de communication et de non volatilité de l'information : ce qui suscite un grand intérêt de la part des scientifiques et industriels.

II. 2. 1. Les fondements de la spintronique

La spintronique est basée essentiellement sur les principes suivants :

- L'**asymétrie de spin** des porteurs du courant : cette dissymétrie entre le nombre d'électrons de spin up et de spin down dans un matériau magnétique et dans un matériau non-magnétique, engendrera un moment magnétique macroscopique non nul.
- L'**approximation de Mott** : les deux espèces électroniques (électrons de spin up et de spin down) conduisent le courant en parallèle.
- La **diffusion dépendante du spin** : dans un métal magnétique, la probabilité de diffusion est influencée par la différence de densité des électrons de spin up et de spin down, selon que le spin des électrons conducteurs du courant est parallèle ou antiparallèle par rapport à l'aimantation macroscopique locale.
- L'**effet d'accumulation de spin** : l'apparition d'une zone de transition entre le matériau magnétique et le matériau non magnétique lors de l'injection du courant, est due à la différence entre le nombre d'électrons de spin up et de spin down dans le métal magnétique, alors que ce nombre est identique dans le métal non magnétique.

Au paragraphe suivant, la description de certains effets caractéristiques de la magnétorésistance géante (Giant MagnetoResistance GMR), va nous permettre d'explicitier ces quatre propriétés.

II. 2.2. Introduction à la magnétorésistance géante GMR

L'électronique de spin a commencé par la découverte en 1988 de la magnétorésistance géante GMR par les équipes d'Albert Fert [1] et de Peter Grunberg [2], le prix Nobel de Physique 2007 leur fût attribué. La GMR a été observée dans un dispositif formé de multicouches de métaux ferromagnétiques séparées de métaux non magnétiques, le changement de résistance est bien plus important que les conducteurs classiques. Cela s'explique par le basculement de deux états de résistance : faible lorsque les moments magnétiques des couches ferromagnétiques sont alignées et fort lorsqu'ils sont antiparallèles.

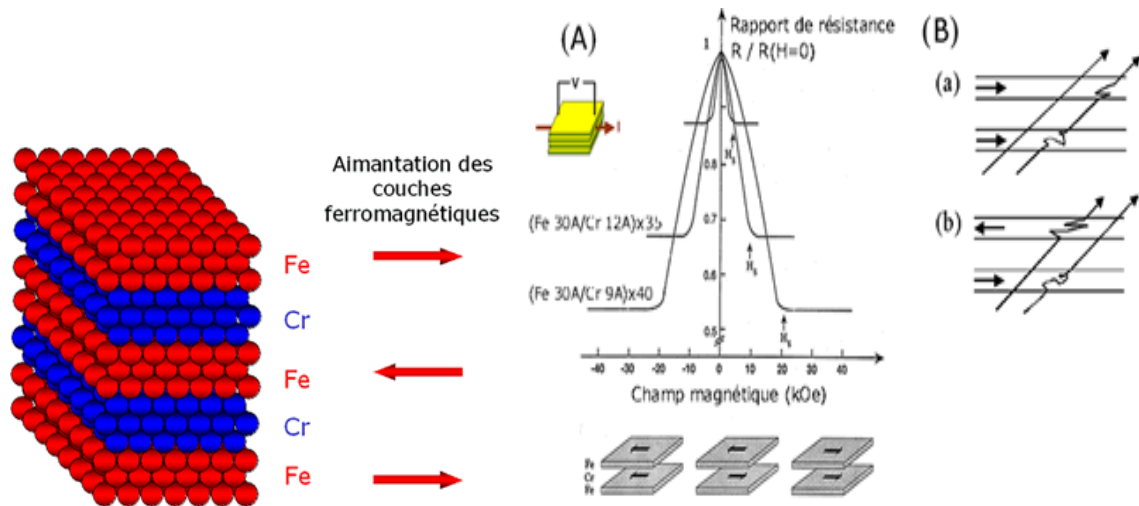


FIGURE II.1 : Variation de la résistivité en fonction du champ magnétique pour des multicouches Fe/Cr [3].

La figure ci-dessus montre un exemple spécifique de résultat expérimental de GMR sur des multicouches Fe/Cr. La multicouche est composée de couches de fer et de chrome en alternance. Chaque couche est constituée de trois plans d'atomes (représentés par des boules) dans un réseau cubique cristallin centré. Cette multicouche est semblable à celle de la découverte de la magnétorésistance géante en 1988 (en figure II.1A, on voit qu'elle s'élève à 80%).

Les flèches horizontales représentent l'orientation de l'aimantation des couches ferromagnétiques (avant l'application d'un champ magnétique). Les lignes obliques (figure II.1B) représentent des trajectoires d'électrons, lorsque le spin de l'électron est de même orientation que l'aimantation de la couche, il peut diffuser tandis qu'une orientation contraire le ralentit.

Dans ces multicouches, et pour certaines épaisseurs de chrome, les aimantations des couches voisines de fer sont orientées dans des directions opposées par des interactions d'échange à travers le chrome. Néanmoins il est possible de les aligner par application d'un champ magnétique. Le passage de la configuration antiparallèle à celle qui est parallèle conduit à une forte baisse de la résistance électrique de la multicouche magnétique.

D'autres effets similaires de magnétorésistance existent dans des structures métalliques, on citera la magnétorésistance tunnel (TMR), observé dans des jonctions tunnels [4-6], le renversement d'aimantation par transfert de spin [7,8], l'oscillateurs GHz à

transfert de spin [9], le transport de spin dans des structures latérales métalliques [10], semi-conductrices [11] et organiques [12]. Seulement, dans ces dispositifs (GMR, TMR), l'adaptation des configurations magnétiques influe sur le passage du courant électrique. Alors qu'un courant polarisé en spin peut réguler l'aimantation par le transfert de spin. Ce phénomène, d'un grand intérêt, évite l'utilisation d'un champ magnétique extérieur.

Le couplage des propriétés ferromagnétiques/structures semi-conductrice nous laisse envisager de manipuler non seulement les porteurs de charges (électrons-trous) comme dans l'électronique classique, mais aussi leur spin. Le paragraphe suivant nous présente quelques exemples de dispositif d'injection de spin.

II. 2. 3. Exemple d'injection et de détection de spin

Une des bases de la "spintronique" est de réaliser une injection d'électrons à spin polarisés, les applications seraient assez variées : transistors, filtres ou interrupteurs à spin, encodage optique avec des émetteurs de lumière à spin polarisé.

L'injection de spin dans des diodes électroluminescentes à lumière polarisée (Spin LED) a été démontrée récemment avec des taux de polarisation convenables. La Spin LED (Figure II.2), est constituée d'un injecteur en matériau ferromagnétique qui introduit des porteurs polarisés en spin dans un puits quantique. La recombinaison radiative de ces porteurs induit l'émission de lumière polarisée circulairement [13].

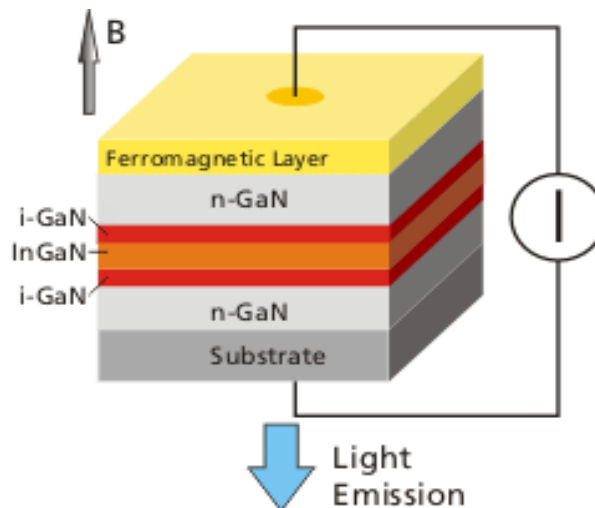


FIGURE II.2 : Spin LED [14].

D'autres composants ont été récemment proposés comme le transistor de spin (Spin Field Effect Transistor), qui est constitué d'une source et d'un drain qui sont tous les deux des matériaux ferromagnétiques. Ils sont séparés par un canal semi-conducteur. Le

spin des porteurs dans le canal semi-conducteur peut être modulé par une tension de grille et/ou un champ magnétique (Figure II.3).

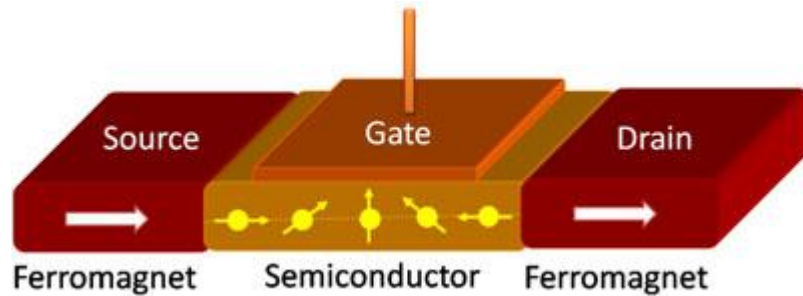


FIGURE II.3 : Représentation schématique du SpinFET [15].

Ces deux exemples montrent la possibilité d'injecter des spins électriquement dans un semi-conducteur et la transformation de l'information du spin en signaux optiques ou électriques.

Néanmoins, la complexité de mise en œuvre de ces matériaux hybrides réside dans la difficulté à injecter efficacement des spins du métal vers un semi-conducteur. Ce problème peut être contourné par l'élaboration des semi-conducteurs magnétiques dilués. Les propriétés de ces nouveaux matériaux ont largement été étudiées ces dernières années, elles font l'objet de cette thèse et seront détaillées dans le chapitre suivant.

II. 3. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

Malgré les avantages que présente l'électronique de spin, elle reste difficile à intégrer dans l'électronique traditionnelle. En effet, comme nous l'avons déjà souligné, il faudrait fabriquer des structures et des composants hybrides, formés de métaux magnétiques et de semi-conducteurs, ce qui pose des difficultés techniques. La réalisation de semi-conducteurs aussi proches que possible des semi-conducteurs usuels de la microélectronique et présentant des propriétés magnétiques très couplées aux propriétés électroniques, permettrait de bénéficier des avantages de l'électronique de spin et ceux de la microélectronique.

Une famille de nouveaux matériaux magnétiques est née : il s'agit des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Cette appellation est due au fait qu'au cours de

leur élaboration, un faible pourcentage (<10%) d'ions magnétiques (comme les métaux de transition par exemple) est incorporé dans un composé semi-conducteur (Figure II.4).

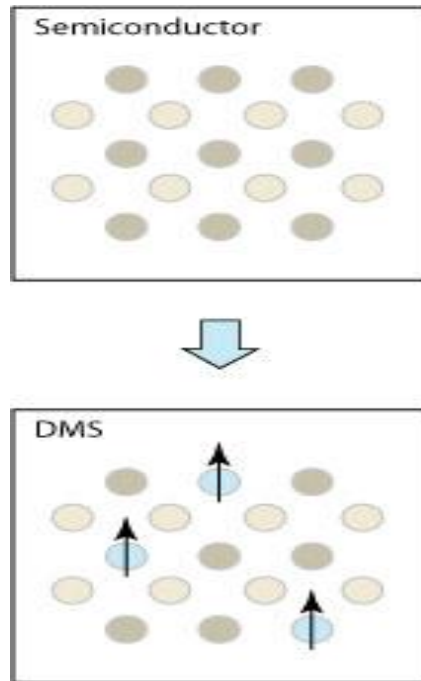


FIGURE II.4 : Passage du semi-conducteur classique vers le semi-conducteur magnétique dilué (DMS) [16].

II. 3. 1. Historique sur les DMS

La mise en application des DMS avait commencé vers le début des années 80, le principe est le même que la modification des propriétés des semi-conducteurs par l'introduction d'impuretés (dopage type n ou p). En appliquant un dopage par l'introduction d'impuretés d'éléments magnétiques (Mn, Fe, Co, Cr) dans un hôte semi-conducteur nous obtenons les DMS. Dans un premier temps, les DMS les plus étudiés furent à base de semi-conducteur de la famille des II-VI. Dans ces matériaux, le cation magnétique vient en substitution du cation de l'hôte semi-conducteur, tel que les tellurures : $Cd_{1-x}Mn_xTe$ et $Zn_{1-x}Mn_xTe$ [17,18].

La difficulté dans la réalisation de DMS réside dans l'obtention d'une interaction d'échange ferromagnétique entre les ions magnétiques et les atomes de la matrice semi-conductrice. En effet, l'interaction d'échange dépend de la distribution spatiale des impuretés magnétiques, de la configuration de leurs couches électroniques et de la densité de porteurs de la matrice. Les densités de charges et les densités de moments magnétiques dans les semi-conducteurs magnétiques dilués sont beaucoup plus faibles. A cela s'ajoute

la faible température de Curie de ces matériaux et la difficulté de leurs dopages, ce qui rend ces derniers moins attractifs pour les applications. Les semi-conducteurs III-V, largement étudiés pour l'optoélectronique et dispositifs électroniques à grande vitesse, disposaient des procédés de fabrication. De ce fait, ils ont donné des espoirs pour l'intégration des phénomènes magnétiques basés sur le spin. Cependant, dans ce cas également, la faible solubilité et la faible température de curie inférieure à la température ambiante, limitent leurs utilisations.

Ainsi, les recherches actuelles portent sur deux axes : l'augmentation de la température de Curie et la fabrication de composants élémentaires de l'électronique de spin à partir des semi-conducteurs magnétiques dilués actuels [19], La classification ci dessous présente les différents types des famille des DMS, ainsi que les différentes phases d'intégration et d'exploitation de ces matériaux.

II. 3. 2. Classification des semi-conducteurs magnétique dilués

Les DMS sont classés en plusieurs types : Les IV, les IV-VI, les III-V et les II-VI, en fonction de leurs matrices semi-conductrices hôtes.

- **Les DMS à base de semi-conducteurs IV** : Les semi-conducteurs IV (Si, Ge) ont été les derniers à investir le champ d'étude des DMS et ce en raison des difficultés rencontrées dans la polarisation en spin des porteurs par des moyens optiques à cause des gaps indirects du silicium et du germanium. On trouve les DMS à base de Si ou de Ge dopés au Cr, Mn, Ni ou Fe [20-24].
- **Les DMS à base de semi-conducteurs IV-VI** : Dans ces matériaux, les interactions ferromagnétiques sont plus fortes que celles antiferromagnétiques. Cependant ces matériaux ne sont pas compatibles avec ceux constituant l'électronique moderne, vue leur structure cristallographique qui est trop différente.
- **Les DMS à base des semi-conducteurs III-V** : La découverte en 1992 par le groupe d'Ohno [25] d'une phase ferromagnétique induite par des trous dans le semi-conducteur III-V ($\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$) a marqué le début d'une nouvelle ère. Avec ces résultats intéressants, plusieurs chercheurs ont été motivés par l'étude des semi-conducteurs III-V dopés par le manganèse [26-27]. Il faut souligner que cette découverte a fait naître l'espoir de voir émerger de nouveaux matériaux

pour le développement de la spintronique. Par conséquent, au début des années 2000, Dietl a prédit une phase ferromagnétique à température ambiante pour le matériau GaMnN [28,29]. L'étude des semi-conducteurs magnétiques dilués III-V semble être une bonne voie à suivre pour voir apparaître des températures critiques atteignant l'ambiante.

- **Les DMS à base des semi-conducteurs II-VI:** Les semi-conducteurs II-VI (tellurures, sélénures) ont des propriétés originales : propriétés radiatives d'une part (fort couplage exciton-photon) et propriétés magnétiques d'autre part (comportement ferromagnétique contrôlé par les porteurs). Ceci les rend des matériaux intéressants dans plusieurs domaines notamment en spintronique. Plusieurs études se sont concentrées préférentiellement sur leurs propriétés magnétiques [30-35].

On remarque que la plupart des dispositifs ne présentent des propriétés exploitables qu'à basse température. Ainsi, un des challenges, est de découvrir de nouvelles matrices ferromagnétiques au dessus de la température ambiante. Ces différentes approches théoriques ont été utilisées pour expliquer le ferromagnétisme dans les semi-conducteurs de type II-VI et III-V et ont permis de réaliser des prédictions quand aux semi-conducteurs susceptibles d'avoir une T_c supérieure à 300°K. Pour comprendre comment sont réalisées ses prédictions, nous allons développer dans la partie suivante les différentes interactions magnétiques susceptibles d'être présentés dans les DMS. Nous verrons ensuite les différents calculs théoriques qui en découlent.

II. 4. Les interactions magnétiques

Il nous faut préciser que l'origine du ferromagnétisme dans les DMS n'est pas encore tout à fait expliquée ni comprise. Toutefois, les mécanismes connus peuvent être utilisés pour décrire les interactions. On peut citer par exemple : le super-échange direct (antiferromagnétique), le super-échange indirect (possibilité d'obtenir un comportement ferromagnétique) et l'échange régulé par les porteurs dont le mécanisme de double échange, qui sont décrits dans la suite de ce paragraphe.

Les DMS sont considérés comme étant un ensemble de deux systèmes : l'un comporte des électrons délocalisés (la bande de valence ou la bande de conduction) et l'autre contient les électrons localisés (impuretés magnétiques). Deux types d'interactions peuvent exister:

- Les interactions d'échanges entre les ions magnétiques (interaction d-d), qui couplent les moments localisés sur des sites distincts.
- Les interactions magnétiques entre les ions magnétiques et les porteurs de charge libres (délocalisés) ou interactions sp-d.

II. 4. 1. Les interactions entre ions magnétiques

Les interactions entre ions magnétiques sont essentiellement le double-échange de Zener [36], le super-échange et l'interaction RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida), développé à partir du modèle de Zener du champ moyen [37].

➤ **Le double échange :**

En 1951, Zener [36] a développé un modèle appelé « le double échange » afin d'expliquer le ferromagnétisme lié à l'échange entre porteurs de charge délocalisés et spins localisés. Ce modèle fut amélioré par Anderson [38]. Ce dernier, en se basant sur les travaux de ces prédécesseurs, Goodenough [39] et De Gennes [40], proposa un modèle décrivant l'effet de l'introduction d'une proportion x d'ions Mn^{4+} dans un cristal de $LaMnO_3$. Le modèle de Zener fait intervenir les ions oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse Mn^{+3} et Mn^{+4} . Le système peut transiter d'un état vers un autre à condition que les spins des ions Mn soient alignés parallèlement et que l'échange direct (cation-cation) soit nul. L'électron devrait donc se déplacer dans cet espace de spins localisés parallèles pour réduire l'énergie du système. La configuration du système avant et après le transfert électronique, peut être décrite par les fonctions d'onde dégénérées $\psi_1: Mn^{+3}O^{-2}Mn^{+4}$ (l'état initial) et $\psi_2: Mn^{+4}O^{-2}Mn^{+3}$ (l'état final), via l'ion oxygène (Figure II.5).

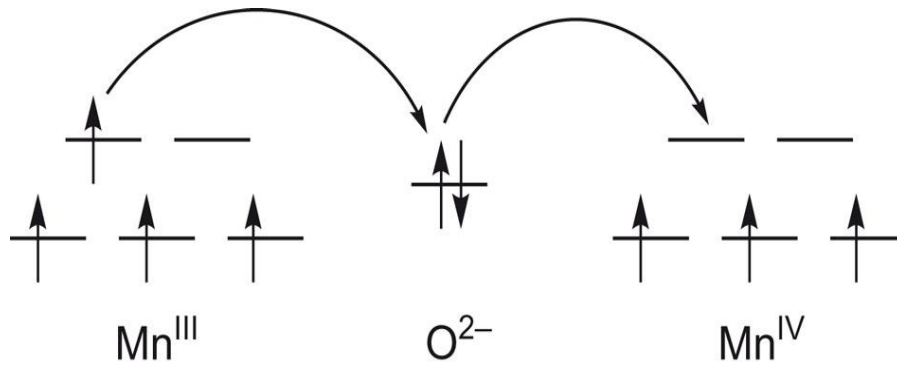


FIGURE II.5 : Mécanisme de double échange de Zener [41].

➤ **Le super-échange** :

Le super-échange est souvent antiferromagnétique alors que le double échange est ferromagnétique. La théorie du super-échange a été développée par Anderson et Goodenough [42-46] ce qui a donné lieu aux règles de Goodenough- Kanamori. On trouve trois cas différents dans ce modèle : un ion de la série des métaux de transition qui se trouve dans un champ cristallin de symétrie quadratique subit une levée de dégénérescence des niveaux électronique 3d en deux groupes séparés par l'énergie du champ cristallin Δ . Dans le cas d'une symétrie octaédrique, le doublet de plus basse énergie est appelé e_g et le triplet de plus haute énergie est appelé t_{2g} . Dans le premier cas, quand les deux cations ont une orbitale e_g pleine à moitié pointant dans la direction de l'anion, le couplage est direct par les règles de Hund et donne de l'antiferromagnétisme fort. Quand les deux orbitales e_g sont vides on a un faible antiferromagnétisme et on se trouve dans le deuxième cas. Enfin, pour le troisième cas, un des cations a une orbitale e_g à moitié pleine et l'autre vide, l'électron peut virtuellement passer d'un cation à l'autre à condition que les deux cations aient leurs spins parallèles. Ce passage virtuel donne naissance à l'interaction ferromagnétique faible, comme le montre la figure ci-dessous.

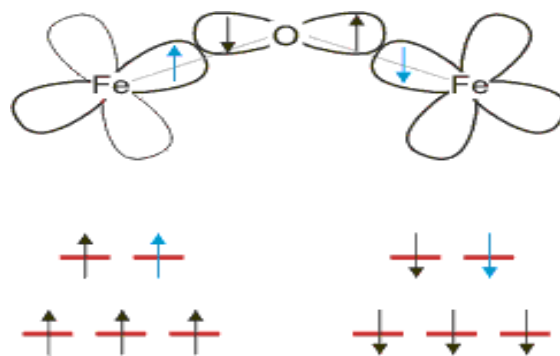


FIGURE II.6 : Exemple de super-échange entre les orbitales 3d de deux cations de fer à travers les orbitales 2p de l'oxygène intermédiaire [47].

➤ **Le couplage RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida) :**

Le couplage RKKY est utilisé souvent pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares. Dans ces matériaux, l'orbitale atomique qui porte le moment magnétique est une orbitale profonde, et par conséquent, il n'est pas possible d'appliquer le modèle de ferromagnétisme pour les métaux de transition. Dans ce couplage, le ferromagnétisme est expliqué par un couplage d'interaction entre les électrons de conduction et le moment localisé des orbitales 4f des terres rares. Le signe du couplage dépend de la distance entre deux ions magnétiques, successivement ferromagnétique et antiferromagnétique. Ce modèle a été utilisé pour expliquer le couplage ferromagnétique/antiferromagnétique entre deux couches minces d'un métal ferromagnétique séparées par une couche mince d'un métal non-magnétique donnant lieu à un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches selon l'épaisseur de la couche non-magnétique [48-49]. Il faut signaler que dans le cas des DMS, l'interaction RKKY est identique au double-échange dans le modèle de Zener.

II. 4. 2 Théorie élaborée à partir du modèle de Zener

Théoriquement, la compréhension des mécanismes responsables du ferromagnétisme dans les DMS a été expliquée par Dietl et al. [28]. Les auteurs ont appliqué le modèle de Zener avec une description de bande de valence, le modèle théorique élaboré arrive à expliquer le ferromagnétisme dans $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$ et $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Te}$, puis ont étendu ce modèle aux autres semi-conducteurs. La figure ci-dessous (Figure II.7) montre la température de Curie prédite par ce modèle pour un certain nombre de DMS. On remarque une prédiction d'une température de Curie supérieure à la température ambiante, pour le GaMnN et le ZnMnO. Ceci a motivé les différentes études faites sur ces matériaux.

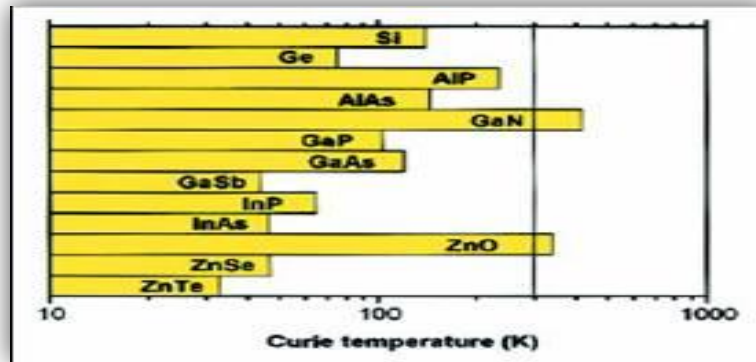


FIGURE II.7 : Température de Curie calculée pour différents semi-conducteurs avec un dopage 5% de Mn et de 3.5×10^{20} trous cm^{-3} [28].

Dans le tableau suivant, on présente quelques semi-conducteurs ferromagnétiques possédant une température de Curie supérieure ou proche de la température ambiante.

Matériau	Température de Curie T_c ($^{\circ}\text{K}$)
SiC :Fe	270
Ge :Mn	287
(Al,Cr)N	>300
(Al,Co)N	300
(Ga,Cr)N	270
(Ga,Mn)N	320
(Ga,Mn)N	370
(Ga,Mn)P : C	>330
(Zn,Cr)Te	300
(Zn,V)O	>350
(Zn,Co)O	>350
Zn,Mn)O:Sn	250
(Zn,Fe)O:Cu	>550
(Zn,Cr)O:Li	>350

TABLEAU II. 1 Semi-conducteurs présentant une température de Curie supérieure ou proche de la température ambiante [50].

II. 4. 3. Les interactions entre ions magnétiques et porteurs délocalisés

Les porteurs délocalisés dans un semi-conducteur se trouvent soit dans la bande de conduction composée notamment des orbitales s des cations du semi-conducteur soit dans sa bande de valence composée principalement des orbitales p des anions. Les ions magnétiques localisés sont des ions de la série des métaux de transition et les électrons "magnétiques" sont des électrons d. Les interactions d'échange *sp-d* entre les deux types de porteurs vont en conséquence, caractériser le semi-conducteur magnétique dilué.

II. 5. Les métaux de transitions

Les éléments de transition représentent une vaste fraction de la classification périodique. Ils constituent essentiellement le bloc d qui est situé entre les groupes 2 et 13 de la classification périodique et comporte trois lignes de 10 éléments. Tous ces éléments ont des configurations d'orbitales électroniques qui se ressemblent, et par conséquent des propriétés chimiques voisines. La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter une couche d'orbitales d incomplète. Les configurations électroniques des métaux de transition sont le plus souvent $3d^n4s^2$, $4d^n4s^2$ et $5d^n4s^2$. Les 5 orbitales d se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon une des règles de Hund.

Sachant que la couche d est généralement incomplète, il existe donc des moments magnétiques localisés (tableau II.2). Les électrons 3d des ions magnétiques peuvent fortement modifier les propriétés électroniques des bandes à cause de leur hybridation avec les états p de la bande de valence. La couche d se sépare en niveau $d\uparrow$ totalement occupé et un niveau $d\downarrow$ inoccupé ou incomplètement rempli, selon le type de l'ion de transition (Cr, Co, V...). Le champ cristallin partage chacun des deux niveaux en un niveau e_g (doublement dégénéré) et un niveau t_{2g} (triplement dégénéré). L'hybridation se produit entre les états t_{2g} de l'ion magnétique et les états p de la bande de valence. On représente aussi dans le tableau II.2 suivant la distribution électronique de quelques métaux de transitions.

Élément	N. élect. 3d + 4s	Spin	Atome libre		Métal		N_B
			3d	4s	3d	4s	
Cr	6	+ -	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ □□□□□	\uparrow □	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$ $\uparrow\uparrow$	0
Mn	7	+ -	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ □□□□□	\uparrow \downarrow	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$ $\uparrow\uparrow$	0
Fe	8	+ -	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ \downarrow □□□□	\uparrow \downarrow	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$ $\uparrow\uparrow$	2,22
Co	9	+ -	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ $\downarrow\downarrow$ □□□	\uparrow \downarrow	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$ $\uparrow\uparrow$	1,72
Ni	10	+ -	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ $\downarrow\downarrow\downarrow$ □□	\uparrow \downarrow	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$ $\uparrow\uparrow$	0,60
Cu	11	+ -	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ $\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$ □	\uparrow □	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$ $\uparrow\uparrow$	0
Zn	12	+ -	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ $\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$	\downarrow \uparrow	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$ $\uparrow\uparrow$	0

TABLEAU II.2 : Structure électronique de quelques éléments de transition (NB : les nombres moyens de magnéton de Bohr par atome) [51].

II. 6. Propriétés Optiques des semi-conducteurs

La partie suivante présente les paramètres physiques qui permettent de décrire l'interaction onde matière dans un semi-conducteur. On se concentre particulièrement sur la fonction diélectrique complexe qui est le cœur de l'analyse de la réponse optique des semi-conducteurs et à partir de laquelle il est possible d'obtenir plusieurs propriétés optiques comme : le coefficient d'absorption, la réflexion, la réfraction...etc.

II. 6. 1. Interaction rayonnement – matière dans un milieu homogène

La figure II-8 représente les différentes étapes de propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu homogène. Nous remarquons que plusieurs phénomènes peuvent se produire lors de l'interaction lumière-matière.

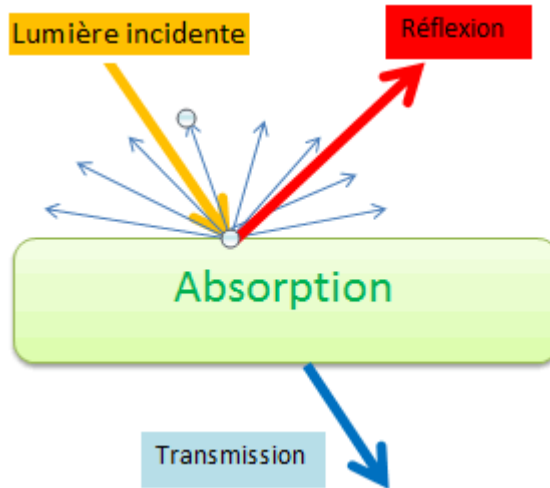


FIGURE II.8 : Réflexion, Propagation et Transmission d'un faisceau lumineux incident dans un milieu homogène quelconque [52].

II. 6. 2. La fonction diélectrique complexe

La fonction diélectrique décrit la réponse du milieu au champ électromagnétique quand une onde plane de pulsation ω se propage dans le milieu. Dans le cas d'un champ statique, la fonction diélectrique ε est une grandeur réelle, alors que dans le cas d'un matériau soumis à un champ dynamique, comme un champ électrique E , ε est une fonction complexe de la fréquence du champ ω (pulsation de l'onde électromagnétique incidente), sa fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ s'écrit sous la forme :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{II.1})$$

Avec :

- $\varepsilon_1(\omega)$: partie réelle de la fonction diélectrique.
- $\varepsilon_2(\omega)$: partie imaginaire de la fonction diélectrique, qui rend compte directement de l'énergie absorbée par le matériau.

De la fonction diélectrique découle plusieurs propriétés optiques, ainsi une autre grandeur complexe liée à ε est utilisée pour décrire le milieu, il s'agit de l'indice de réfraction complexe \tilde{n} donné par la relation suivante :

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{II.2})$$

Chapitre II : Semi-conducteurs Magnétiques Dilués de type II-VI et III-V

Où $n(\omega)$ représente la partie réelle et $k(\omega)$ représente la partie imaginaire, appelée le coefficient d'extinction. Comme les deux grandeurs sont liées par la relation : $\varepsilon = n^2$, il est aussi possible de relier les parties réelle et imaginaire entre elles selon les formules suivantes :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{1}{2} \left[(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_1 \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.3})$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{1}{2} \left[(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_1 \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.4})$$

On peut montrer, en tenant compte du principe de causalité, que la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique (équation II.1), ne sont pas indépendantes, mais liées par des relations intégrales : les relations de Kramers-Kronig [53,54] qu'on retrouve ci-dessous pour ε_1 et ε_2 :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{II.5})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{II.6})$$

Les mesures d'optiques qui donnent l'information la plus complète sur la structure électronique d'un système sont les mesures de réflectivité. On appelle coefficient de réflectivité $R(\omega)$ le rapport entre le champ électrique réfléchi E_r et le champ électrique incident E_i . Il est lié à la réfraction n et à l'extinction k par :

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 - k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{II.7})$$

On peut définir également le coefficient d'absorption (α), à partir du coefficient d'extinction selon l'équation:

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{\omega}{nc} \varepsilon_2 \quad (\text{II.8})$$

Où c représente la vitesse de la lumière.

II. 6. 3. Absorption optique d'un semi-conducteur

Un semi conducteur est transparent lorsque les photons ont une énergie insuffisante pour exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction et devient opaque lorsque les photons ont une énergie qui dépasse ce seuil. Un photon d'énergie suffisante peut induire trois phénomènes différents :

- Le saut d'un électron d'un état occupé de la bande de valence vers un état inoccupé de la bande de conduction induit une « absorption fondamentale ».
- Un électron de la bande de conduction retombe spontanément sur un état vide de la bande de valence avec émission d'un photon : on a alors « une émission spontanée ».
- Une transition d'un électron de la B.C vers un état vide de la B.C du au premier photon. Cette transition provoque l'émission d'un deuxième photon : on parle de « l'émission stimulée ».

II. 7. Transitions directes et indirectes

Pour avoir des transitions entre la bande de valence et la bande de conduction, le photon doit avoir une énergie qui est supérieure au gap du semi-conducteur. Le seuil d'absorption optique dépend alors de la structure de bande du matériau considéré. Tel que décrit au chapitre I.2.6, on peut rencontrer deux cas suivant que la transition soit directe ou indirecte.

La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique, il existe une relation empirique entre l'indice de réfraction et le gap optique : l'indice de réfraction augmente quand le gap optique diminue, ce qui influe dans le fonctionnement des composants utilisés en optoélectronique. En effet, suivant la nature du gap (direct ou indirect) et vu la très faible valeur de la quantité de mouvement ($p=E/c$, avec E de l'ordre de 10^{-19} J et la célérité de la lumière $c = 3 \times 10^8$ ms⁻¹), l'énergie nécessaire pour un photon à produire une paire électron-trou sera différente.

Chapitre II : Semi-conducteurs Magnétiques Dilués de type II-VI et III-V

Un photon d'énergie E_g (E_g : énergie de la bande interdite) peut produire une paire électron-trou dans un semi-conducteur à gap directe assez facilement, car l'électron n'a pas besoin de changer sa quantité de mouvement. Cependant, dans un semi-conducteur à gap indirect, un électron doit subir une variation importante de sa quantité de mouvement, pour pouvoir produire une paire électron-trou. Cela est possible que si l'électron interagit, non seulement avec le photon pour gagner de l'énergie, mais aussi avec la vibration du réseau appelé « phonon ». Ce processus indirect, de gain ou de perte de la quantité de mouvement, génère un rythme beaucoup plus lent dans la production d'une paire électron-trou, puisqu'il nécessite trois entités : un électron, un photon et un phonon.

Le même principe s'applique à la recombinaison des électrons et des trous pour produire des photons. Le processus de recombinaison est beaucoup plus rapide pour un semi-conducteur à bande interdite directe comparativement à un semi-conducteur à bande interdite indirecte, car également dans ce cas, le processus doit passer par un phonon.

Dans le tableau suivant, on donne la valeur du gap et le type du gap, pour quelques matériaux semi-conducteurs [55].

Composé	Structure cristalline	E_g (eV)	Type du gap
AlN	Wurtzite	6.2	D
GaN	Wurtzite	3.44	D
ZnO	Wurtzite	3.40	D
ZnS	Wurtzite ou Zincblende	3.8 ou 3.7	D
ZnSe	Wurtzite ou Zincblende	2.8 ou 2.7	D
GaP	Zincblende	2.27	I
CdTe	Zincblende	1.5	D

TABLEAU II.3 : Structure et valeurs de gap à 300°k pour quelques composés semi-conducteurs (I ou D indique la nature de gap : Indirect ou Direct).

II. 8. Absorption par les porteurs libres

L'absorption par les porteurs libres (électrons ou trous libres) des photons incidents est un processus qui génère des paires électron-trou. Ce processus est important pour les photons d'énergies inférieures au gap [55]. Il est expliqué par le fait que les électrons de la bande de conduction (trous de la bande de valence), absorbent des photons et bougent vers des états supérieurs. Ce phénomène sera largement évalué dans cette thèse (chapitre 4 et 5), on l'observera en zone infrarouge dans les différentes courbes des propriétés optiques des matériaux dopés étudiés.

II. 9. Conclusion

Dans cette partie, nous avons introduit brièvement quelques concepts de base utilisés dans la suite de notre travail. L'objectif de ces rappels sur le phénomène quantique des électrons et sur cette notion de manipulation de spin était de montrer les perspectives d'ouverture d'une nouvelle voie de l'électronique : la "spintronique". Tout en soulignant la grosse tâche à mettre en œuvre par les chercheurs pour arriver à l'intégrer dans l'électronique traditionnelle.

Ainsi, une famille de nouveaux matériaux magnétiques est née : il s'agit des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Après un bref historique, on a exposé la réalisation de ces nouveaux composants, aussi proches que possible des semi-conducteurs usuels et présentant des propriétés magnétiques très couplées aux propriétés électroniques.

Des paramètres fondamentaux sur les interactions magnétiques et les propriétés optiques des matériaux sont dégagés, un certain nombre d'équations utiles sont également définies pour la compréhension des tenants et aboutissants du travail rapporté dans ce manuscrit.

Le chapitre suivant sera consacré à la présentation des fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Ainsi, les bases théoriques sur lesquelles est basée cette méthode de premier principe sont indiquées, autant qu'à la présentation du logiciel Wien2k utilisé, tout au long de ce travail, pour effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques.

Références bibliographiques

- [1] M. N. Baibich et al. Phys. Rev. Lett., **61**, 2472 (1988).
- [2] G. Binasch et al. Phys. Rev. B, **39**, 4828 (1989).
- [3] <http://www2.cnrs.fr/presse/communique/271.htm>.
- [4] M. Julliere. Physics Letters A, **54**, 225 (1975).
- [5] J. S. Moodera et al. Phys. Rev. Lett. **74**, 3273 (1995).
- [6] S. Yuasa et al. Applied Physics Letters, **89**, 042505 (2006).
- [7] J. C. Slonczewski et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **159**, L1 (1996).
- [8] J. Grollier et al. Applied Physics Letters, **78**, 3663 (2001).
- [9] W. H. Rippard et al. Phys. Rev. Lett., **92**, 027201 (2004).
- [10] T. Yang et al. Nat Phys, **4**, 851 (2008).
- [11] X. Lou et al. Nat Phys, **3**, 197 (2007).
- [12] L. E. Hueso et al. Nature, **445**, 410 (2007).
- [13] T. Chanier, « Propriétés magnétiques et structure électronique des semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI », thèse de doctorat, Aix Marseille I, 2008.
- [14] <http://www.visel.net/index.php@index=31.html>
- [15] <http://www.chalmers.se/ap/SV/aktuellt6033/nyhetsarkiv/8220-spin-based>
- [16] <http://www.visel.net/institute/ph4.html>
- [17] D. Ferrand et al. Phys. Rev. B, **63**, 085201 (2001).
- [18] A. Haury et al. Phys. Rev. Lett. **79**, 511 (1997).
- [19] M. Tran, « Phénomène d'injection de spin dans un semi-conducteur à partir d'un contact ferromagnétique », thèse de doctorat, Paris Sud XI, 2009.
- [20] Y. D. Park et al. Science, **295**, 651 (2002).
- [21] Y. J. Zhao et al. Phys. Rev. Lett., **90**, 047204 (2003).
- [22] S. Cho et al. Phys. Rev. B, **66**, 033303 (2002).
- [23] Y. D. Park et al. Appl. Phys. Lett. **78**, 2739 (2001).
- [24] S. Choi et al. Appl. Phys. Lett. **81**(19), 3606 (2002).
- [25] H. Ohno et al. Phys. Rev. Lett. **68**, 2664 (1992).
- [26] H. Ohno, Science **281**, 951(1998).
- [27] F. Matsukura et al. Phys. Rev. B, **57**, 2037 (1998).
- [28] T. Dietl et al. Science **287**, 1019 (2000).
- [29] T. Dietl et al. Phys. Rev. B **63**, 195205 (2001).

- [30] H. Saito et al. **91**, 8085 (2002).
- [31] D. Ferrand et al. Physica B, **1177**, 284 (2000).
- [32] J. Blinowski et al. Phys. Rev. B **53**, 9524 (1996).
- [33] Y. M. Cho et al. *ibid.* **80**, 3358 (2002).
- [34] S. W. Yoon et al. J. Appl. Phys. **93**, 7879 (2003).
- [35] J. H. Kim et al. *ibid.* **92**, 6066 (2002).
- [36] N. Brahim, « Construction et exploitation d'une base de données sur les semi-conducteurs Magnétiques Dilués », thèse de magister, Université de Tlemcen, 2011.
- [37] C. Zener. Phys. Rev., **82**(3), 403 (1951).
- [38] C. Zener. Phys. Rev. **81**(4), 440 (1951).
- [39] P. W. Anderson et al. Phys. Rev., **100**, 675 (1955).
- [40] J. B. Goodenough et al. Phys. Rev. **124**, 373 (1961).
- [41] P. G. De Gennes. Phys. Rev., **118**(1), 141 (1960).
- [42] B. Bechlars et al. Nature Chemistry, **2**, 362 (2010).
- [43] J. B. Goodenough. Physical review, **100** (2), 564 (1955).
- [44] P. W. Anderson et al. Physical review, **79**(2), 350 (1950).
- [45] P. W. Anderson et al. Physical review, **100**(2) 675 1950.
- [46] P. W. Anderson et al. Physical review, **115**(1), 2 (1959).
- [47] J. B. Goodenough et al. Physical review, **124** (2), 373 (1961).
- [48] http://www.cup.unimuenchen.de/ac/kluefers/homepage/L/bac/L_bac_Hr_superexchange.html
- [49] P. Bruno et al. Phys. Rev. Lett. **67**, 1602 (1991).
- [50] D. Mosca et al. J. Magn. Magn. Mat. **94**, L1 (1991).
- [51] http://www.garmanage.com/atelier/index.cgi?path=public&B&Teaching&B&EPFL&B&3_Magnetisme&B&3_Ferro&&id=psyitefg
- [52] <http://guilhaumont.fr/opale/1s-couleurs/co/synth-sous.html>
- [53] F. H. Pollak, « Modulation spectroscopy of semiconductor microstructures in Handbook on semiconductors », ed. M. Balkanski, North-Holland, New-York, 1994.
- [54] F. H. Pollak et al. Solid State Electronics, **38**, 1121 (1995).
- [55] M. Fox, « Optical Properties Of Solids » second edition, éd. Oxford university press, New York, 2010.



Dans ce chapitre, nous nous proposons de décrire succinctement la théorie sur laquelle repose le code FP-LAW (ondes planes augmentées avec linéarisation), en utilisant un potentiel total. Nous donnerons, tout d'abord les principes de base et les fondements théoriques de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité puis nous présenterons les méthodes d'approximation utilisées (pour plus de détails, voir [1,2]). L'organigramme du code Wien2k sera élaboré en fin de chapitre.

III. 1. Introduction

Du fait de l'amélioration constante des puissances de calcul et des développements théoriques durant ces trente dernières années, un certain nombre de techniques permettent actuellement d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques de réseau de matériaux semi-conducteurs formés d'alliages binaires, ternaires ou quaternaires, à partir de leurs constituants microscopiques. Elles utilisent des approches découlant de la mécanique quantique et de la physique statistique.

Il s'agit de décrire et ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre particules qui le composent. La modélisation est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée. Elle est reliée aux méthodes de calculs qui peuvent être subdivisées en trois groupes :

- les méthodes empiriques : on utilise l'expérience pour trouver les paramètres physiques d'un modèle.
- Les méthodes semi-empiriques : mixage des paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prévoir d'autres propriétés à déterminer.
- Les méthodes *ab-initio* [3] qui utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

L'objectif commun à toute technique *ab-initio* est de résoudre l'hamiltonien du système. Seulement, à cause du nombre d'interactions très élevé ce qui rend la résolution de l'équation de Schrödinger une tâche très difficile, voire même impossible, des techniques et des approximations de calculs ne cessent de se développer. C'est dans cet horizon que le développement de la théorie de densité fonctionnelle (DFT) couplée à l'approximation de la densité locale (LDA) a été mise en évidence pour résoudre ce type de problèmes et peut résoudre les systèmes qui peuvent contenir jusqu'à cent atomes par cellule unitaire.

Nous avons utilisé, dans le cadre de cette thèse, une méthode du premier principe, la méthode dite des ondes planes augmentées avec linéarisation et potentiel total (FP-LAPW). Elle est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs menés dans le cadre de cette étude font appel au code *ab initio* et WIEN2k.

Cela ne veut pas dire pour autant que ces méthodes soient rigoureusement exactes, ainsi les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation sont présentées dans ce chapitre. Comme d'ailleurs, le détail des différentes méthodes du premier principe et la méthode LAPW.

III. 2. Equation de Schrödinger

Les propriétés physiques d'un système solide, décrit comme un système unique composé de particules légères (électrons) en mouvement autour de noyaux lourds, sont liées au comportement de sa structure électronique. Dans la mécanique quantique, une description complète d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante Ψ . Ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps [4-7]:

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

C'est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système.

\hat{H} Est l'opérateur Hamiltonien qui rend compte des interactions qui existent entre les noyaux de la molécule, entre ses électrons et entre noyaux et électrons.

E : L'énergie propre du système associée à l'Hamiltonien (énergie cinétique et potentielle).

L'opérateur Hamiltonien non relativiste total (i.e. traitement non relativiste de l'énergie cinétique) d'un cristal est la somme de 5 termes (opérateurs décrivant l'énergie cinétique T et l'ensemble des interactions coulombiennes V), il s'écrit comme suit :

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

dans laquelle les termes $\hat{T}_n, \hat{T}_e, \hat{V}_{n-n}, \hat{V}_{n-e}$ et \hat{V}_{e-e} correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités de système d'unités atomiques ($\hbar = 1, m_e = 1, e^2 = 1$),

L'Hamiltonien de l'équation (III.2) peut être scindé en deux termes : le premier dépend des positions des électrons et des noyaux, et le deuxième dépend des positions des noyaux.

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{III.3})$$

$$\hat{H}_{nucl} = \hat{T}_n + \hat{V}_{n-n} \quad (\text{III.4})$$

$$\hat{T}_n = - \sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} \nabla_{R_{\alpha}}^2 \quad ; \text{opérateur énergie cinétique des noyaux, de masse } m_{\alpha}$$

$$\hat{T}_e = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 \quad ; \text{opérateur énergie cinétique des électrons,}$$

$\hat{V}_{n-n} = + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|}$; potentiel interaction coulombienne répulsive noyaux-
noyaux, Z_{α} et Z_{β} sont la charge des noyaux α et β

$\hat{V}_{n-e} = - \sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_i|}$; potentiel interaction coulombienne attractive noyaux-
électrons.

$\hat{V}_{e-e} = \sum_{i < j} \frac{1}{|r_i - r_j|}$; potentiel d'interaction coulombienne répulsive électrons-
électrons.

Soit :

$$\hat{H} = - \sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} \nabla_{R_{\alpha}}^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} - \sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_i|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (\text{III. 5})$$

∇_i : L'opérateur gradient de la particule i .

R ($i=1...N$) sont les positions des noyaux, N est le nombre de d'atomes dans le système.

r_i ($i=1...M$) représente les coordonnées des électrons, M est le nombre d'électrons.

Les indices α et β se rapportent aux noyaux et les indices i et j aux électrons.

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(\hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e})\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{III. 6})$$

Pour un système possédant N atomes et M électrons, le problème à traiter est un problème à $(N+M)$ particules en interactions électromagnétiques. La complexité du problème devient trop importante sauf pour le cas simple de l'atome d'hydrogène. Des simplifications deviennent essentielles, les trois simplifications généralement utilisées sont:

1. L'approximation de Born-Oppenheimer,
2. Approximation de Hartree -Fock,
3. Les approximations inhérentes à la résolution des équations.

III. 3. Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [8] propose une approche basée sur la grande différence de masse et de vitesse entre le noyau et l'électron. Elle offre la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel dans les calculs ab-initio. Ainsi, le système peut être comparé à un nuage d'électrons gravitant autour d'un champ de noyaux fixes. La fonction d'onde totale du système peut, dans ce cas, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux $\Psi_{nuc}(R)$ et d'une autre fonction d'onde décrivant les positions des électrons $\Psi_{el}(r; R)$:

$$\Psi(R, r) = \Psi_{el}(r; R)\Psi_{nuc}(R) \quad (\text{III.7})$$

Dans cette approximation, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à calculer les énergies mettant en jeu seulement, les effets électroniques des molécules pour des positions nucléaires fixées. Les seules particules à considérer sont désormais les M électrons chargés négativement et se déplaçant dans le potentiel (maintenant externe) des noyaux : Le terme d'énergie cinétique des noyaux est négligé et le terme de répulsion noyaux-noyaux \hat{V}_{n-n} est égal à une constante. L'équation de Schrödinger se résumera donc à :

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad (\text{III.8})$$

Les conséquences de cette double simplification font que l'Hamiltonien total du système (équation III-5) devient :

$$\hat{H}_{el} = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{\alpha, i} \frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r_i|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (\text{III.9})$$

Bien que la double approximation de Born-Oppenheimer permette de réduire de manière significative le degré de complexité, l'équation électronique restant à résoudre demeure un problème à plusieurs corps (elle dépend des coordonnées de tous les électrons et, en raison de leur interaction mutuelle, elle ne peut pas être découplée). Cette équation n'a pas de solution exacte (sauf dans le cas très particulier des ions hydrogénoïdes) et reste trop complexe pour être résolue dans des calculs utilisant les ressources informatiques. En raison de cette difficulté, des approximations supplémentaires sont

requis pour arriver à une solution effective de l'équation pour le cas réel des matériaux, notamment par le couplage de l'approximation de Hartree-Fock.

III. 4. La méthode Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock [9] (HF) est une méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger électronique, elle est la base de pratiquement toutes les méthodes de chimie quantique, ab initio et semi-empiriques [10]. Elle suppose qu'un champ créé à l'emplacement d'un électron est identique à celui produit par tous les autres électrons. L'énergie potentielle du dit électron dans ce champ, ne dépend que des coordonnées de celui-ci, donc du mouvement de tous les autres électrons et indirectement de son propre mouvement. Ainsi, l'hamiltonien ne comprendra plus de terme représentant l'énergie d'interaction entre électrons et par conséquent, la fonction d'onde du système à N électrons peut être décrite par un produit de fonctions mono-électroniques et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons : l'approximation d'H-F permet donc d'aborder le problème à N électrons comme un problème à un seul électron, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons.

Avec la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble pour inclure le principe d'exclusion de Pauli et une combinaison convenable de la méthode (H-F) utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer et la représentation de la fonction d'onde électronique, on aboutit à l'équation de Hartree-Fock décrite par un déterminant de Slater, de N électrons de coordonnées x_N occupant N spin-orbitales Φ_1, \dots, Φ_N .

La fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\Psi_{el}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_N(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \phi_1(x_N) & \phi_2(x_N) & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{III.10})$$

$\phi_i(x_i)$: est la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons, nommée la spin-orbitale.

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est le facteur de normalisation.

L'énergie électronique s'écrit sous la forme :

$$E_0 = \sum_i \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_i | \hat{J} - \hat{K} | \phi_i \rangle \quad (\text{III. 11})$$

\hat{J} : Est le potentiel moyen créé par les électrons.

\hat{K} : Représente la répulsion de deux électrons de même spin.

\hat{h} : Est l'Hamiltonien du cœur ($\hat{h} = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_i|}$)

L'approximation (H-F) est issue de la chimie quantique, elle vise à préserver l'Hamiltonien exact et à trouver une solution d'approcher la fonction d'onde. Elle ne tient pas compte de la corrélation électronique du système et, les répulsions inter-électroniques sont moyennées et non instantanées. Les méthodes les plus importantes [11] pour introduire la corrélation électronique et simplifier, du point de vue numérique les calculs sur les déterminants de Slater sont, d'une part les méthodes appelées post-HF, et d'autre part les méthodes qui dérivent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Ces deux approches présentent toutes les deux des avantages et des inconvénients selon le domaine d'application (le type du système étudié, les propriétés que l'on veut avoir, etc.). Même si les méthodes post HF présentent l'avantage d'intégrer les effets de la corrélation électronique, elles restent souvent lourdes et limitées quant à la taille des systèmes étudiés.

A cet effet, nous nous intéresserons plus à la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle a été abondamment développée et est plus facile à mettre en œuvre. Elle s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF, puisque son formalisme est particulièrement bien adapté aux méthodes numériques.

III. 5. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT

La théorie de la fonctionnelle de densité DFT « *Density Functional Theory* », issue de la physique du solide, cherche notamment à approximer l'Hamiltonien en préservant la densité électronique exacte. Elle s'est rapidement imposée comme un moyen absolument rapide et performant pour obtenir les propriétés électroniques et structurales de l'état fondamental pour tous les éléments de la table périodique [12-14]. Elle était initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, puis élargie aux applications chimiques pour plusieurs raisons [15]:

Chapitre III : Le Cadre Théorique ; La Méthode des Ondes Planes Linéarisées Augmentées FP-LAPW

- ✓ La DFT implique dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- ✓ Elle est appliquée à tout type de système quelque soit ses liaisons : covalentes, ioniques ou mixtes.
- ✓ Les études des systèmes moléculaires de grandes tailles requièrent des ressources informatiques peu importantes en comparant aux calculs de type Post HF.

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité $\rho(r)$ comme étant une variable de base, et d'écrire toute autre grandeur en fonction de cette variable. Cette théorie impose à l'énergie totale d'être une seule et unique fonctionnelle de la densité, et que cette énergie est minimale pour la densité de l'état fondamental. Elle fournit une simplification conceptuelle considérable au problème de résolution de l'équation de Schrodinger., étant qu'elle réduit le nombre de degré de liberté de $3N$ électrons de la fonction d'onde $|\Psi\rangle$, aux degrés de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace de $\rho(r)$ à 3 dimensions.

La densité électronique $\rho(r)$ correspond à la probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume défini, autrement dit elle représente la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire r . Elle est une fonction positive qui dépend simplement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\begin{cases} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases} \quad (\text{III. 12})$$

Où N est le nombre total d'électrons.

En 1927, L. H. Thomas et E. Fermi [16,17] étaient les premiers à exprimer l'énergie d'un atome en représentant son énergie cinétique en fonction de la densité électronique. Cependant, les auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons. En 1928, Dirac [18] a complété ce modèle en introduisant le terme d'échange pour donner le modèle de Thomas-Fermi-Dirac. Néanmoins, ce modèle n'était pas satisfaisant à cause de ses résultats médiocres, qui prédisent que les molécules sont moins stables que les atomes qui les constituent. Quelques années plus tard, J. C. Slater [19] a proposé un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme amélioré avec un

potentiel local. Cette méthode, appelée Hartree-Fock-Slater a été particulièrement utilisée en physique du solide. Toutefois, c'est en 1964 que la DFT a réellement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn [20], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité. Ces théorèmes trouvent, dès l'année suivante, un cadre d'application grâce à l'approche de Kohn-Sham [21].

III. 5. 1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

La formulation de l'équation de Schrödinger basée sur la densité électronique, $\rho(r)$, a pour conséquence les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn présentés ci-après :

1. Le premier théorème (la densité comme une variable de base) : Chaque quantité observable d'un système quantique stationnaire est déterminée par la densité électronique de l'état fondamental, seule. i.e. que le plus important, n'est pas de trouver une bonne approximation à la fonction d'onde de l'état fondamental, mais plutôt de trouver l'énergie E du système comme une fonctionnelle de la densité. En d'autres termes, L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $v_{ext}(r)$ donné.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien. Cela signifie que l'hamiltonien est spécifié par le potentiel externe et le nombre total d'électrons, N , qui peut être calculé à partir de la densité électronique simplement et sur tout l'espace (ce théorème peut être étendu aux systèmes à polarisation de système). Ainsi en principe, en connaissant la densité de charge, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers lui, les propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculées.

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à Hohenberg et Kohn d'exprimer cette fonctionnelle $E[\rho(r)]$ selon l'expression :

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

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

Le premier terme $T[\rho(r)]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique et le deuxième terme correspond à la fonctionnelle d'énergie d'interaction électronique. Toutefois $F[\rho(r)]$ est une fonctionnelle universelle inconnue à cause du 3^{ème} terme $E_{xc}[\rho(r)]$ qui est l'énergie d'échange-corrélation.

2. Le deuxième théorème (le principe variationnel) : Pour un potentiel v_{ext} et un nombre d'électrons N donné, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

Ce deuxième théorème est identique à l'approche de Hartree-Fock (chapitre III-4). Au lieu de la fonctionnelle de la fonction d'onde $\delta E[\Psi]/\delta\Psi = 0$, on l'applique, cette fois, à une fonctionnelle de la densité électronique $\delta E[\rho(r)]/\delta\rho(r) = 0$, au point qui correspond à la densité électronique exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$ du système.

Il stipule que pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$, il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho(r)]$ formulant l'énergie totale en fonction de la densité électronique $\rho(r)$. L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle et la densité $\rho_0(r)$ correspondante est la densité exacte de l'état fondamental.

Cette fonctionnelle donne la plus basse énergie si la densité électronique est celle de l'état fondamental. Elle est traduite en termes mathématiques comme suit:

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{III. 15})$$

III. 5. 2. L'approche Kohn-Sham

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, comme nous l'avons vu auparavant, regroupe deux termes $T[\rho(r)]$ (fonctionnelle d'énergie cinétique) et le terme d'énergie d'interaction électronique: eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement, leurs expressions analytiques pour le système à N électrons interagissant est inconnue.

L'approche de Kohn et Sham est constituée de deux approximations permettant de transformer les théorèmes de H-K en une théorie pratique et facilement exploitable :

- Le système réel étudié (système interactif) est transformé comme un système d'électrons fictifs sans interaction et de même densité $\rho(r)$, de façon à faire apparaître les termes d'interaction comme des corrections aux autres termes.

- Des orbitales sont réintroduites, afin de traiter le terme d'énergie cinétique des électrons de façon plus exacte.

Il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$.

La fonctionnelle exacte d'énergie prend la forme suivante :

$$E[\rho(r)] = T_{KS}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + v_{ext}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{III. 16})$$

Où $V_{ee}[\rho(r)]$ est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et $v_{ext}[\rho(r)]$ est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

L'énergie cinétique de l'état fondamental $T_0[\rho(r)]$ du système fictif est :

$$T_{KS} = -\frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i^{KS} | \nabla^2 | \phi_i^{KS} \rangle \quad (\text{III. 17})$$

ϕ_i^{KS} : est une spin-orbitale de Kohn-Sham. La densité électronique est calculée à partir des orbitales Kohn-Sham selon la relation :

$$\rho(r) = \sum_i n_i |\phi_i^{KS}|^2 \quad (\text{III. 18})$$

n_i : Occupation de l'orbitale i.

Les spin-orbitales sont déterminées à l'aide de l'équation aux valeurs propres :

$$(-\nabla^2 + V_{eff})\phi_i^{KS} = \varepsilon_i \phi_i^{KS} \quad (\text{III. 19})$$

ε_i : est l'énergie d'une orbitale Kohn-Sham et le potentiel effectif V_{eff} (Le potentiel de Kohn-Sham) s'écrit :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{NE} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{III. 20})$$

\hat{V}_{NE} et \hat{V}_{ee} sont l'interaction électron-noyau et celle électron-électron respectivement (équation (III.2)). Le potentiel d'échange-corrélation \hat{V}_{xc} est alors donné par la dérivée fonctionnelle de l'énergie E_{xc} par rapport à la densité ρ :

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

Le potentiel V_{xc} dépend donc de la densité électronique, qui elle-même est définie à partir des fonctions d'onde à une particule. Ces fonctions d'ondes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité. La résolution numérique d'un tel système doit être accomplie de manière auto-cohérente (ou *Self-Consistent Field SCF*), i-e en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel effectif V est obtenu pour lequel le système d'équation est résolu et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouvel potentiel effectif "mieux précisé" peut être calculé. Ce processus est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

Le formalisme de Kohn et Sham est un outil pratique et performant pour la résolution d'une équation faisant intervenir des fonctions d'onde mono-électroniques. Cependant, il a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité demeurant inconnue, au sein de ce formalisme, est la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} .

Afin de résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont de ce fait été envisagées. D'autres approximations doivent être utilisées pour obtenir une solution adéquate. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prise en compte de la non-homogénéité et du caractère non-local de la distribution électronique.

III. 5. 3. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation

➤ **L'approximation de densité locale LDA (*Local Density Approximation*) :**

Cette approximation a été développée dans les années 1960-70 [22, 23], c'est sur elle que repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle consiste à considérer:

1. Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point r ;
2. Le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène : ce qui revient à remplacer dans l'expression de l'énergie d'échange la densité $\rho(r)$ dans un gaz d'électrons inhomogène par $\rho = \text{constante}$ pour un gaz d'électrons homogène. Ce qui suppose que la densité électronique varie lentement (variation négligeable) et peut être calculée en

utilisant le gaz homogène d'électrons. On connaît alors les expressions exactes avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation.

L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{III. 22})$$

Avec : ε_{XC}^{LDA} : est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène avec une densité constante ρ . Le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(r)$ est obtenu à partir de l'équation (III.20) :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta(\rho(r)\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)])}{\delta\rho(r)} \quad (\text{III. 23})$$

La LDA est bien justifiée pour les solides. En effet le modèle de gaz uniforme d'électrons correspond suffisamment aux électrons de la bande de conduction d'un métal. Cette méthode fournit souvent d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométrie, fréquences). L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voir meilleure, que l'approximation de Hartree-Fock. De nos jours, plusieurs potentiels d'échange-corrélation ont été développés pour la LDA. Parmi ces potentiels celui de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [24] est le plus utilisé.

➤ **Approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA)**

La généralisation de la LDA est étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), dans le cas où une polarisation des spins est prise en compte. L'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas ($\rho \uparrow$ et $\rho \downarrow$) [25,26] :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] d^3r \quad (\text{III. 24})$$

L'équation d'onde pour les deux canaux de spins s'écrit :

$$[-\nabla^2 + v_{eff}^\uparrow(r) - \varepsilon_i^\uparrow] \psi_i(r) = 0 \quad (\text{III. 25})$$

$$[-\nabla^2 + v_{eff}^\downarrow(r) - \varepsilon_i^\downarrow] \psi_i(r) = 0 \quad (\text{III. 26})$$

Le potentiel effectif devient :

$$v_{eff}^\uparrow(r) = v_{ext}(r) + \frac{\delta E_{xc}(\uparrow, \downarrow)}{\delta \rho^\uparrow(r)} \quad (\text{III. 27})$$

$$v_{eff}^\downarrow(r) = v_{ext}(r) + \frac{\delta E_{xc}(\uparrow, \downarrow)}{\delta \rho^\downarrow(r)} \quad (\text{III. 28})$$

La LSDA donne des bonnes tendances chimiques, elle est appropriée pour les systèmes à distribution électronique homogène. C'est une bonne approximation pour les systèmes dont la densité électronique varie très lentement. Toutefois, d'autres propriétés physiques restent mal estimées par cette approximation. Parmi les inconvénients de la LDA/LSDA, on peut citer :

- ✓ L'énergie de cohésion des solides est régulièrement surestimée, cette erreur augmente proportionnellement avec la diminution de la taille du système [27].
- ✓ Les longueurs de liaison à l'équilibre sont constamment sous-estimées et l'erreur peut atteindre 10% dans les petits systèmes.
- ✓ La sous-estimation des gaps pour les semi-conducteurs.
- ✓ La surestimation des fréquences de vibration des petits systèmes [28,29].

➤ **L'approximation du gradient généralisé (GGA)**

Les améliorations de l'approche LDA et LSDA se doivent de considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, i-e non-uniforme et non-local, il nous faut donc tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Les fonctionnelles de type GGA permettent de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets.

La solution consiste à rendre l'énergie d'échange-corrélation dépendante, non seulement de la densité électronique $\rho(r)$, mais également de son gradient $\nabla\rho(r)$. Cette méthode est connue sous le nom de la GGA (*Generalized Gradient Approximation*) qui permet d'introduire une combinaison entre la densité locale et des termes dépendant de son

gradient. En pratique, elle traite séparément la partie échange et la partie corrélation. L'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme suit:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r)|\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (\text{III. 29})$$

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

L'avènement de fonctionnelles de type GGA est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT. Les fonctionnelles de la GGA sont multiples. Les plus répandues sont celles de A.D.Becke [30] pour l'échange, celles de J. P. Perdew [31,32], celles de Lee-Yang-Parr [33] pour la corrélation, ainsi que celles de Perdew et Wang [34, 35]. L'utilisation de la GGA permet en effet d'accroître la précision des calculs par rapport à la LDA et permet d'améliorer les paramètres de maille des cristaux et les énergies de cohésion. En revanche, en raison de son caractère local, l'amélioration n'est pas toujours systématique. La GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van der Walls, liées à des corrélations de longue portée.

III. 6. Techniques de résolution

Si les fonctionnelles d'échange et de corrélation sont connues (paragraphe précédent), la résolution des équations de Kohn Sham est théoriquement possible. Néanmoins, la résolution d'un système composé d'un nombre infini d'électrons se mouvant dans un potentiel effectif généré par un grand nombre de noyaux ou d'ions, n'est pas une tâche facile. Pour résoudre numériquement les équations de Kohn-Sham, il faut développer les fonctions d'onde mono-électroniques ψ_i sur des fonctions de base. La décomposition exacte des fonctions d'onde mono-électroniques suppose que le nombre de fonctions de base doit être infini. Mais, pour pouvoir mener le calcul numérique, il faut limiter le développement en utilisant certains critères. Deux classes de bases existent:

- Les bases localisées : qui sont construites sur des gaussiennes centrées sur les atomes du système ayant appel à une représentation des orbitales atomiques.

- Les bases systématiques : chaque fonction dans cette base n'a pas forcément une réalité physique pour le problème étudié, toutefois elles simplifient le traitement mathématique du problème. Elles peuvent être facilement étendues pour améliorer la description de la fonction d'onde globale. Parmi ces bases systématiques, on trouve « les bases d'ondes planes » qui seront utilisées par la suite.

III. 6. 1. Base d'ondes planes

L'utilisation de la base d'ondes planes pour décrire la fonction d'onde permet de faciliter les calculs [36, 37] surtout, par l'utilisation de la transformée de Fourier rapide pour le passage de l'espace réel vers l'espace des moments, en plus pour le calcul des forces de Hellman-Feynman [38], qui agissent sur les atomes.

Pour les systèmes périodiques (exemple des réseaux cristallins), le théorème de Bloch [39] permet de décrire toute fonction d'onde mono-électronique, comme étant le produit d'une onde plane de vecteur d'onde k (vecteur du réseau réciproque) et d'une fonction radiale F décrivant la périodicité du système (donc elle peut se décomposer) en série de Fourier :

$$\psi_{i,k}(r) = e^{ik \cdot r} F(r) = \sum_G c_{i,k,G} e^{i(k+G)r} \quad (\text{III. 30})$$

G : Sont les vecteurs de périodicité du système dans le réseau réciproque.

r : Est le vecteur position du réseau direct.

$c_{i,k,G}$: Les coefficients des ondes planes.

En théorie, la base d'ondes planes employée devrait être infinie. Toutefois, en pratique la base utilisée est finie. Le nombre d'ondes planes peut en principe être obtenu à partir des vecteurs k et G . En pratique, la limitation sur les vecteurs G , se fera à partir d'une énergie de coupure (*cut-off*), E_{cutoff} , qui représente un critère d'arrêt correspondant à une minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique, de sorte que :

$$\frac{1}{2} |k + G|^2 \leq E_{cutoff} \quad (\text{III. 31})$$

Chapitre III : Le Cadre Théorique ; La Méthode des Ondes Planes Linéarisées Augmentées FP-LAPW

Cette énergie de coupure est d'une grande importance pour la précision de calcul. En effet, plus la base utilisée comportera un plus grand nombre d'ondes planes, plus la valeur de l'énergie de coupure sera élevée. Le calcul sera d'autant plus précis mais le temps de calcul sera également d'autant plus important.

Pour obtenir les propriétés telles que l'énergie totale, la densité d'état, la densité de charge, etc., on effectue une opération d'intégration sur les points k dans la zone de Brillouin. Pour une fonction $f_i(k)$ donnée (i l'indice de bande), la valeur moyenne est donnée par la relation:

$$\bar{f}_i = \frac{1}{N_k} \sum_k \bar{f}_i(k) \rightarrow \frac{\Omega_{cell}}{(2\pi)^2} \int \bar{f}_i(k) dk \quad (\text{III. 32})$$

Avec :

Ω_{cell} : le volume de la maille dans l'espace réel.

$\frac{\Omega_{cell}}{(2\pi)^2}$: le volume de la zone de Brillouin.

Dans l'équation (III.32), les sommes sont déterminées grâce à un échantillonnage des points k . Ainsi, la résolution des équations de Kohn et Sham s'effectue sur une grille de points k choisie de façon à décrire de la meilleure façon la zone de Brillouin. Plusieurs méthodes permettent l'obtention des grilles de points k , on citera la méthode de Chadi et Cohen [40], mais la plus utilisée et la plus simple est celle de Monkhorst et Pack [41, 42].

L'utilisation d'une base d'ondes planes présente plusieurs avantages parmi lesquels :

- ✓ tout l'espace est traité de la même façon,
- ✓ elle est complète,
- ✓ les ondes planes sont mathématiquement simples, ainsi leurs dérivées sont des produits dans l'espace k ,
- ✓ E_{cutoff} est le seul critère de convergence,
- ✓ Les ondes planes ne dépendent pas des positions atomiques.

Par contre, elle présente également quelques inconvénients :

- ✓ augmentation rapide du temps et de la mémoire nécessaire aux calculs pour décrire des états électroniques de faible intérêt chimique.
- ✓ lenteur de convergence des ondes planes dans la description de la région du cœur (ex. Les excitations des états du cœur) : les fonctions d'onde présentent de fortes oscillations à proximité du noyau et peuvent être contractées, ainsi le nombre d'ondes planes nécessaires à leur description devient excessif.

Pour contourner ce dernier problème, plusieurs solutions sont envisageables [43]. La première alternative est la base APW, introduite par Slater, mais n'est plus applicable de nos jours. Sauf que les améliorations qu'on a apportées l'ont rendu plus captivante.

L'idée de Slater vise à augmenter la base d'ondes planes par des fonctions plus adaptées pour décrire ces variations. Ainsi, des harmoniques sphériques seront multipliées par des fonctions radiales de l'équation de Schrödinger. Ces fonctions seront utilisées comme base dans des sphères de rayon « *Muffin-Tin* », centrées autour de chaque atome de la maille et les ondes planes seront gardées pour la description de la fonction d'onde dans la région interstitielle.

III. 6. 2. La méthode des ondes planes (APW)

En 1937, Slater formula la méthode APW (*Augmented Plane Wave*) dans son article [44]. Il introduisit des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron (formulation qui coïncide aujourd'hui avec les équations de Kohn-Sham). L'idée consiste à partitionner l'espace en deux parties :

- i. Une région à l'intérieur des sphères atomiques appelées « *Muffin-Tin* » qui entourent les noyaux et ne se chevauchent pas. Le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome;
- ii. Une région hors des sphères, appelée région interstitielle. Elle se situe entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont toutes deux plus lisse.

Par conséquent, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée, tel que le montre la figure III.1.

- ✚ Solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT (région I).
- ✚ Ondes planes pour la région interstitielle (région II).

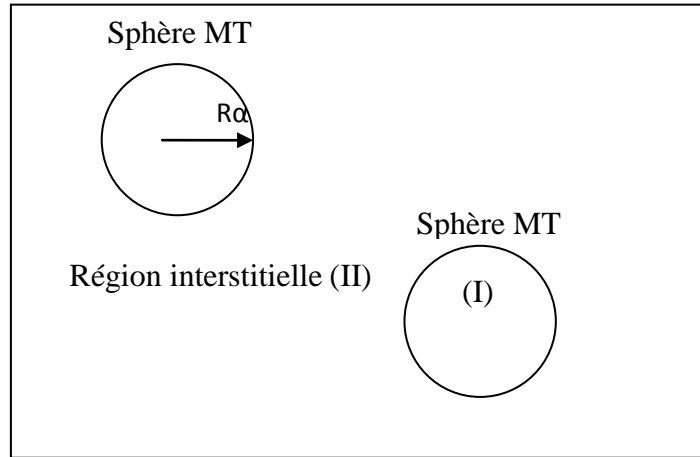


FIGURE III.1 : Partition de l'espace par la méthode APW

Pratiquement, l'idée est la suivante : à l'intérieur de la région interstitielle, le potentiel est quasiment constant et les électrons sont pratiquement libres, ce qui permet l'utilisation d'onde planes pour mieux décrire les fonctions d'onde. Par contre, près du noyau, les électrons ont un comportement semblable à celui qu'ils ont dans un atome libre, ce qui requiert le choix d'une base de fonctions atomiques pour décrire les fonctions d'onde de manière exacte.

La fonction d'onde $\Psi(r)$ s'écrit :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III.33})$$

Où : R_{α} : représente le rayon de la sphère MT.

Ω : est le volume de la maille primitive.

Chapitre III : Le Cadre Théorique ; La Méthode des Ondes Planes Linéarisées Augmentées FP-LAPW

C_G et A_{lm} : sont les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique Y_{lm} .

K : est le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin.

G : Le vecteur du réseau réciproque.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{III. 34})$$

$V(r)$: est le potentiel Muffin-Tin.

E_l est l'énergie de linéarisation.

Cette méthode présente un problème, dans la relation (III.33), la continuité de l'énergie cinétique à la limite de la sphère n'est pas assurée. Or, il est indispensable d'imposer cette difficulté dans la méthode, en définissant des coefficients A_{lm} en fonction des coefficients C_G des ondes planes dans les régions interstitielles. Les coefficients A_{lm} sont donnés par la relation :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^2}{\Omega^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|Kg|R_\alpha) Y_{lm}^* \quad (\text{III. 35})$$

j_l est la fonction de Bessel donnée par : $j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} j_{l+\frac{1}{2}}(x)$

Ce formalisme fournit une description relativement satisfaisante pour un empilement compact de structure cubique faces centrées ou pour un hexagonal compact. En revanche, ce modèle devient beaucoup moins fiable à mesure que la symétrie et que la coordination diminuent. En outre, même si le problème de la continuité de l'énergie cinétique à la limite de la sphère a été résolu par l'équation (III.35), une difficulté toujours persiste dans cette même équation.

En effet, dans le dénominateur de l'équation concernée, la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, ce qui séparera les fonctions radiales des fonctions d'onde plane. Pour résoudre cette difficulté, on a apporté certaines modifications à la méthode APW. On notera celles proposées par Koelling [45] et par Andersen [46]. Le principe est de représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, ce qui conduit à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW.

III. 6. 3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave) est fondamentalement une amélioration de la méthode précédente (APW). Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [47]. Elle fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins.

Elle reprend la subdivision en deux espaces, l'amélioration apportée concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères « *Muffin-Tin* » sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans un traitement non relativiste, la fonction d'onde de la base LAPW est donnée par :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III. 36})$$

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que A_{lm} . Ils sont tous les deux fixés de telle sorte que l'onde LAPW soit continue et à dérivées continues sur les sphères MT. La fonction $\dot{U}_l(r)$ est la dérivée de $U_l(r)$, par rapport à l'énergie. Elle doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III. 37})$$

L'addition de la dérivée de la fonction radiale dans la méthode LAPW permet une amélioration de la flexibilité de cette base. Elle permet l'obtention de toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. L'efficacité de cette méthode dépend du calcul de structures de bandes électroniques, du nombre de fonctions de base utilisées, qui sont déterminées par la forme de la densité électronique sur les surfaces des sphères atomiques.

III. 6. 4. La méthode FP-LAPW

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [48] à été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « *muffin-tin* » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III. 38})$$

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves: FP-LAPW*) [49] ,aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel de Kohn-Sham. Il est développé en séries de Fourier dans les régions interstitielles et en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique. Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « *full-potential LAPW* ».

D'après la relation précédente, le potentiel $V(r)$ a une dépendance angulaire à l'intérieur par l'intervention d'harmoniques sphériques et une dépendance de la série de Fourier à l'extérieur de la sphère « *Muffin-Tin* ».

III. 6. 5. Construction des fonctions radiales

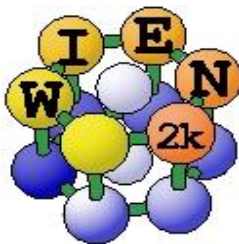
Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- ✚ Les fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie.
- ✚ Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour déterminer le moment angulaire de coupure l_{max} et de représenter le cutoff G_{max} des ondes planes dans la sphère de « Muffin-Tin » pour un rayon R_{amin} (le plus petit rayon Muffin-Tin). Une méthode cohérente consiste à choisir des coupures (cutoff) de manière à avoir $R_{amin} * G_{max} = l_{max}$. Les calculs de FP-LAPW sont généralement très bons pour $R_{\alpha} * G_{max}$ dans l'intervalle 7-9.

III. 7. Le code de calcul Wien2k

Une application très réussie de la méthode FP-LAPW est le programme



Wien, un code développé par Blaha, Schwartz et Luitz [50, 51] de l'institut de Chimie des matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche).

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k, une version suivante du code Wien, qui permet de calculer les fonctions d'onde de Kohn et Sham dans tout l'espace de façon très précise.

Pour chaque calcul, nous précisons les paramètres importants :

- i. les rayons de muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (rayon de Bohr);

- ii. le paramètre de coupure $RK_{\max} = R_{\min} \times K_{\max}$, avec R_{\min} le plus petit R_{mt} et K_{\max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres ;
- iii. G_{\max} , la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en onde plane de la densité de charge ;
- iv. le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin, pour la convergence et pour le calcul des propriétés optiques.

Les orbitales de *Kohn* et *Sham* sont développées dans une base d'onde plane linéairement augmentée qui est utilisée dans la construction des équations séculaires généralisées (i.e. inclus même la base de la matrice de chevauchement) à partir d'un potentiel de départ qui est la superposition des potentiels atomiques tronquée au rayon muffin-tin (le rayon des sphères non chevauchées centrées à chaque site nucléaire). La diagonalisation produit les premières valeurs propres et les vecteurs propres en chaque point- k de la zone de *Brillouin*. Les densités du spin sont construites par la suite. A partir desquelles des nouveaux potentiels sont obtenus par la combinaison des multipôles, *Fourier*, et des techniques numériques pour résoudre l'équation de *Poisson*. Donc, une nouvelle matrice séculaire est générée. Ce cycle est répété plusieurs fois jusqu'à atteindre une certaine condition de convergence. La correction relativiste peut être incluse pour les états du cœur, et approximativement pour les états de valence (correction scalaire relativiste).

Le calcul de la structure électronique avec Wien2k se fait en deux étapes distinctes :

1. **Une étape d'initialisation** : Après enregistrement dans un fichier des paramètres de la structure atomique du cristal, on procède à l'étape d'initialisation pour enclencher plusieurs programmes de création de fichiers "*inputs*" nécessaires au calcul.

- ✚ **NN** : Dans ce programme les positions atomiques dans la maille élémentaire sont spécifiées. Il calcule aussi les distances entre tous les plus proches voisins des atomes, et vérifie que les sphères atomiques correspondantes ne se chevauchent pas. Si un chevauchement se produit, un message d'erreur est affiché sur l'écran.

- ✚ **LSTART** : Ce programme génère des densités atomiques qui sont utilisées par DSTART pour générer la densité de départ pour le calcul SCF. En outre, il crée les potentiels atomiques qui sont tronqués au rayon MT.
- ✚ **SYMMETRY** : Il génère les opérations spatiales du groupe de symétrie. Il compare aussi les opérations de symétrie générées avec celles déjà présentes. En cas de désaccord, un avertissement est donné dans la sortie. En plus le groupe ponctuel de chaque site atomique est déterminé et l'expansion LM pour les harmoniques du réseau est générée.
- ✚ **KGEN** : Ce programme génère la maille k dans de la zone irréductible de Brillouin sur une grille de points spéciale. KGEN a besoin, comme entrée interactive, du nombre total de k-points dans la zone de Brillouin.
- ✚ **DSTART** : Ce programme génère la densité électronique de départ par une superposition de densités atomiques générées avec LSTART.

2. Une étape de calcul auto-cohérent: Quand les étapes d'initialisation sont terminées, un cycle self consistant (SCF) est initialisé et répété jusqu'à ce que la convergence soit vérifiée (Figure III-2). Ce cycle se décompose selon les étapes suivantes :

- ✚ **LAPW0** : Calcule le potentiel total V_{tot} comme la somme du potentiel V_c de Coulomb, obtenu par résolution de l'équation de POISSON, et du potentiel V_{xc} d'échange-corrélation obtenu au moyen de la LSDA.
- ✚ **LAPW1** : Calcule les coefficients matriciels de l'Hamiltonien dans la base d'ondes LAPW et trouve par diagonalisation les valeurs propres et les vecteurs propres.
- ✚ **LAPW2** : Calcule la densité des électrons de valence et détermine le niveau de Fermi.
- ✚ **LCORE** : Ce programme calcule les états de cœur (y compris relativiste Spin-Orbit ou non relativiste) à l'intérieur des sphères M, en ne gardant que la partie sphérique du potentiel
- ✚ **MIXER** : Les densités électroniques de cœur, semi-cœur et les états de valence sont ajoutées pour obtenir la nouvelle densité électronique. Cette dernière est mélangée avec la densité de sortie (ancienne) et devient une densité d'entrée

Chapitre III : Le Cadre Théorique ; La Méthode des Ondes Planes Linéarisées Augmentées FP-LAPW

pour le cycle suivant. Plusieurs schémas de mixture sont mis en œuvre, mais nous mentionnons le plus simple, celui de Pratt :

$$\rho_{new}(r) = (1 - \alpha)\rho_{old}(r) + \alpha(\rho_c(r) + \rho_v(r)) \quad (\text{III. 39})$$

Où α est le paramètre de mélange.

Les principales étapes de calcul en utilisant le code de Wien2k sont illustrées sur l'organigramme de la figure III-2 ci-contre.

Chapitre III : Le Cadre Théorique ; La Méthode des Ondes Planes Linéarisées Augmentées FP-LAPW

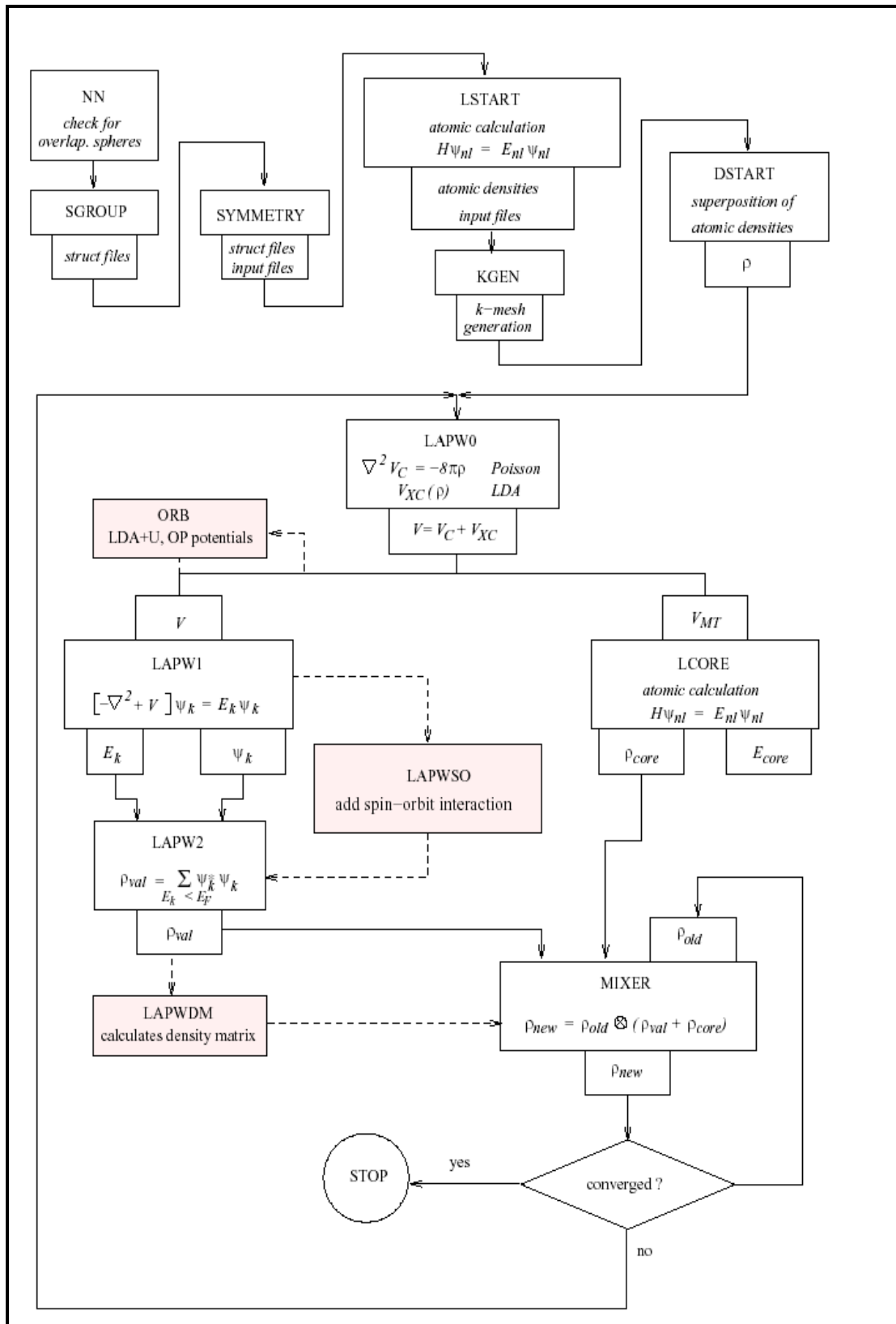


FIGURE III.2 : Cycle utilisé par l'organigramme du code Wien2K

III. 8. Conclusion

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. La base fondamentale est la résolution de l'équation de Schrödinger. Ainsi, nous avons débuté ce chapitre par définir des paramètres fondamentaux de mécanique quantique. Les diverses méthodes de résolution approchée (Born et Oppenheimer, approximation des électrons libres Hartree-Fock) de l'équation de Schrödinger électronique et de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide sont rappelées.

Ce chapitre constitue également une introduction aux principes généraux de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), il nous a permis tout d'abord d'indiquer les fondements théoriques sur lesquels est basée cette méthode de premiers principes, tel que les théorèmes de Hohenberg et Kohn et l'approche Kohn-Sham.

Par ailleurs cette partie du travail donne un aperçu des diverses implémentations utilisées (LDA, LSDA, GGA), on inclut également la présentation des concepts théoriques relatifs aux approches connues sous le nom d'analyse topologique, comme le développement de bases linéarisées (Ondes planes APW, ondes planes augmentées LAPW) et orbitales «*muffin-tin*» (FP-LAPW).

La dernière partie du chapitre porte sur la description du code de calcul Wien2k, une application très réussie pour la résolution numérique des fonctions d'onde de Kohn et Sham dans tout l'espace et de façon très précise. Ce programme Wien2k repose sur un traitement tous électrons du matériau et constitue un logiciel complet pour le calcul des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des solides.

Références bibliographiques

- [1] C.Frayret. « Le cadre théorique de la fonctionnelle de la densité ». Thèse doctorat. Université Bordeaux I, pp 88-133, 2004.
- [2] N. Lebga. « Rappels des éléments théoriques ». Thèse doctorat. Université Sétif, pp 13-34, 2011.
- [3] M. Springborg. « Methods of electronic-structure calculations: from molecules to solids ». édité par Wiley (New york, 2000).
- [4] E. Schrödinger, Ann. Physik **79**, 361 (1926).
- [5] I. N. Levine. « Quantum Chemistry ». 5th ed. Prentice Hall, New Jersey, (2000).
- [6] A. Szabo and N. S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry. Dover Publications. New York, (1996).
- [7] A. R. Leach, « Molecular Modelling - Principles and Applications ». Addison Wesley Longman Limited, (1996).
- [8] M. Born and J.R. Oppenheimer. Ann. Phys. **87**, 57 (1927).
- [9] A. Szabo and N.S. Ostlund. « Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Theory ». Ed. McGraw-Hill, New York (1989).
- [10] J.P. Perdew et al. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [11] P. Botschwina and S. Schmatz, « The Structure, Energetics and Dynamics of Organic Ions ». John Wiley and Sons Ltd, Edited by T. Baer, C.Y. Ng and I. Powis (1996).
- [12] Chris-Kriton Skylaris. Thèse de doctorat, « The Computing Modelling of Heavy Atom Chemistry ». Université de Cambridge, (1999).
- [13] C. Adamo et al, Journal of Molecular Structure, Theochem, **493**, 145 (1999).
- [14] C. Corminboeuf et al. Journal of Molecular Structure. Theochem.**762**, (2006)
- [15] W. Koch and M.C .Holthansen. « A Chemist's Guide To Density Functional Theory ». 2nd Ed. Wiley-VCH, Weinheim, Federal Republic of Germany.
- [16] L. Thomas. H. Proc. Cambridge. Philos. Soc. **23**, 542 (1927).
- [17] E. Fermi. Rend. Accad. Lincei. **6**, 602 (1927).
- [18] P. Dirac. A. Proc. Cambridge Philos. Soc. **26**, 376 (1930).
- [19] J. C. Slater. Phys. Rev. **81**, 385 (1951).
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [21] W. Kohn and L.J. Sham. Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [22] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. **136**, B864 (1964).

- [23] J. R. Smith. Phys. Rev. Lett. **25**, 1023 (1970).
- [24] J.P.Perdew et al. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [25] P. M. Marcus. Int. J. Quant. Chem. Symp. **1**, 567(1967).
- [26] N. Elyashar and D. D. koelling, Phys. Rev. B. **13**, 5362 (1976).
- [27] G. Ortiz and P. Ballone. Phys. Rev. B. **43**, 6376 (1991).
- [28] R.O. Jones. J. Chem. Phys. **71**, 1300 (1979).
- [29] P. Ballone and G. Galli. Phys. Rev. B. **42**, 1112 (1990).
- [30] A. D. Becke. Phys. Rev. A. **38**, 3098 (1988).
- [31] J. P. Perdew. Phys. Rev. B. **33**, 8822 (1986).
- [32] J. P. Perdew. Phys. Rev. B. **38**, 7406 (1986).
- [33] C, Lee et al. Phys. Rev. B. **37**, 785 (1988).
- [34] J. P. Perdew. « Electronic Structure of Solids ». Ed. P. Ziesche and H. Eschrig Akademie Verlag, Berlin. (1991).
- [35] J. P. Perdew et al. Phys. Rev. B. **54**, 16533 (1996).
- [36] C. J. Cramer and D. G. Truhlar. Chem. Phys. **11**, 10757 (2009).
- [37] J. Hafner. J. Comput. Chem. **29**, 2044 (2008).
- [38] R. P. Feynman. Phys. Rev. **56**, 340 (1939).
- [39] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. « Solid State Physics». Saunders College Publishing, Fort Worth, TX, U.S.A, (1976).
- [40] D. J. Chadi and M. L. Cohen. Phys. Rev. B. **8**, 5747 (1973).
- [41] H. J. Monkhorst and J.D. Pack. Phys. Rev. B, **13**, 5188 (1976).
- [42] H. J. Monkhorst and J.D. Pack. Phys. Rev. B. **18**, 5897 (1978).
- [43] D. J. Singh. « Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method ». Kluwer Academic, (1994).
- [44] C. Slater. Phys. Rev. **51**, 151 (1937).
- [45] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F. **5**, 2041 (1975).
- [46] O.K. Andersen. Phys. Rev. B. **12**, 3060 (1975)
- [47] T.L. Loucks. « The Augmented Plane Wave Method ». Benjamin. New York (1967).
- [48] E. Wimmer et al. Phys. Rev. B. **24**, 864 (1981).
- [49] D. R Hamann. Phys. Rev. Lett. **212**, 662 (1979).
- [50] P. Blaha et al. WIEN97. Technical University. Vienna, (1997).
- [51] P. Blaha et al. «An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties». Techn. Universitat. Wien, Austria, (2001).



Ce chapitre de thèse porte sur l'étude des réponses électroniques, magnétiques et optiques des matériaux à base de semi-conducteurs II-VI. Ici nous avons déterminé les structures d'équilibre et de bandes, la densité de charge et d'état, la fonction diélectrique ainsi que les propriétés optiques, telles que le coefficient d'absorption, la réflectivité et la réfraction, du ZnS et de ses composés ternaires et quaternaires.

IV. 1. Introduction

Les semi-conducteurs binaires à base de Zinc, les plus souvent utilisés, sont : le ZnO, le ZnS, et le ZnSe. Ce sont des semi-conducteurs II- VI, i-e constitués par l'association d'un élément de la colonne II avec un élément de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleïev. Ils font l'objet d'un intérêt considérable et sont très étudiés pour leurs propriétés optiques, électroniques, magnétiques et structurales. On examinera particulièrement dans cette thèse, la description de l'élaboration et les caractérisations du composé binaire ZnS et de ses composants ternaires et quaternaires par dopage de métaux, tels que le Fe, Mn, Cr, Co, Ni et Cu.

Le sulfure de zinc (ZnS) est l'un des premiers semi-conducteurs découverts et possède des propriétés physiques remarquables. Il s'agit d'un composé important des semi-conducteurs du groupe II-V, il montre une polyvalence remarquable et prometteuse pour les nouvelles propriétés fondamentales. Le ZnS présente une grande importance dans l'industrie des matériaux à propriétés électroniques, c'est un candidat favorable pour des technologies optiques et entre dans la fabrication de nombreux produits tels que : le revêtement antireflets pour les cellules solaires à hétérojonction [1], les diodes électroluminescente dans le visible et le proche UV [2, 3] et d'autres dispositifs luminescents [4-11] et optoélectroniques , comme la diode électroluminescente à lumière bleue [12], les photo-détecteurs et les cellules solaires, qui permettent une large application dans le domaine de l'affichage [13,14]. Les mémoires optiques de haute densité, les conducteurs transparents, les capteurs et les lasers [15-18], sont également des applications potentielles de ce type de semi-conducteurs.

A température ambiante, le sulfure de Zinc a une énergie de bande interdite importante (respectivement 3.66 eV et 3,77 eV pour les structures zinc blende et wurtzite) [19] et une structure de bande à gap direct. Les semi-conducteurs binaires II-VI dopés avec des métaux de transition ont été largement étudiés, notamment pour des applications magnéto-électroniques et magnéto-optiques : le but est d'obtenir une température de Curie (T_c) élevée [20-26].

Ces semi-conducteurs dopés avec des métaux de transition sont appelés « semi-conducteurs magnétiques dilués » (*Diluted Magnetic Semiconductor DMS*). Ils pourraient être intégrés avec des dispositifs semi-conducteurs pour des applications en spintronique.

Chapitre IV : Les Propriétés du Composé Binaire ZnS et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

Au cours des dernières années, de nombreux travaux ont été effectués autour du dopage du ZnS [27-40] afin d'améliorer sa conductivité et ses propriétés optoélectroniques.

Nous commençons par un aperçu sur la description de sa structure et quelques détails des calculs et des différents paramètres choisis. On étudiera le composé binaire ZnS et quelques composés ternaires et quaternaires y afférents, en introduisant différentes impuretés magnétiques, et discerner ainsi leurs impacts sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques du semi-conducteur binaire ZnS. Nous poursuivrons par des discussions sur les avantages pour certaines applications potentielles

IV. 2. Détails des calculs

Le matériau utilisé pour réaliser notre structure binaire est un composé appartenant à la famille des semi-conducteurs II-VI : le ZnS. Les structures ternaires et quaternaires utilisées dans nos calculs dérivent de ce composé binaire.

Les semi-conducteurs II-VI sont polymorphes, ce qui signifie qu'ils peuvent cristalliser selon plusieurs formes, dont particulièrement la cubique zinc-blende dite sphalérite ou bien l'hexagonale dite Wurtzite. Même si les deux structures sont toutes les deux stables thermodynamiquement, la structure wurtzite reste moins étudiée par rapport à celle zinc-blende. Pour cette raison, notre choix s'est porté sur la Wurtzite afin d'apporter plus d'informations sur les différentes propriétés du ZnS cristallisant dans cet agencement.

Dans la structure wurtzite [41], la cellule unité est hexagonale et contient 4 atomes positionnés à :

$$(1/3, 2/3, 0)a \text{ et } (2/3, 1/3, \eta/2)a \text{ pour les atomes du 1}^{\text{er}} \text{ type}$$
$$\text{et } (1/3, 2/3, \eta u)a \text{ et } (2/3, 1/3, \eta(u+0.5))a \text{ pour les atomes du 2}^{\text{ème}} \text{ type}$$

$\eta = c/a$ et u est le paramètre interne, (c et a sont les paramètres de maille de la structure wurtzite définie déjà dans le premier chapitre).

- Pour le composé binaire ZnS, nous avons utilisé dans ce travail une super-cellule contenant 16 atomes (8 atomes de zinc et 8 atomes de soufre).
- Pour les composés ternaires, un atome de zinc est substitué par une impureté magnétique ce qui nous donne une concentration de 12.5%.

Chapitre IV : Les Propriétés du Composé Binaire ZnS et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

- Dans les quelques composés quaternaires que nous avons étudiés, deux atomes de zinc sont remplacés par deux impuretés d'espèces différentes.

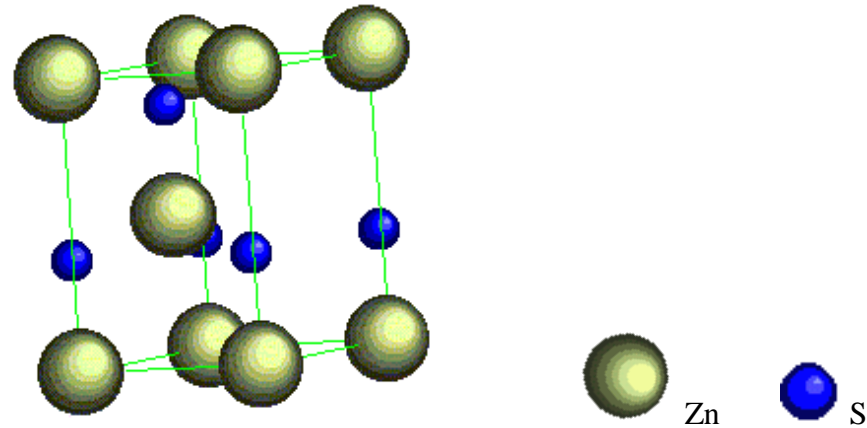


FIGURE IV.1: Structure wurtzite.

Comme rapporté au précédent chapitre, nous utiliserons dans notre étude, des calculs de premiers principes, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [42,43] et de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), implémentée dans le code Wien2k [44].

Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité en utilisant l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) selon les paramètres de Perdew et Wang [45].

Les calculs à spin polarisé, ont été effectués en utilisant deux densités : celle de spin majoritaire (spin up \uparrow) et celle de spin minoritaire (spin down \downarrow).

Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques (ou les sphères atomiques) jusqu'à la valeur $l_{\max} = 10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle. Pour obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec une coupure :

$$K_{\max} R_{\text{mt}} = 8$$

Où R_{mt} représente le rayon moyen des sphères muffin-tin et K_{\max} est le cut-off des ondes planes.

On doit préciser que la notion du rayon « muffin-tin » n'a pas réellement un sens physique, mais le choix de ce rayon a un rôle très important dans la méthode FP-LAPW [46,47]. Etant donné que de faibles valeurs de ces rayons impliquent une région

Chapitre IV : Les Propriétés du Composé Binaire ZnS et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

interstitielle plus étendue et, comme cette région est traitée par des ondes planes, le temps de calcul en sera plus important.

L'intégration a été effectuée sur les points k spéciaux, de la zone de Brillouin, en utilisant le schéma de Monkhorst-Pack [48,49]. Dans nos calculs, l'optimisation structurale nécessite une convergence pour chaque calcul self-consistent et donc le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge pour une valeur inférieure à 0.1 mRyd.

L'ensemble des paramètres utilisés pour nos calculs est rassemblé dans le tableau (IV.1).

Composé	R _{mt}	Nombre de points spéciaux K	R _{mt} K _{MAX}
ZnS	2/1.8	172	8
ZnCrS	2/1.9/1.8	172	8
ZnMnS	2/1.9/1.8	172	8
ZnFeS	2/1.9/1.8	172	8
ZnCoS	2/1.9/1.8	172	8
ZnNiS	2/1.95/1.8	172	8
ZnCuS	2/2/1.8	172	8

TABLEAU IV.1 : Différents paramètres utilisés dans le calcul.

IV. 3. Propriétés structurales

La détermination des structures d'équilibre est la première étape de tout calcul. L'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre du réseau et le module de compressibilité (*Bulk modulus* ou module de rigidité). Cette grandeur exprime le taux de variation de la pression P dans le système en fonction du volume V.

Ces grandeurs sont obtenues par une extrapolation de la courbe d'énergie obtenue $E_{tot}(V)$, par l'équation empirique de Murnaghan [50] donnée par la formule suivante :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B \cdot P}{B} \right)^{-1/B} \quad (IV.1)$$

Chapitre IV : Les Propriétés du Composé Binaire ZnS et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

Le module de compressibilité B est déterminé par la relation suivante:

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

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminée par :

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

$$E(V) = E_0 + \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V/V_0)^{B'}}{B' - 1} + 1 \right] + \frac{BV_0}{B'} \left(\frac{-1}{B' - 1} - 1 \right) \quad (IV-4)$$

$$E(V) = \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V/V_0)^{B'}}{B' - 1} + 1 \right] + cst \quad (IV-5)$$

Où B et B' représentent respectivement le module de compressibilité et sa dérivée, V₀ étant le volume à l'état fondamental.

Dans les figures ci-dessous (IV.2 à IV.8), nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé binaire, respectivement du ZnS et des composés ternaires ZnXS (X= Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni), dans leurs structures wurtzite.

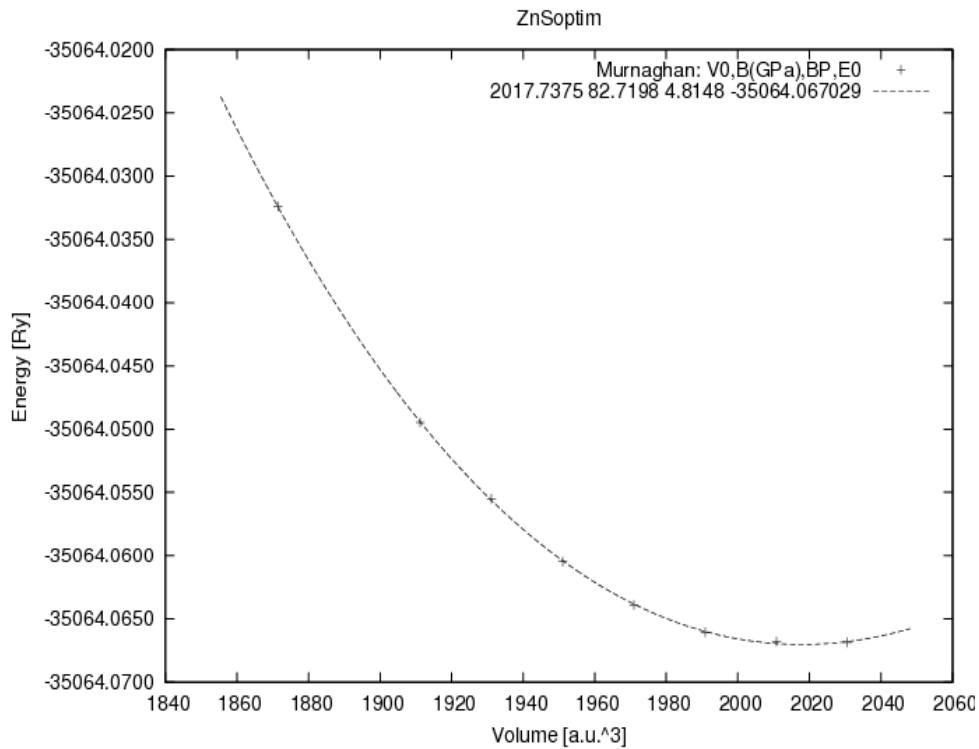


FIGURE IV. 2 : Variation de l'énergie totale du composé binaire ZnS en fonction du volume.

Chapitre IV : Les Propriétés du Composé Binaire ZnS et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

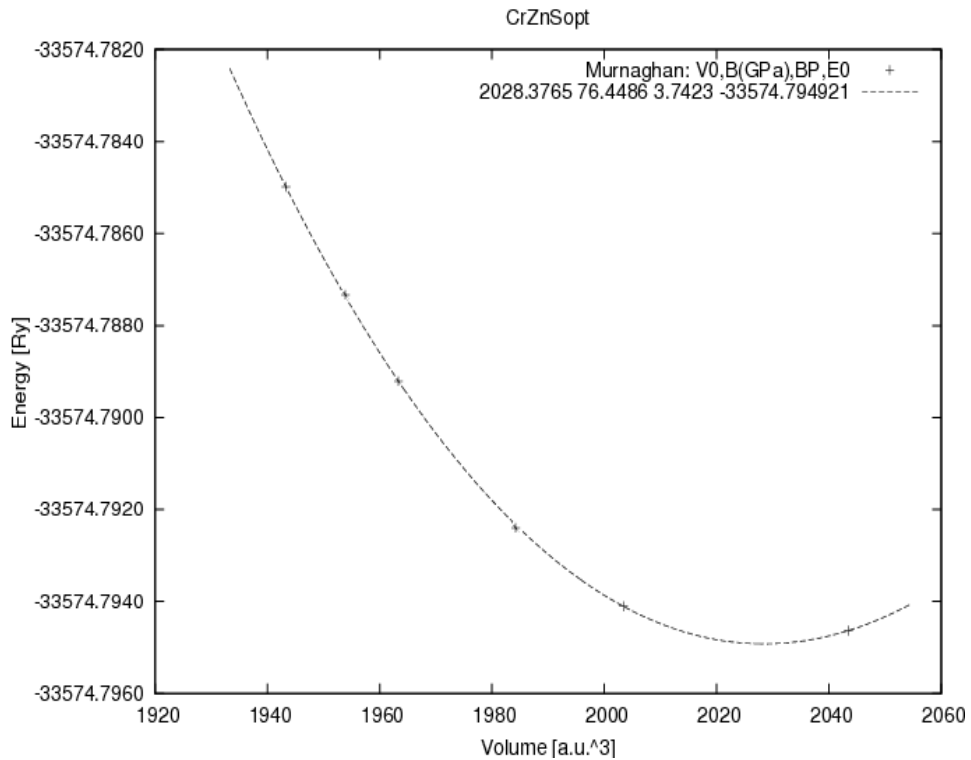


FIGURE IV.3 : Variation de l'énergie totale du composé ternaire ZnCrS en fonction du volume.

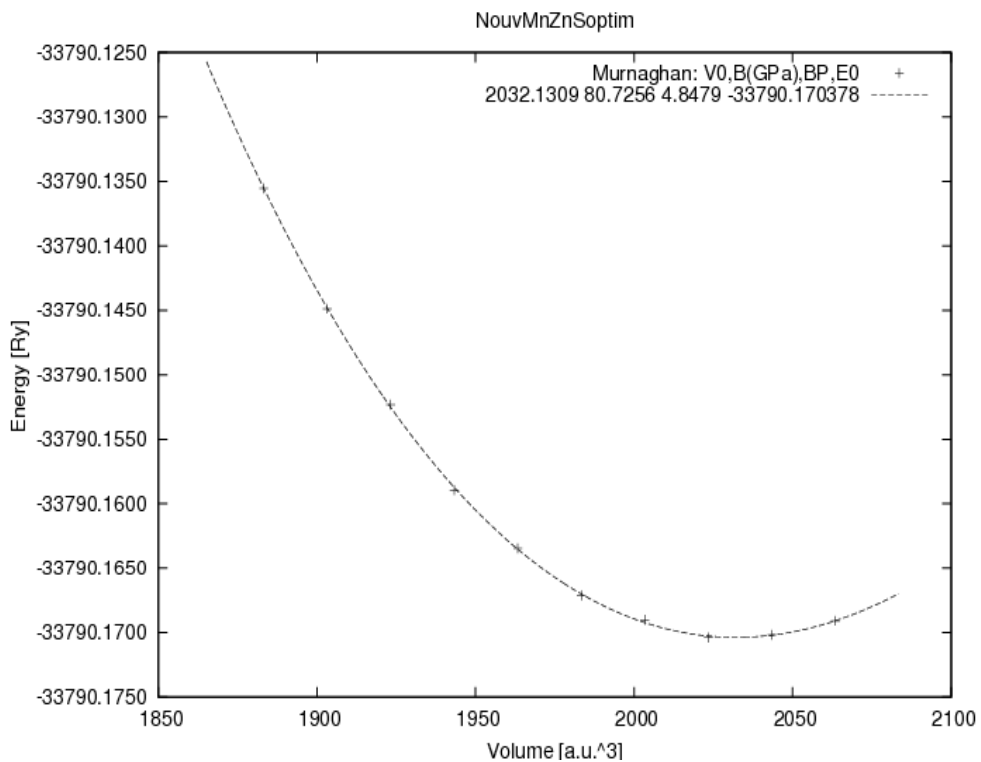


FIGURE IV.4 : Variation de l'énergie totale du composé ternaire ZnMnS en fonction du volume.

Chapitre IV : Les Propriétés du Composé Binaire ZnS et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

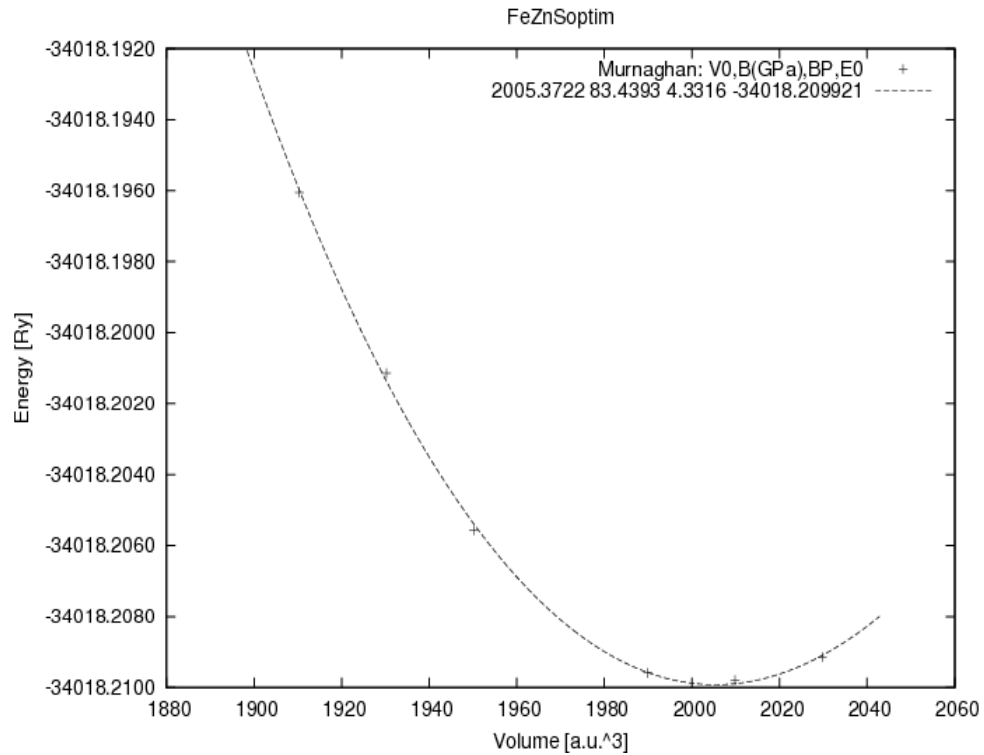


FIGURE IV.5 : Variation de l'énergie totale du composé ternaire ZnFeS en fonction du volume.

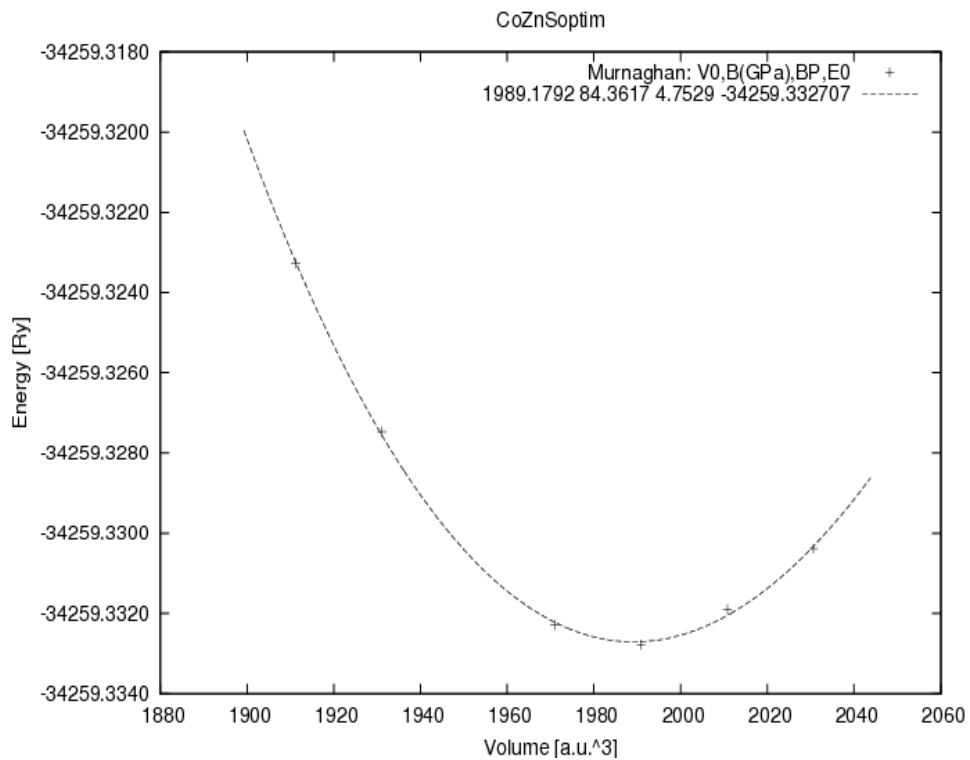


FIGURE IV.6 : Variation de l'énergie totale du composé ternaire ZnCoS en fonction du volume.

Chapitre IV : Les Propriétés du Composé Binaire ZnS et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

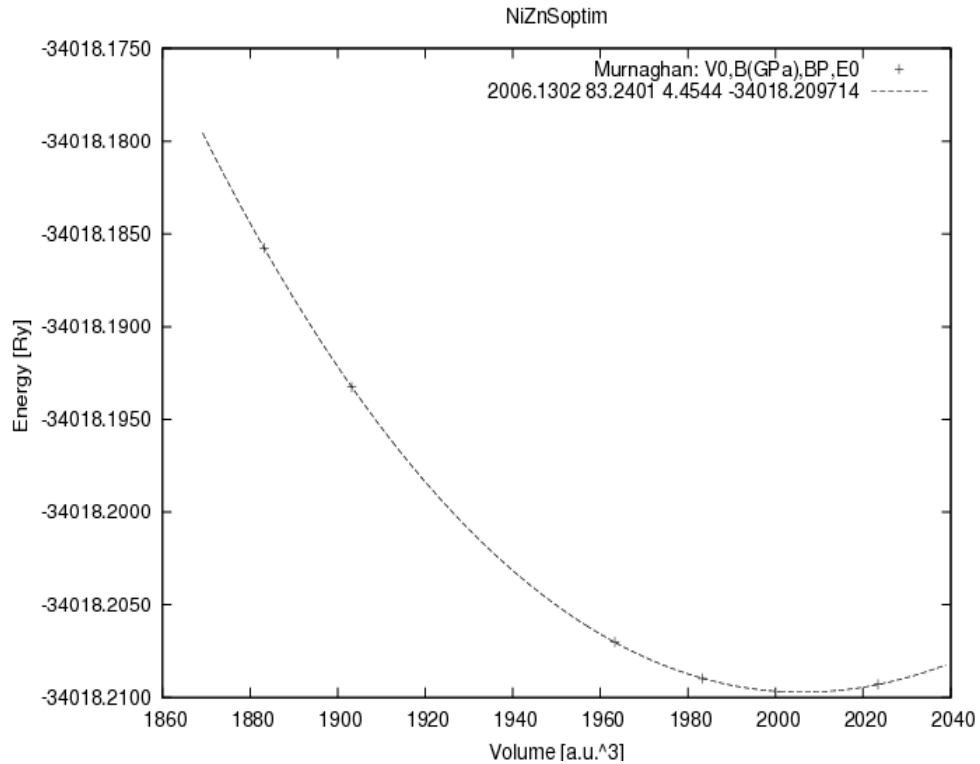


FIGURE IV.7 : Variation de l'énergie totale du composé ternaire ZnNiS en fonction du volume.

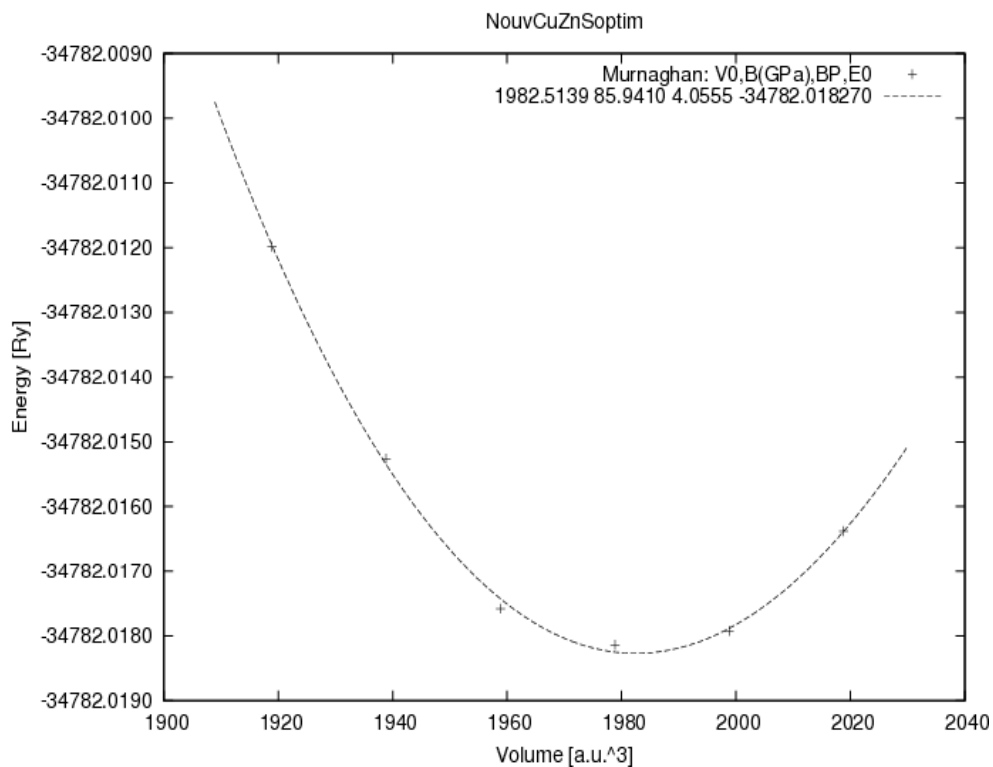


FIGURE IV.8 : Variation de l'énergie totale du composé ternaire ZnCuS en fonction du volume.

Chapitre IV : Les Propriétés du Composé Binaire ZnS et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

Les paramètres du réseau a et c , le module de compressibilité B et la première dérivée du module de compressibilité B' sont donnés dans le tableau IV.2. Les résultats expérimentaux et théoriques sont donnés à titre de comparaison.

Composé	a (Å)	c (Å)	B (Gpa)	B'	E_{coh} (Ry)
ZnS	3.74797	6.17066	82.72	4.81	-4.08
Exp.	3.82 [51]	6.26 [51]	76 [51]		
Théo.	3.83 [52], 3.76 [53]	6.28 [52], 6.14 [53]	83[52], 88 [53]	4.1 [53]	
ZnCrS	3.75201	6.18984	76.44	3.74	-4.74
ZnMnS	3.75432	6.19366	80.72	4.84	-4.32
ZnFeS	3.74033	6.15791	83.43	4.33	-4.46
ZnCoS	3.73014	6.14159	84.36	4.75	-4.52
ZnNiS	3.73824	6.16713	83.24	4.45	-4.52
ZnCuS	3.72370	6.14221	85.94	4.05	-4.49

TABLEAU IV.2 : Les paramètres du réseau, le module de compression (B) et sa dérivée (B'), et l'énergie de cohésion, E_{coh} , pour le composé binaire ZnS et de quelques de ses composés ternaires.

Discussion :

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les mesures expérimentales et les calculs théoriques cités en littérature [51-53]. L'approximation LSDA sous-estime les paramètres de maille mais surestime le module de compression. Le composé ternaire ZnCuS est le plus dur par rapport aux autres composés étudiés et cela est dû à son module de compressibilité élevé, contrairement au ZnCrS qui a le plus faible module de compressibilité.

L'énergie de cohésion représente la différence entre l'énergie totale du composé et la somme des énergies de chaque atome composant la supercellule. Une valeur négative de cette énergie (comme c'est le cas pour tous les éléments étudiés) signifie que le composé est réalisable et par conséquent peut exister réellement.

IV. 4. Propriétés Electroniques

Les propriétés électroniques d'un matériau nous permettent d'étudier et de comprendre la nature des liaisons chimiques se formant entre les différents éléments constituant le matériau. Ces propriétés comprennent les densités de charge, les structures de bandes et les densités d'états.

IV. 4. 1. Densité de charge

La densité de charge nous renseigne essentiellement sur les liaisons chimiques, les liaisons covalentes et ioniques, ainsi que sur le transfert de charge. Pour expliquer le transfert de charge et les propriétés de liaison, nous avons tracé, pour le composé binaire ZnS, les contours de la densité de charge (figure IV.9).

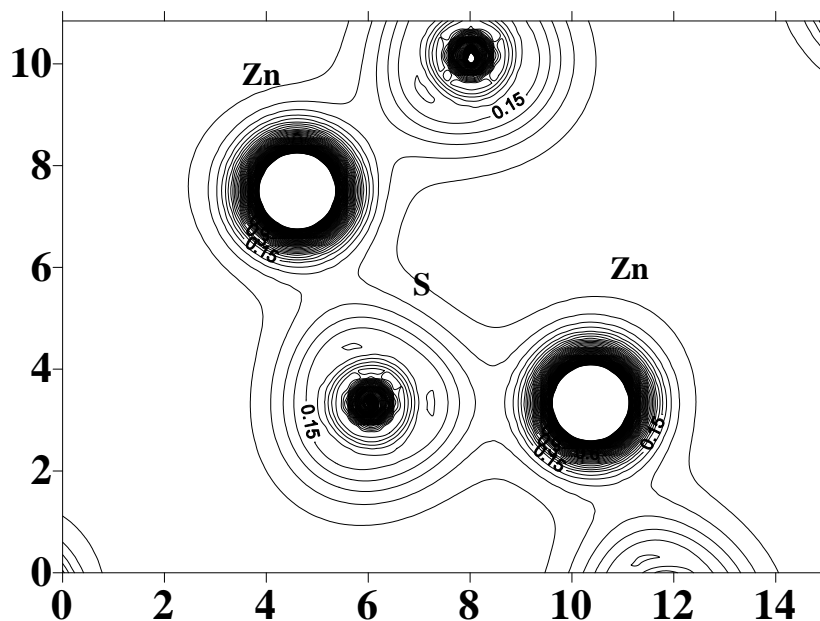


FIGURE IV.9 : La densité de charge du composé binaire ZnS pour la structure wurtzite.

Pour les composés ternaires ZnXS (X= Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu), le même tracé est effectué pour les deux directions du spin : haut et bas selon le même plan. Les densités de charge sont représentées sur les figures IV.10 à IV.15.

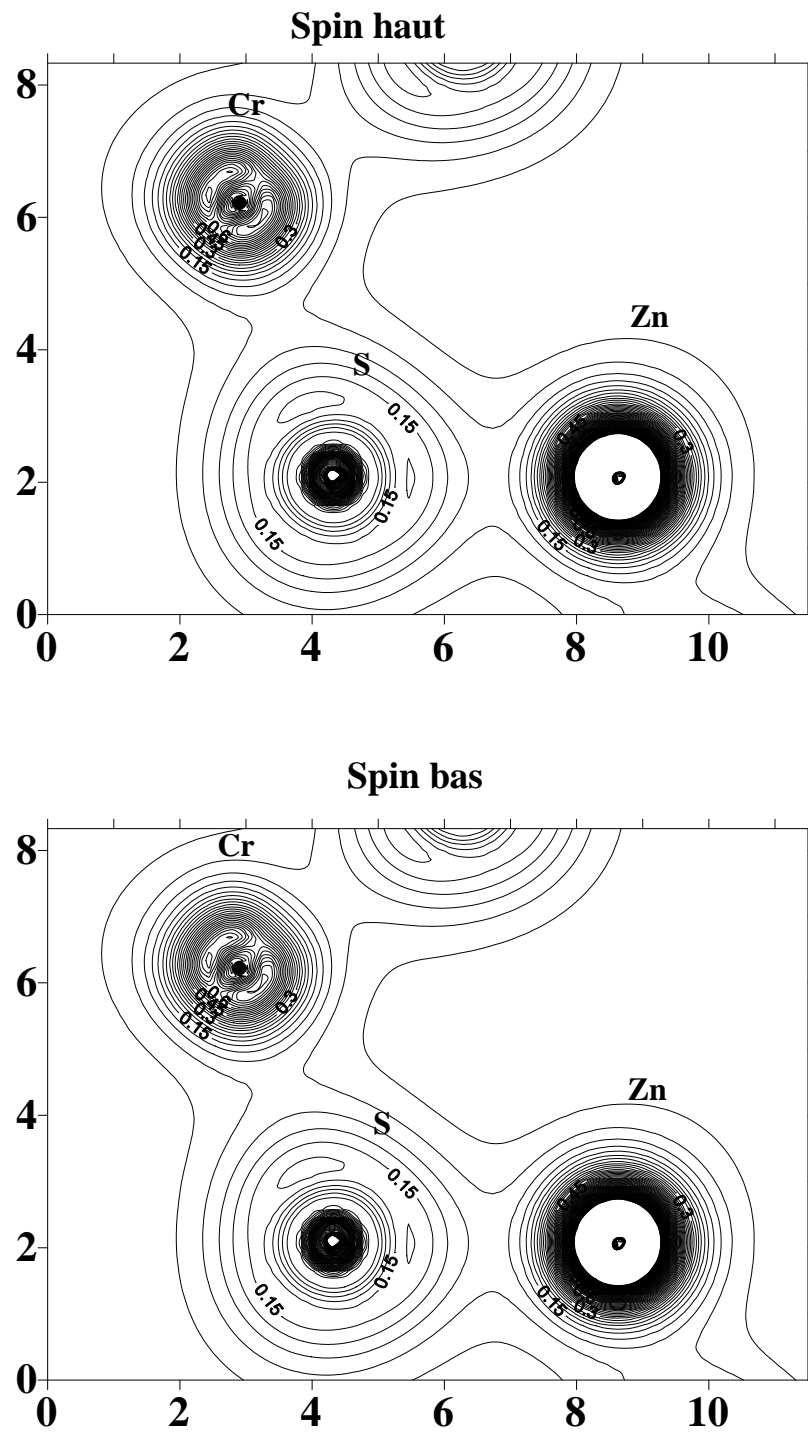


FIGURE IV.10 : La densité de charge du composé ternaire ZnCrS pour la structure wurtzite.

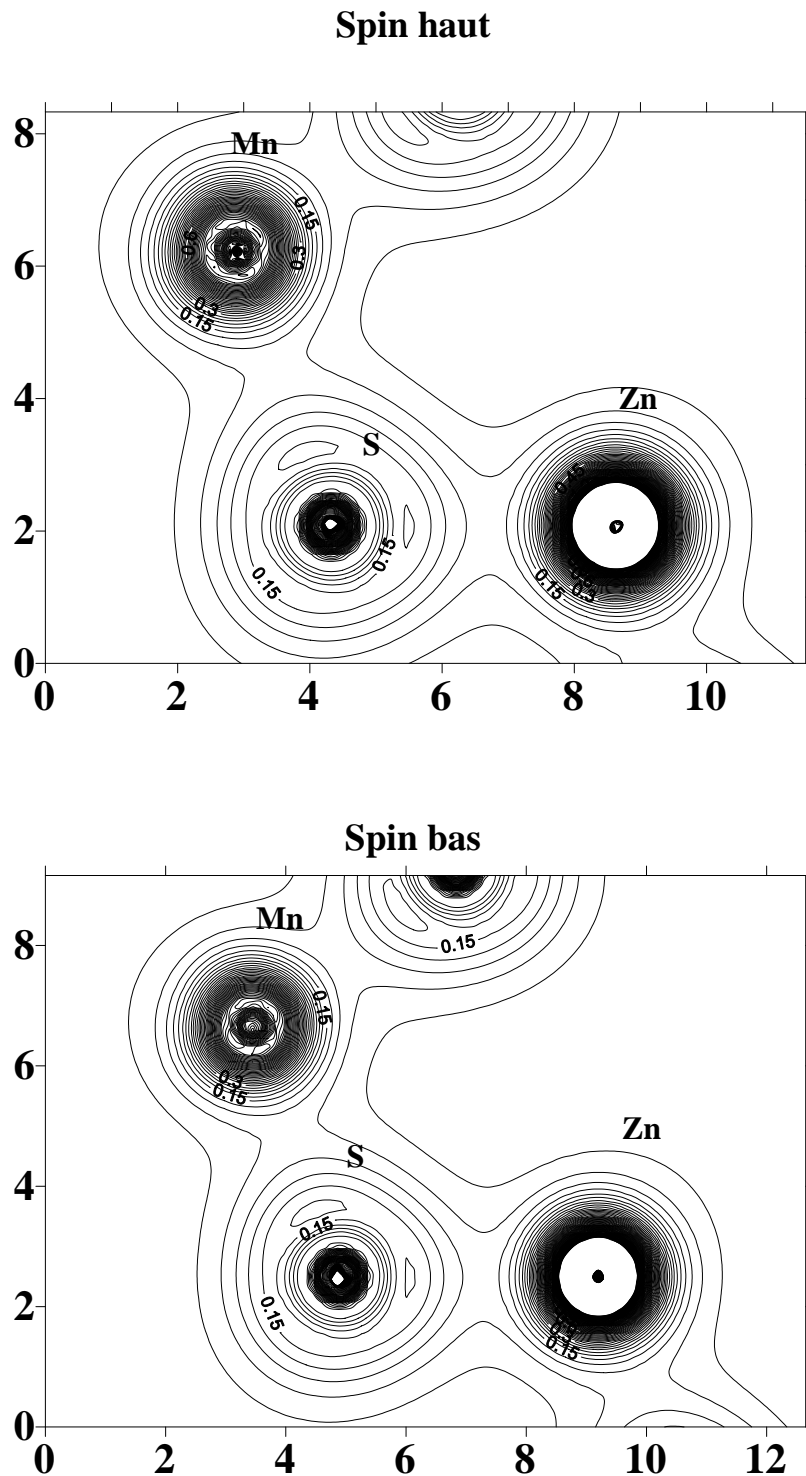
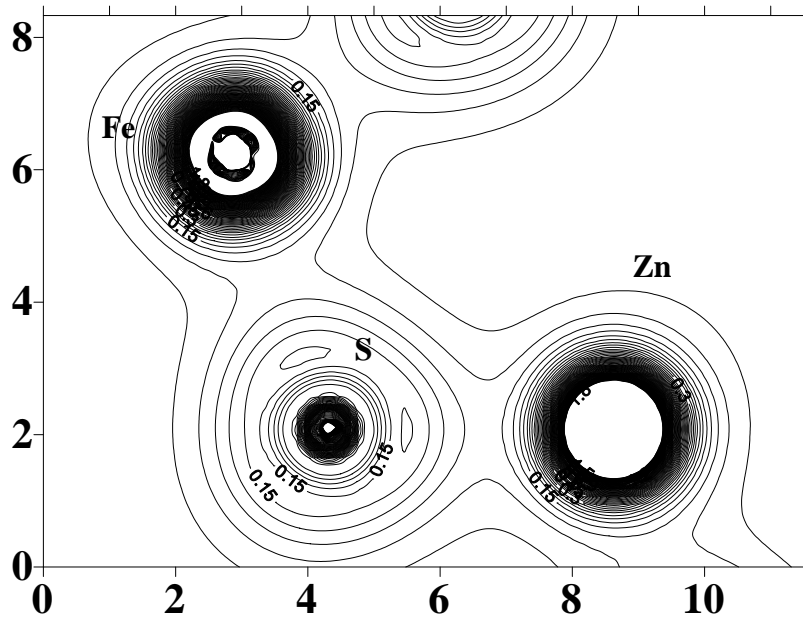


FIGURE IV.11 : La densité de charge du composé ternaire ZnMnS pour la structure wurtzite.

Spin haut



Spin bas

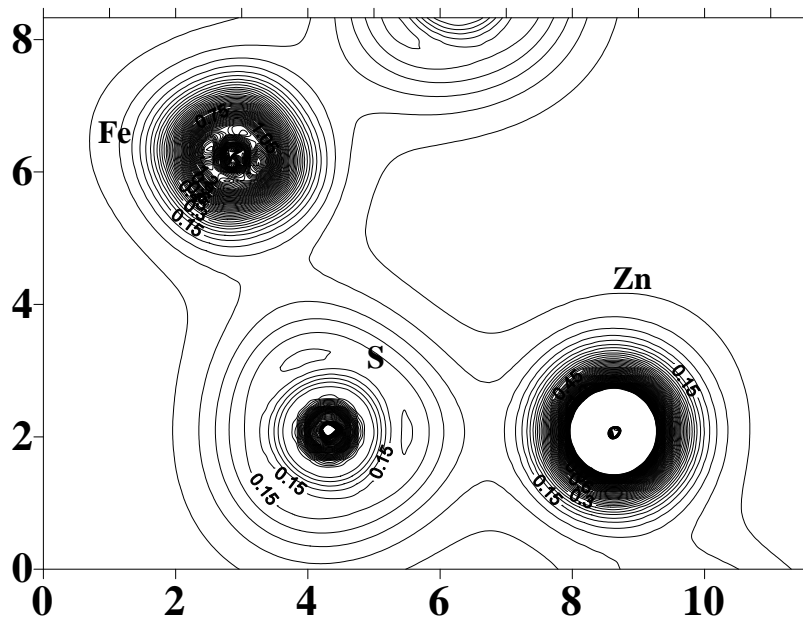
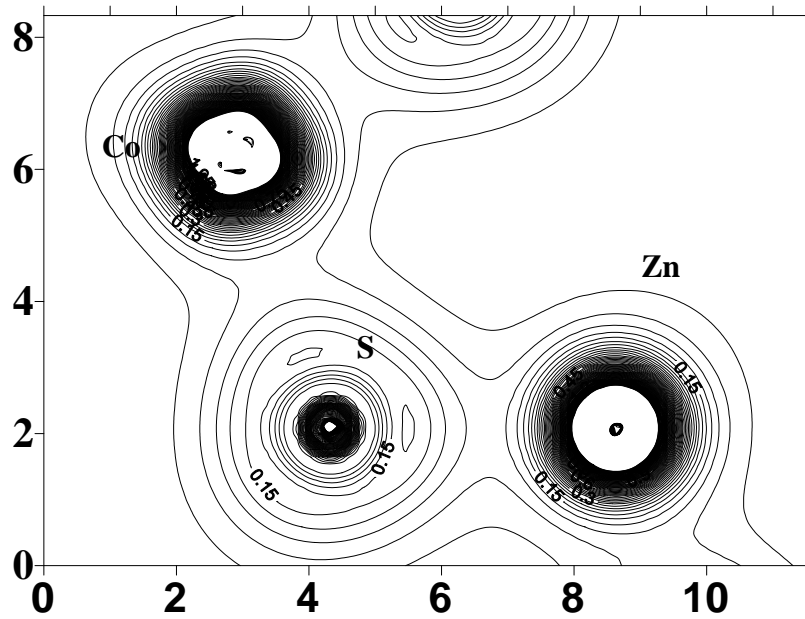


FIGURE IV.12 : La densité de charge du composé ternaire ZnFeS pour la structure wurtzite.

Spin haut



Spin bas

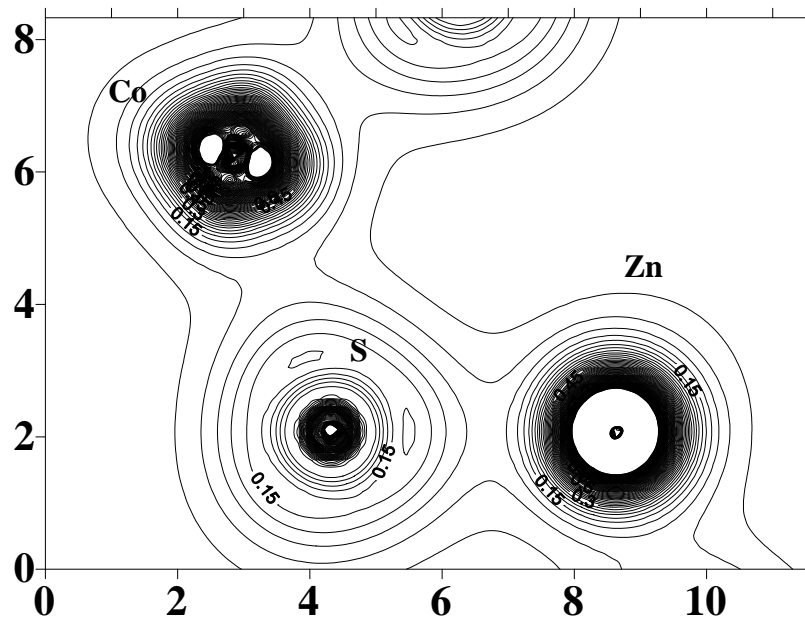
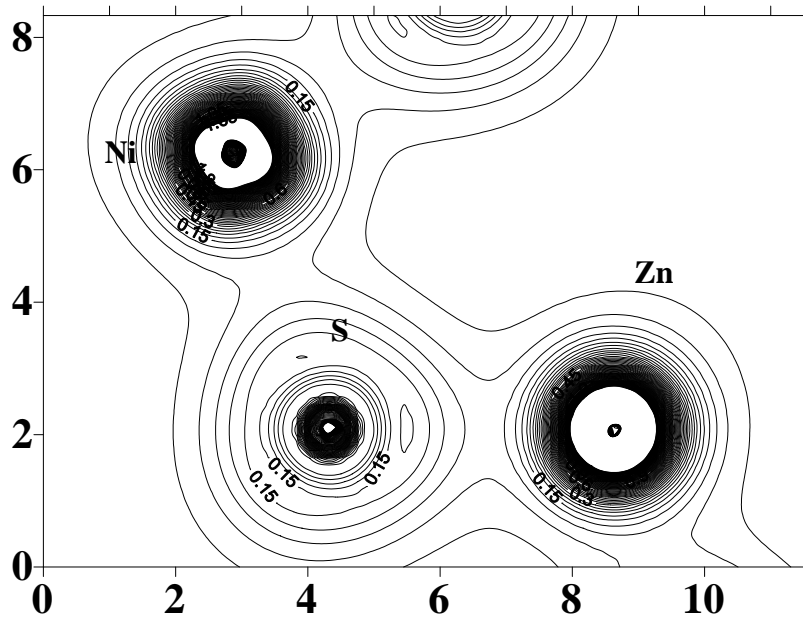


FIGURE IV.13 : La densité de charge du composé ternaire ZnCoS pour la structure wurtzite.

Spin haut



Spin bas

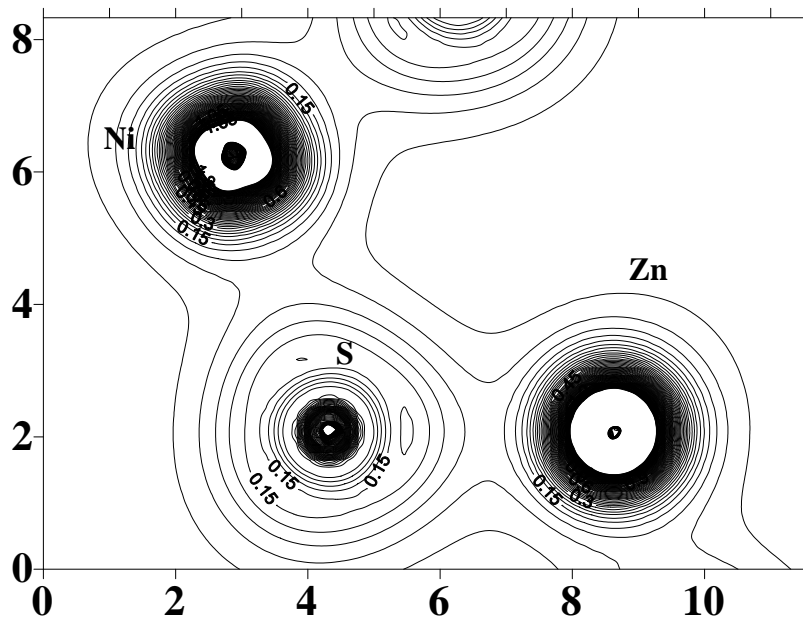
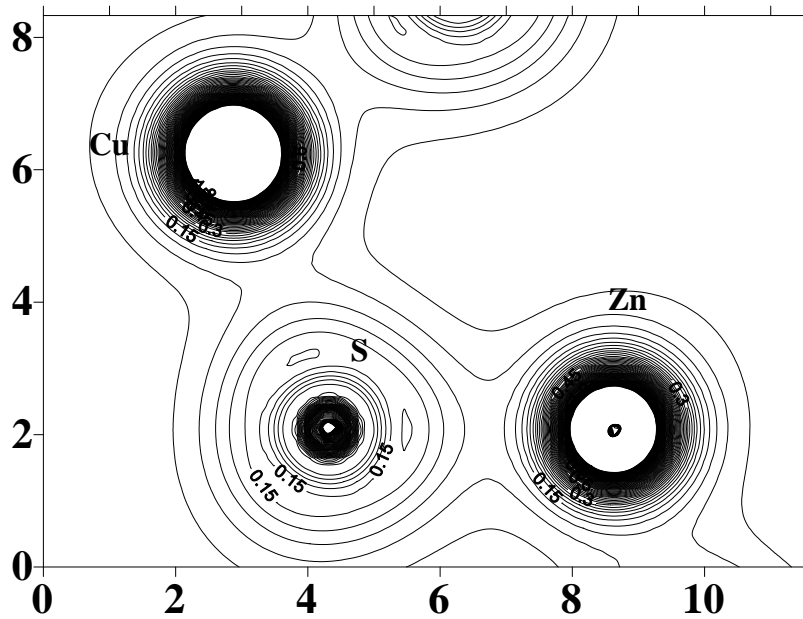


FIGURE IV.14 : La densité de charge du composé ternaire ZnNiS pour la structure wurtzite.

Spin haut



Spin bas

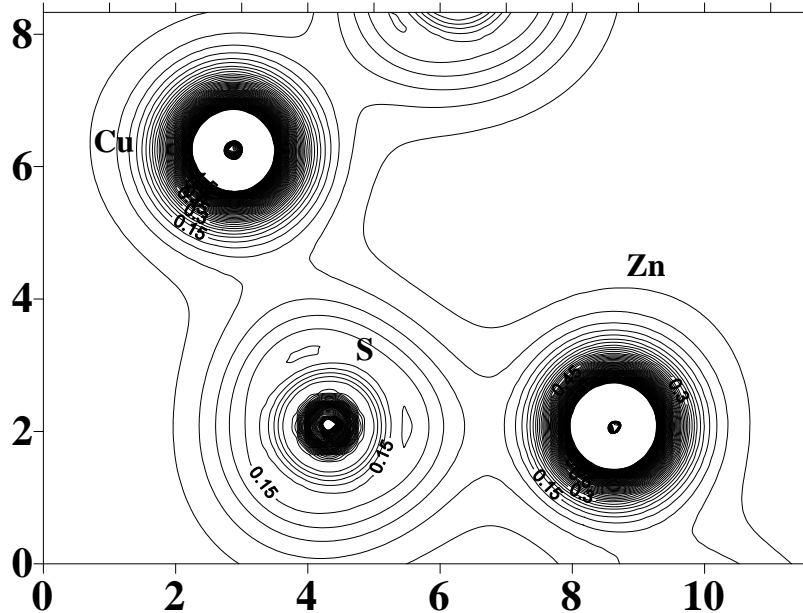


FIGURE IV. 15 : La densité de charge du composé ternaire ZnCuS pour la structure wurtzite.

Chapitre IV : Les Propriétés du Composé Binaire ZnS et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

Discussion :

On peut constater que la liaison est localisée entre deux atomes, et que le transfert de charge entre le cation et l'anion augmente quand la différence d'électronégativité augmente, voir tableau IV.3, ci-dessous.

Elément	Configuration électronique	Electronégativité	Nombre atomique
S	[Ne] 3s ² 3p ⁴	2.58	16
Cr	[Ar] 4s ¹ 3d ⁵	1.66	24
Mn	[Ar] 4s ² 3d ⁵	1.55	25
Fe	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	1.83	26
Co	[Ar] 4s ² 3d ⁷	1.88	27
Ni	[Ar] 4s ² 3d ⁸	1.91	28
Cu	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	1.9	29
Zn	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	1.65	30

TABLEAU IV.3 : Configuration électronique, électronégativité et nombre atomique pour tous les éléments utilisés dans le calcul.

Pour le ZnS, il y a un transfert de charge du cation (Zn) vers l'anion (S). La liaison dans ce matériau est dite covalente partiellement ionique. Le même type de liaison est observé pour les composés ternaires, du fait que l'électronégativité du zinc et celle des impuretés utilisées est légèrement différente. Une petite différence peut être relevée entre les spins majoritaires et minoritaires, selon la participation des états 3d de l'impureté dans la liaison atomique.

IV. 4. 2. Structure de bandes

Les structures de bandes d'énergie donnent les énergies permises d'un électron en fonction du vecteur d'onde k , elles sont représentées dans l'espace réciproque. Pour simplification, on ne traite que les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin.

Chapitre IV : Les Propriétés du Composé Binaire ZnS et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

Nous avons calculé les structures de bandes du matériau binaire ZnS et des matériaux ternaires ZnXS (X= Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu) dans la structure wurtzite par la méthode FP-LAPW en se basant sur l'approximation de la densité locale du spin (LSDA).

Les structures de bandes calculées le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin sont illustrées dans les figures IV.16 à IV. 22 pour les composés ZnS, ZnCrS, ZnMnS, ZnFeS, ZnCoS, ZnNiS et ZnCuS, respectivement.

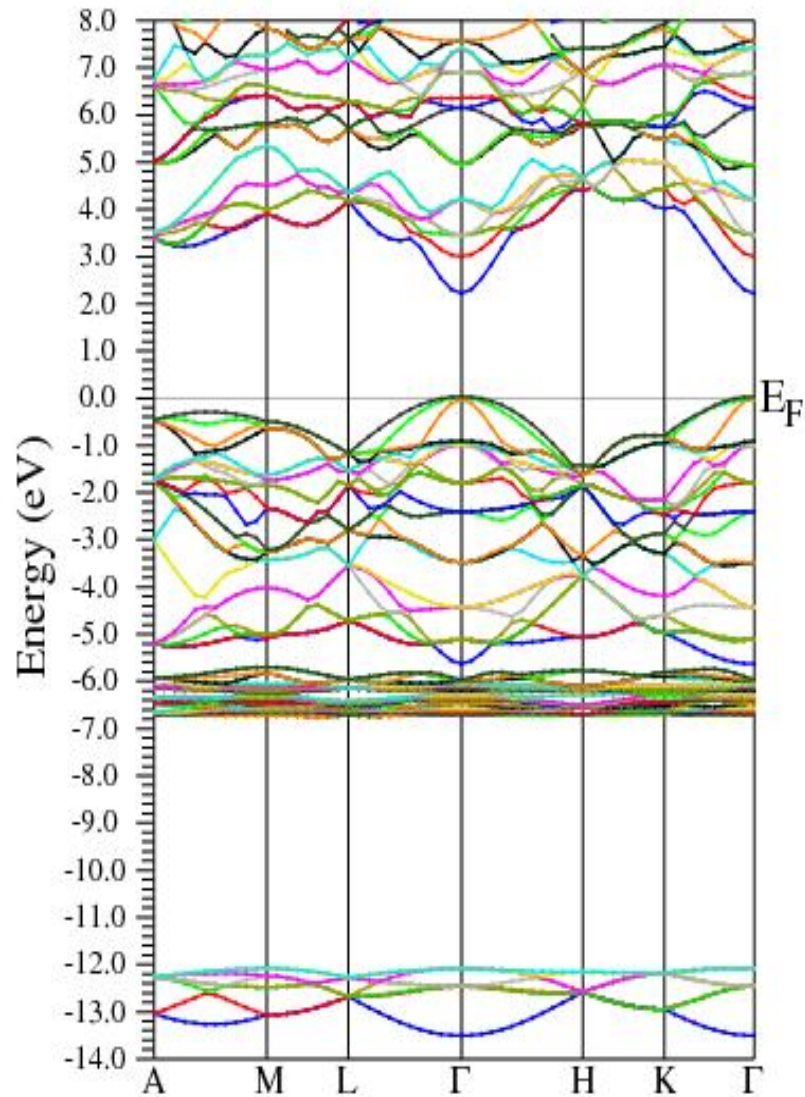


FIGURE IV.16 : Structure de bandes du composé binaire ZnS.

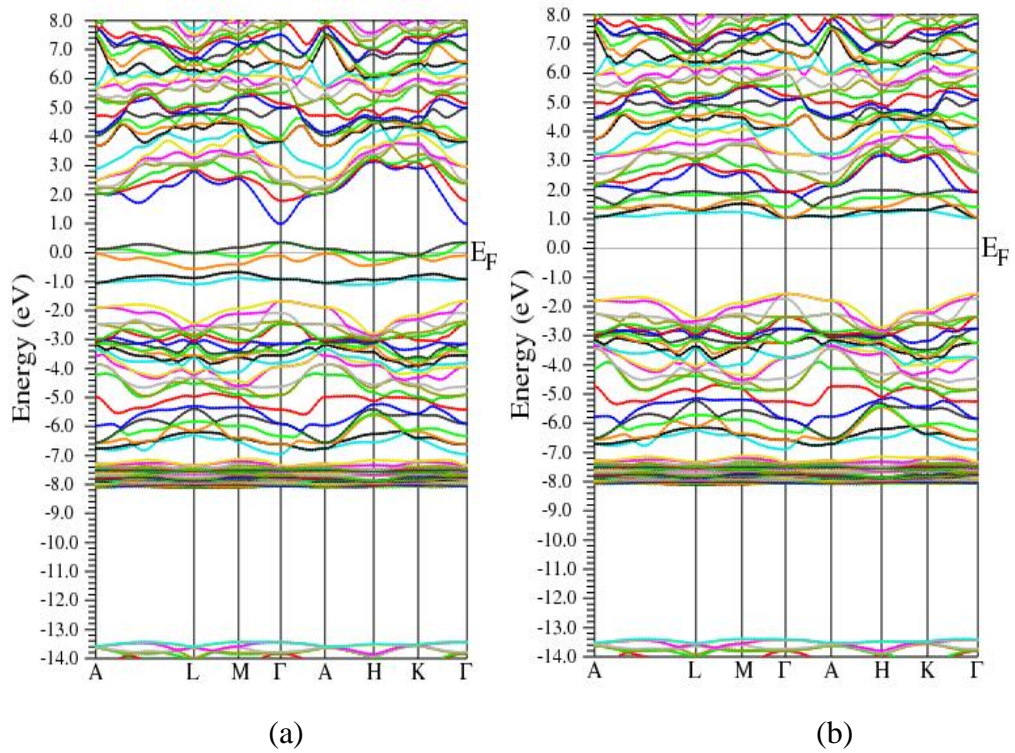


FIGURE IV.17 : Structure de bandes du composé ternaire ZnCrS.

(a) Spin haut (b) Spin bas.

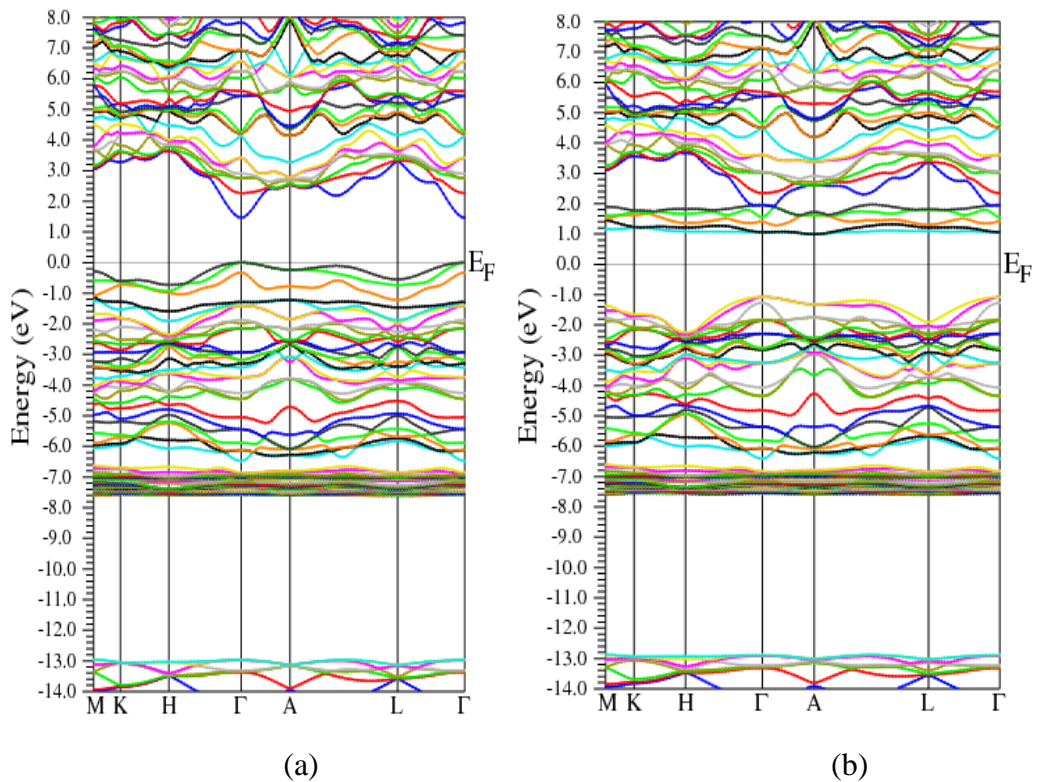


FIGURE IV.18 : Structure de bandes du composé ternaire ZnMnS.

(a) Spin haut (b) Spin bas.

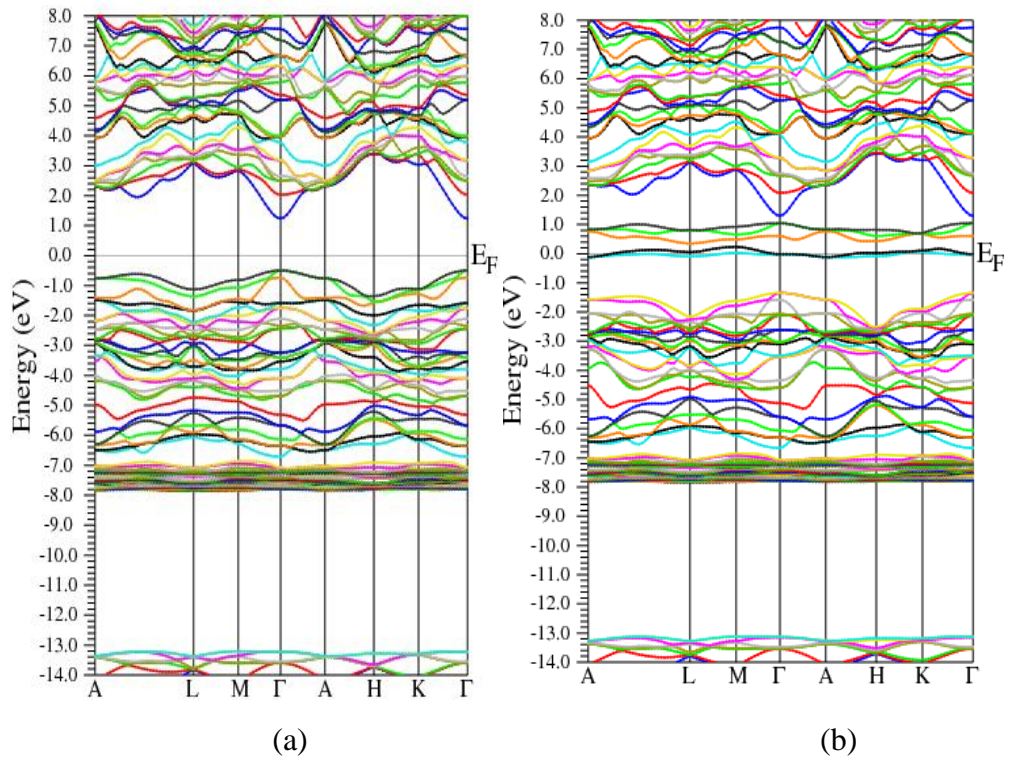


FIGURE IV.19 : Structure de bandes du composé ternaire ZnFeS.

(a) Spin haut (b) Spin bas.

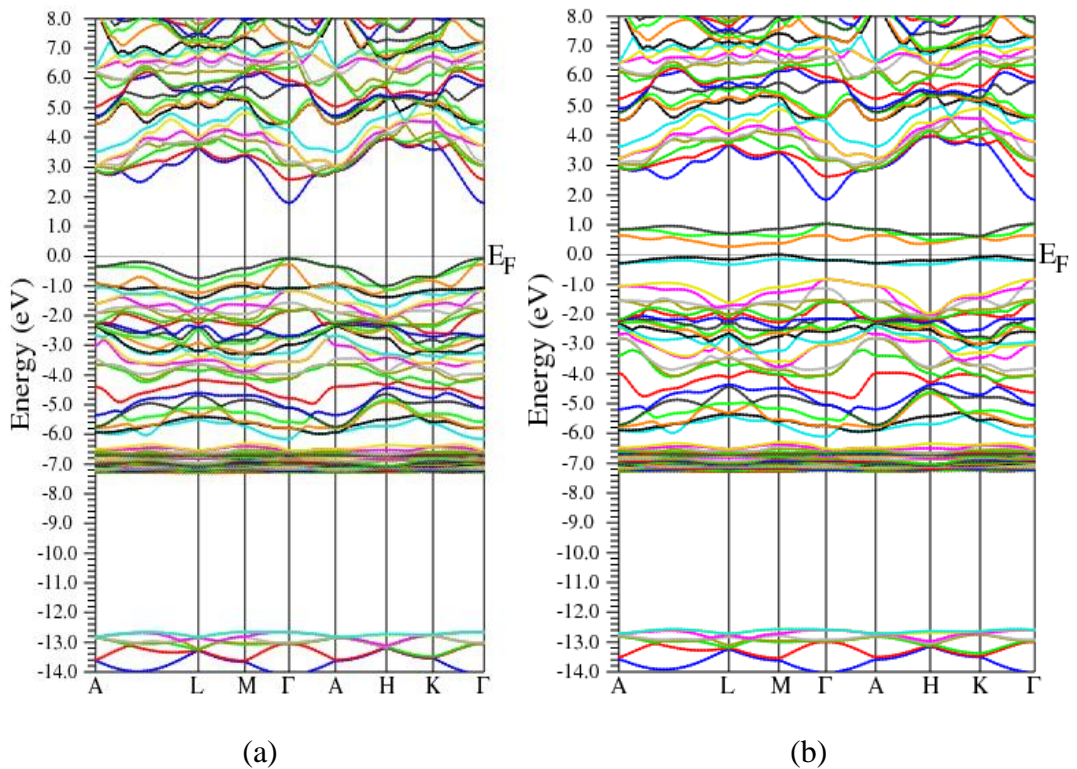


FIGURE IV.20 : Structure de bandes du composé ternaire ZnCoS.

(a) Spin haut (b) Spin bas.

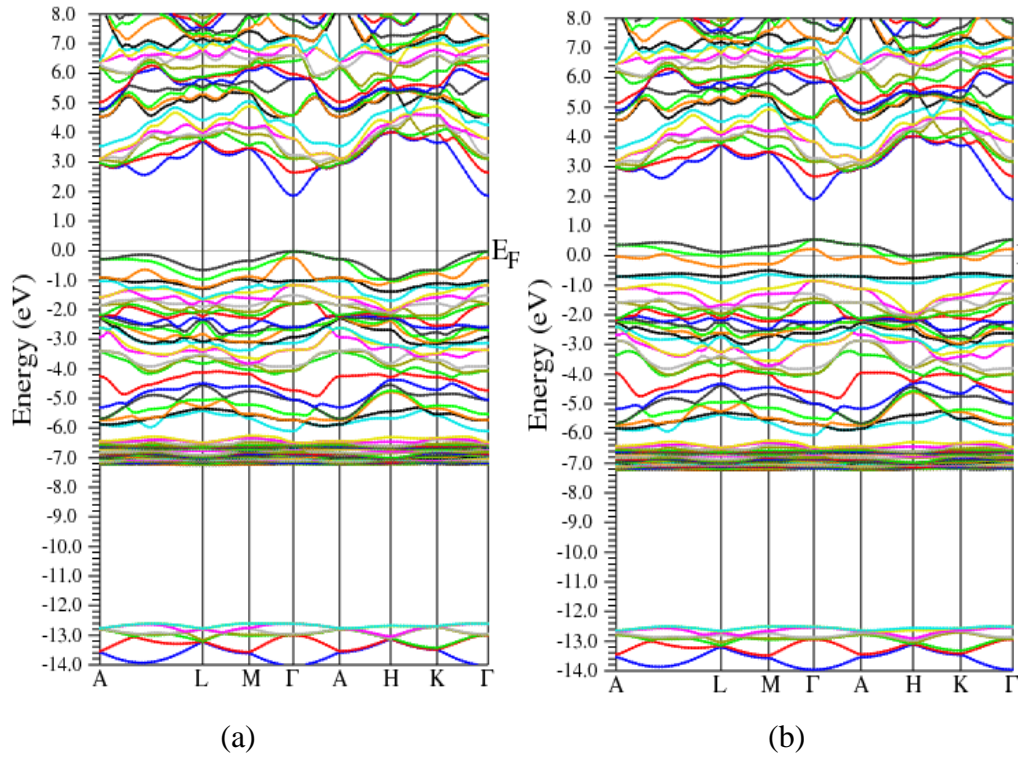


FIGURE IV.21 : Structure de bandes du composé ternaire ZnNiS.

(a) Spin haut (b) Spin bas.

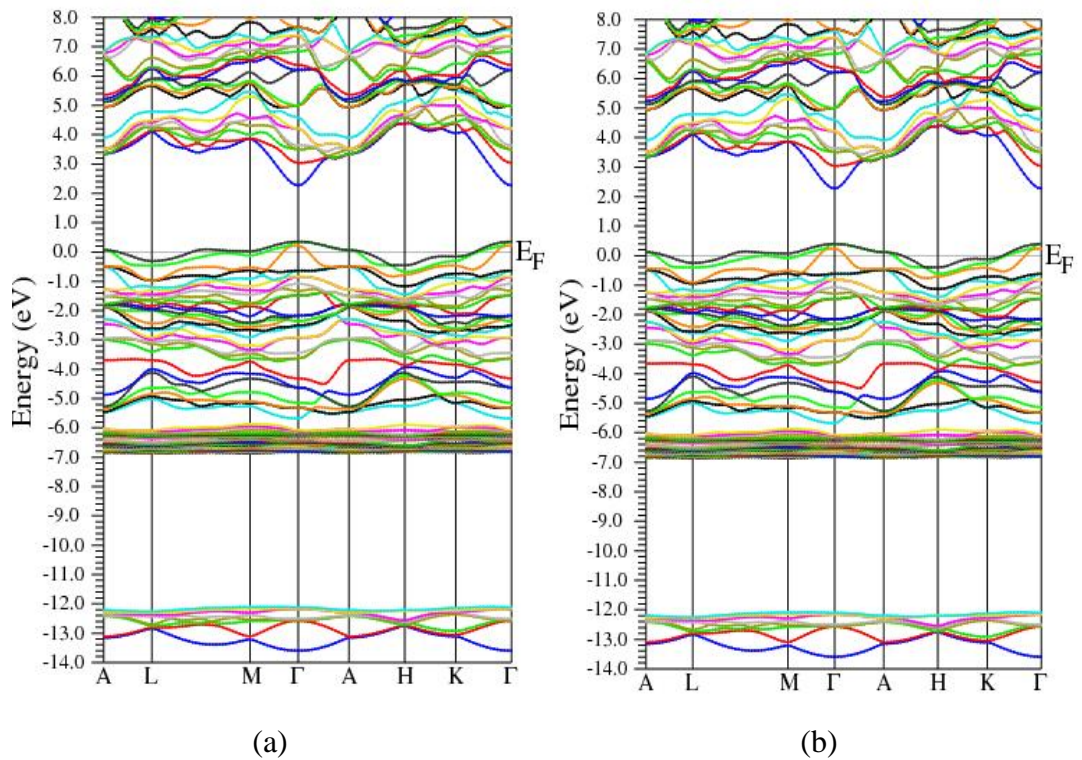


FIGURE IV.22 : Structure de bandes du composé ternaire ZnCuS.

(a) Spin haut (b) Spin bas.

Discussion

Pour le composé binaire ZnS, on constate que le maximum de la bande valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point de haute symétrie Γ , ce qui signifie que le ZnS est un semi-conducteur à bande interdite directe.

La valeur du gap calculée, à partir du diagramme de la structure de bande, est de 2.01 eV. On relève qu'elle est sous-estimée par rapport à la donnée expérimentale de 3.7 eV relevée par Rossox [54]. Ce désaccord théorie-expérience n'est pas étonnant, puisqu'en théorie, la densité fonctionnelle (DFT), ne tient pas compte des énergies d'excitation des quasi-particules. Les résultats trouvés pour le gap sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques [53].

Des spectres de structure de bandes du composé binaire ZnS, ils en résultent quatre régions caractéristiques de tous les composés II-VI. La première bande dérive de l'état s du soufre. Le groupe de bandes plates qui suivent sont les états d du Zn, au-dessus desquelles, on trouve les états p du soufre. Au-dessus de la bande interdite, on observe la bande de conduction constituée principalement des états s du soufre et du zinc.

Pour les composés ternaires, nous avons calculé les structures de bandes pour les deux états de spin : spins majoritaires (*spin-up*) et spins minoritaires (*spin-down*). A partir des figures schématisées ci-dessus, on peut apercevoir la différence entre les spins majoritaires et les spins minoritaires dans chaque matériau présenté. Un caractère métallique est observé dans les structures de bandes pour l'ensemble des composés, sauf dans le cas du ZnMnS. Ceci est visible grâce à la non symétrie des états de spins up et les états de spins down.

En plus des régions citées caractérisant le composé binaire ZnS, on note une nouvelle région autour du niveau de Fermi, elle représente les états 3d de l'impureté. Les composés ternaires ZnFeS, ZnCoS et ZnNiS exhibent un comportement demi-métallique dû à une contribution des spins minoritaires alors qu'en même temps, la contribution des spins des électrons majoritaires révèle un caractère isolant. Le même comportement est observé pour le ZnCrS, sauf que les contributions des spins sont inversées.

On peut également noter que le composé ternaire ZnMnS est semi-conducteur du fait que le niveau de Fermi passe toujours dans le gap malgré l'asymétrie des spins.

Chapitre IV : Les Propriétés du Composé Binaire ZnS et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

Nos calculs pour les gaps ont donné des valeurs différentes qu'on a regroupées dans le tableau 4.4. Les flèches indiquent la direction du spin : (\uparrow) pour spin haut et (\downarrow) pour spin bas.

ZnCrS	ZnMnS	ZnFeS	ZnCoS	ZnNiS	ZnCuS
$E_g^{\downarrow}=2.42$ eV	$E_g^{\uparrow}=1.27$ eV $E_g^{\downarrow}=1.9$ eV	$E_g^{\uparrow}=1.54$ eV	$E_g^{\uparrow}=1.68$ eV	$E_g^{\uparrow}=1.68$ eV	$E_g^{\downarrow}=1.74$ eV $E_g^{\uparrow}=1.74$ eV

TABLEAU IV.4 : Valeurs des gaps des composés ternaires étudiés.

IV. 4. 3. Densité d'états électroniques

Les densités d'états totales et partielles de nos matériaux ont été calculées en utilisant la méthode du Tétraèdre qui a été développée par Blöck et al [55], elle nécessite un grand nombre de points spéciaux. Les courbes de la densité d'états totale et partielle du composé binaire ZnS dans sa structure wurtzite sont illustrées par la figure ci-dessous.

A partir de la densité d'états partielle, on peut déterminer le caractère prédominant pour chaque région : la région en dessous de -4 eV dans la bande de valence est constituée essentiellement des états d et s du cation avec une contribution des états s de l'anion. La région située de -4 eV jusqu'au niveau de Fermi est composée des états d et p du cation et de l'état p du soufre, quant à la bande de conduction, on voit clairement que c'est une composition des états s du soufre et du zinc avec une légère contribution des états p des deux atomes.

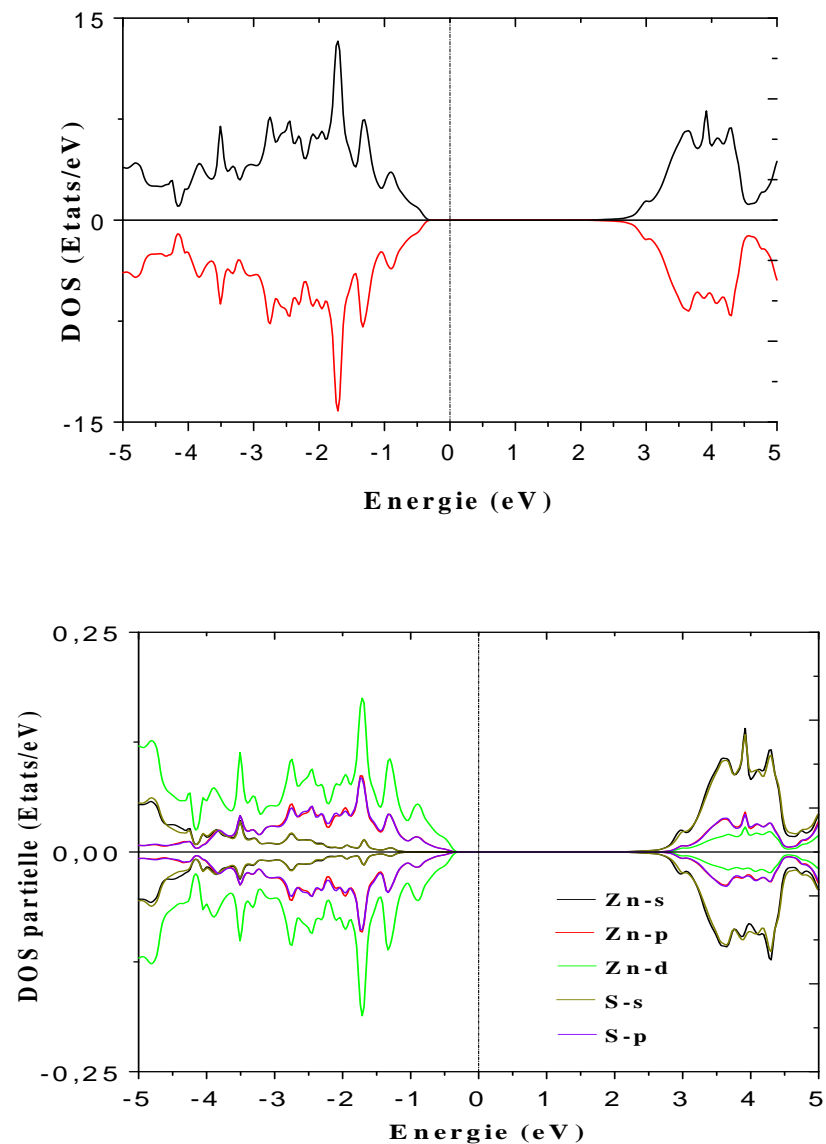


FIGURE IV.23: Densité d'états totale et partielle du composé binaire ZnS ($E-E_F$).

Discussion

Pour les composés ternaires $ZnXS$ ($X= Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ et Cu), leurs densités d'états totales et partielles sont représentées sur les figures IV.24 à IV.29. On peut voir, dans un premier temps, une asymétrie des états du spin haut et du spin bas pour tous les composés. On peut également noter, l'apparition de nouveaux états autour du niveau de Fermi pour tous les composés à l'exception du $ZnMnS$. Dans le cas de ce dernier composé, ces états sont présents en dessous et en dessus du niveau de Fermi, qui passe dans le gap,

Chapitre IV : Les Propriétés du Composé Binaire ZnS et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

ce qui confirme son état semi-conducteur. Ces états sont généralement, les niveaux d de l'impureté métallique.

Pour le composé ternaire ZnCrS, on remarque, presque une absence des états de spin bas au niveau de Fermi, ce qui révèle un caractère demi-métallique du composé.

La même constatation est notée pour les composés ternaires ZnFeS, ZnCoS et ZnNiS avec inversion des contributions des états de spin. Ceci est dû au fait que chaque impureté en position substitutionnelle, induit des charges dans l'une des bandes (valence ou conduction). Une forte hybridation est notée aussi entre les états d de l'impureté magnétique et les états p de l'anion S, ce qui confirme l'état ferromagnétique de ces composés.

Le ZnCuS est un composé antiferromagnétique car son niveau de Fermi passe dans les deux états de spins de la bande de valence avec une symétrie totale des états hauts et bas. Il faut noter que certaines densités partielles ne sont pas tracées sur les figures, car leurs contributions restent insignifiantes par rapport à celles schématisées. Afin de visualiser la région autour du niveau de Fermi, dans le but d'une application probable en spintronique, l'intervalle des énergies a été restreint à l'intervalle [-5 eV, 5eV].

Les résultats trouvés pour ces composés sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux [56-60].

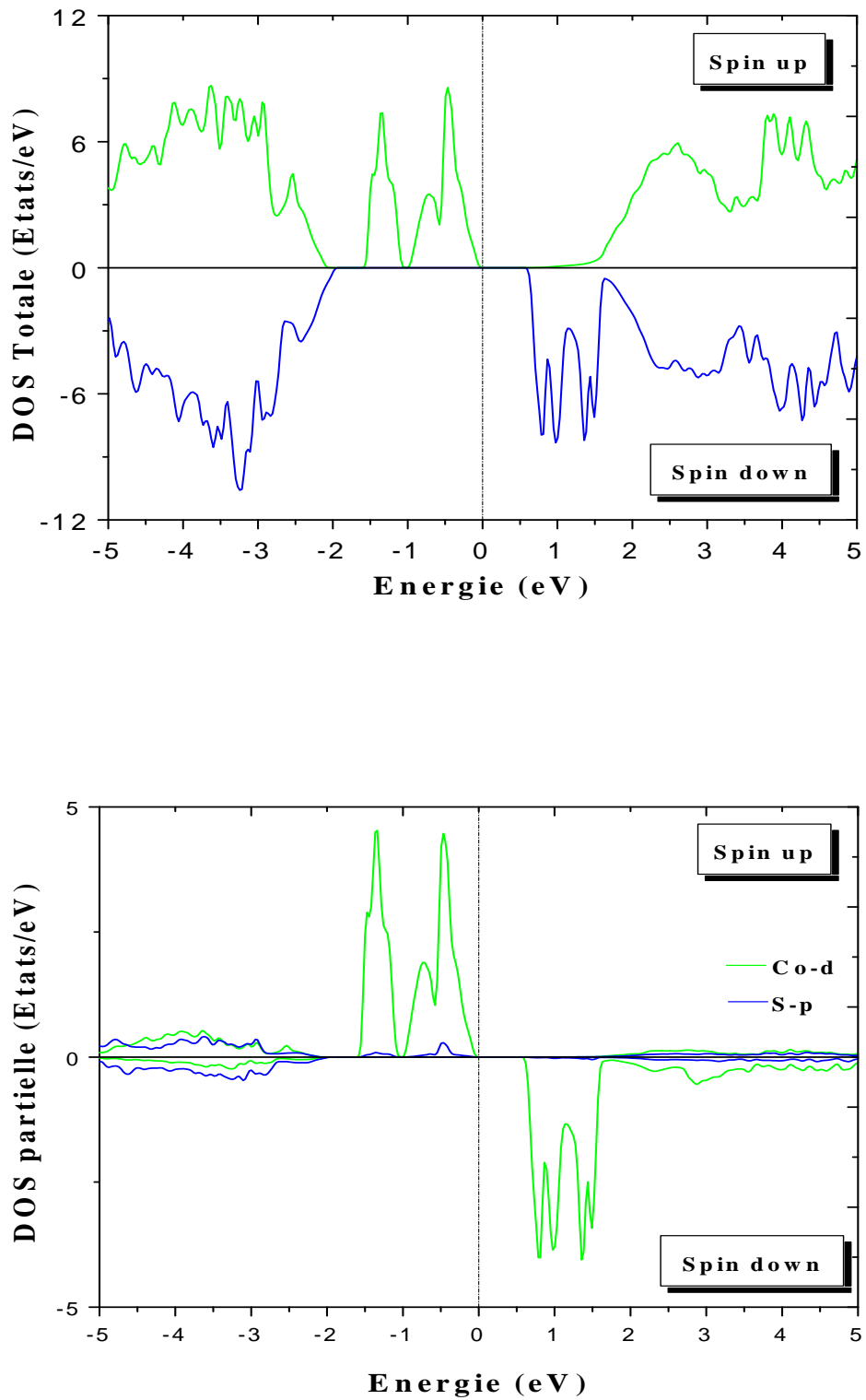


FIGURE IV.24: Densité d'états totale et partielle du composé ternaire ZnCrS ($E-E_F$).

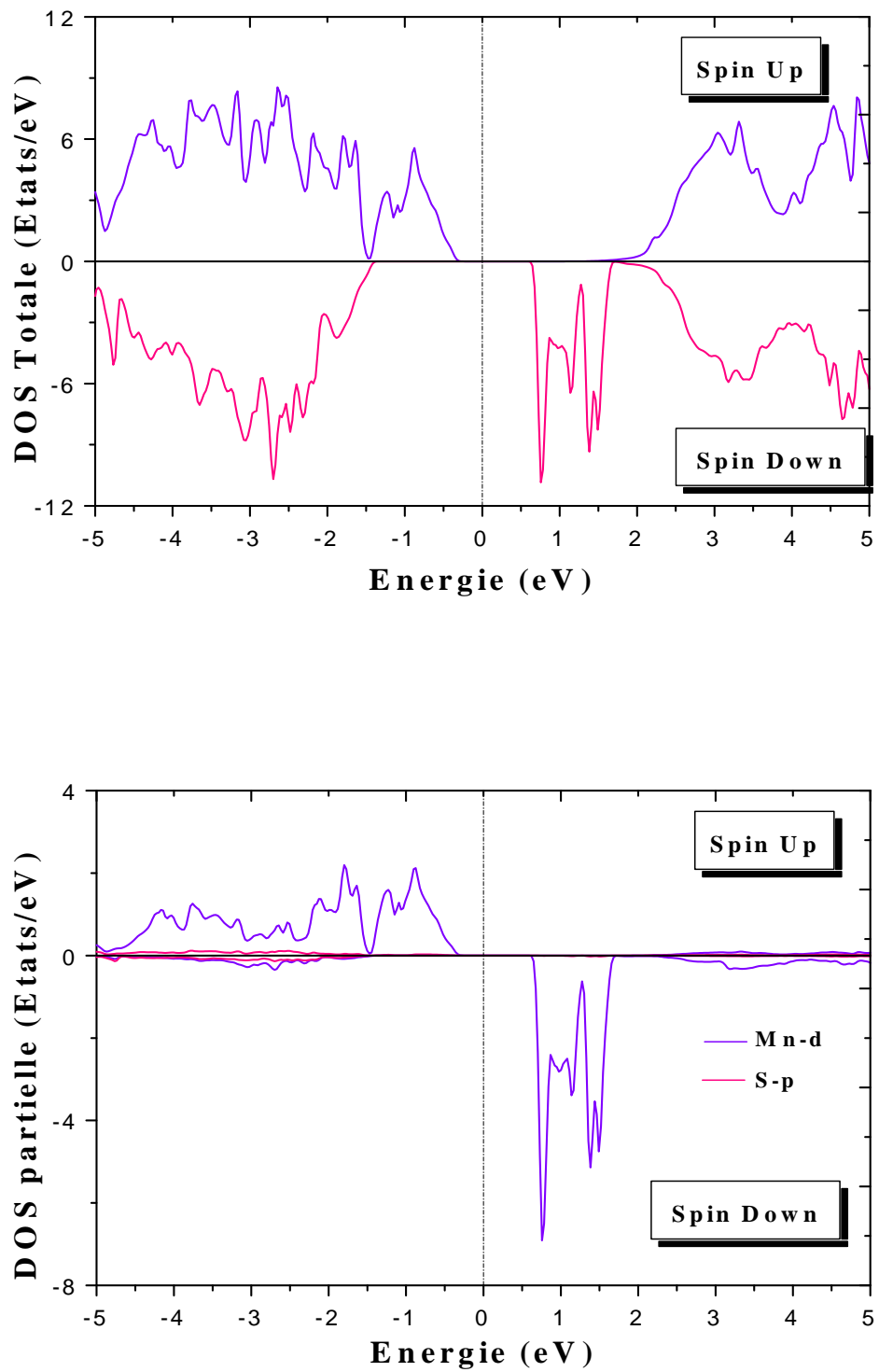


FIGURE IV.25: Densité d'états totale et partielle du composé ternaire ZnMnS ($E-E_F$).

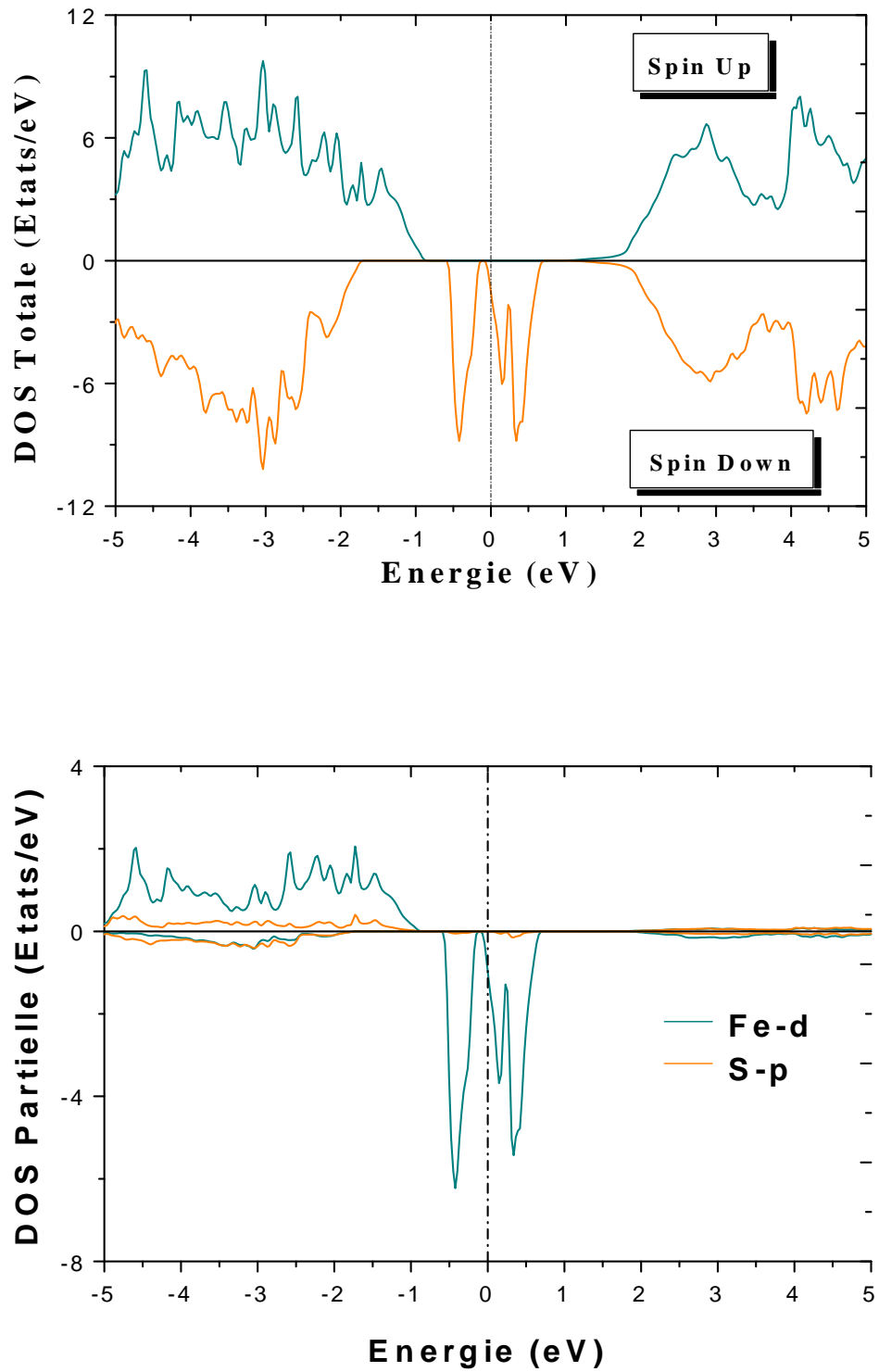


FIGURE IV.26: Densité d'états totale et partielle du composé ternaire ZnFeS ($E-E_F$).

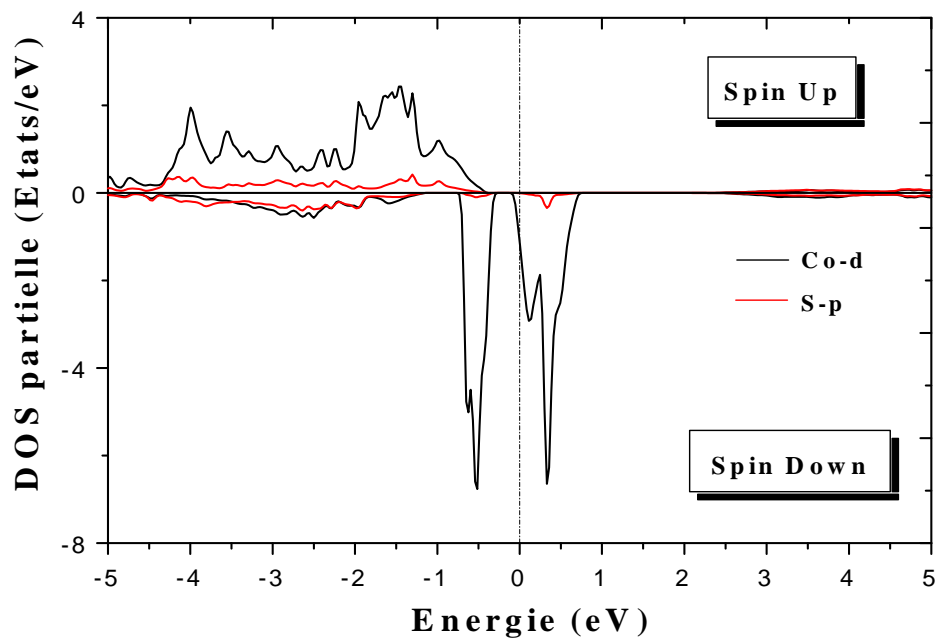
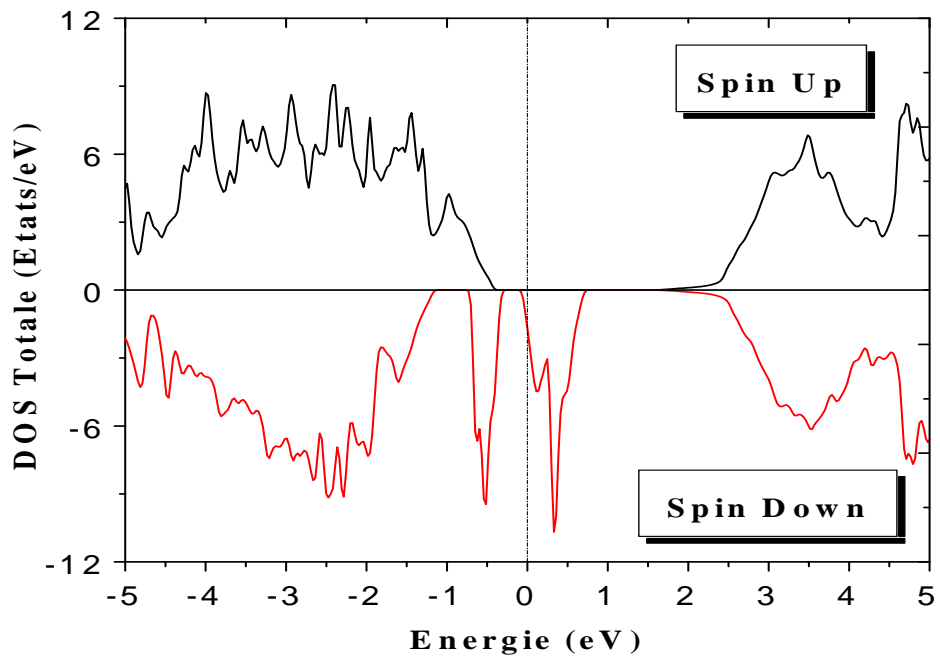


FIGURE IV.27: Densité d'états totale et partielle du composé ternaire ZnCoS ($E-E_F$).

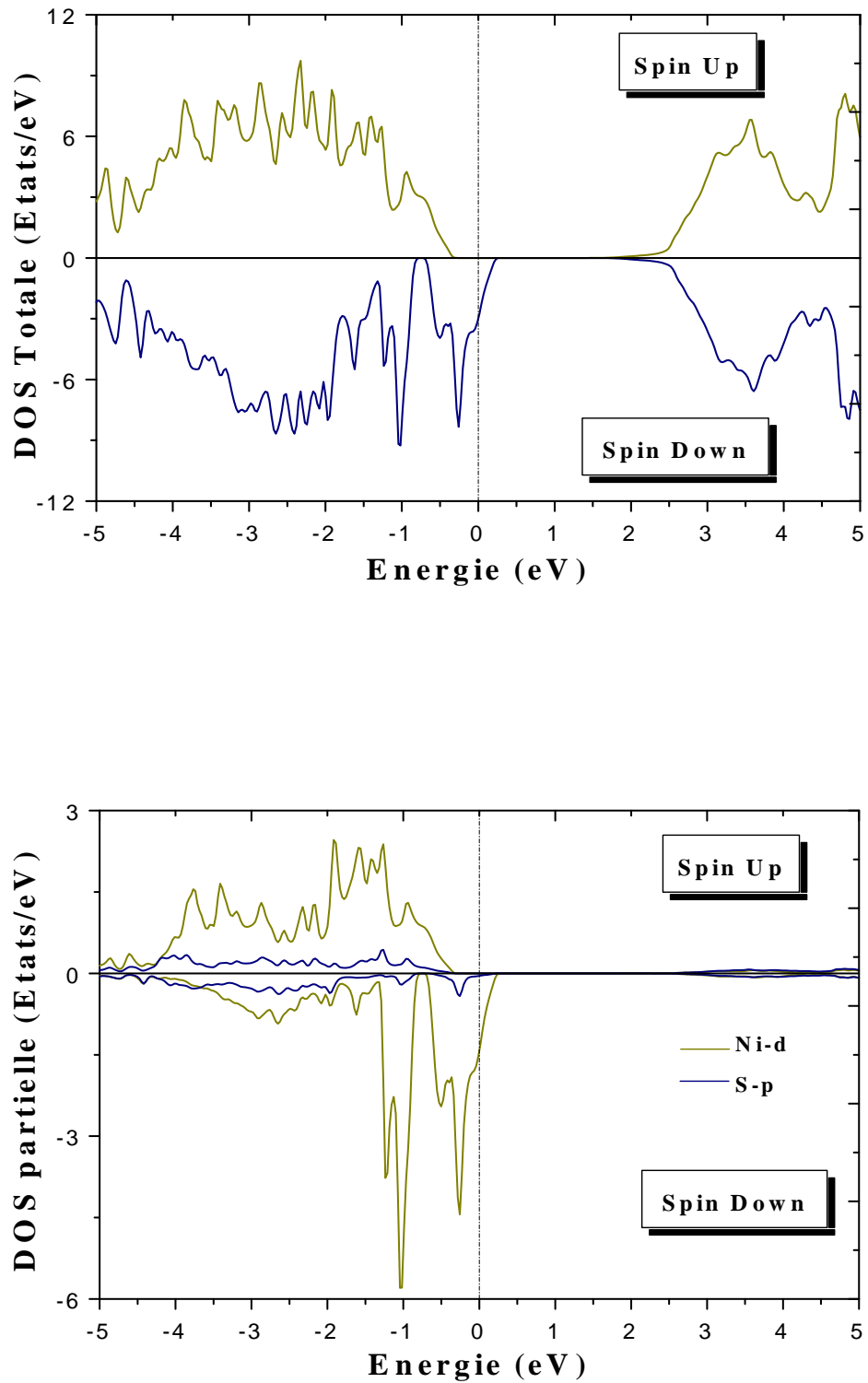


FIGURE IV.28: Densité d'états totale et partielle du composé ternaire ZnNiS ($E-E_F$).

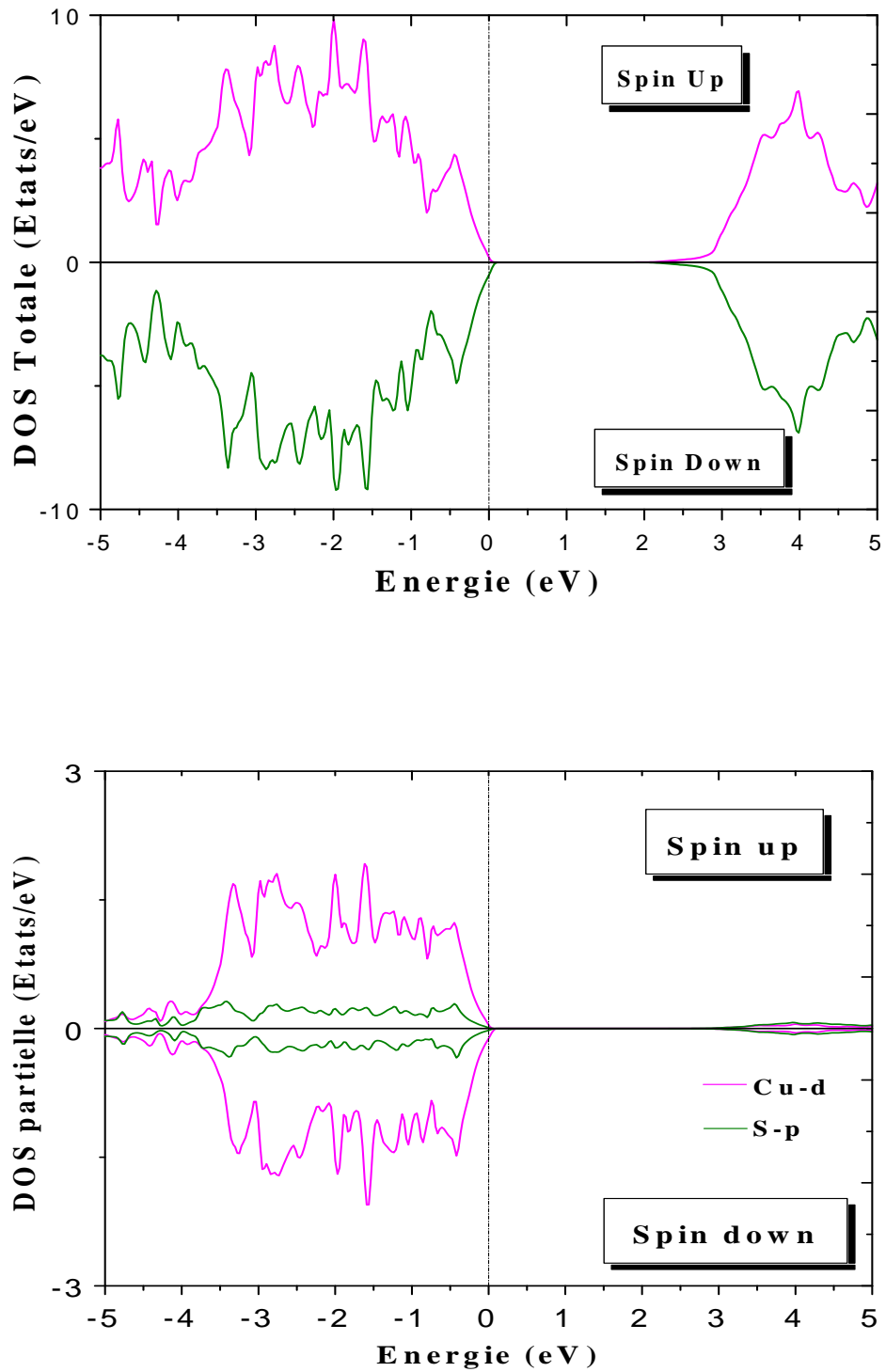


FIGURE IV.29: Densité d'états totale et partielle du composé ternaire ZnCuS ($E-E_F$).

IV. 5. Propriétés Optiques

La connaissance des différentes manières dont la lumière interagit avec la matière s'est avérée primordiale dans la physique de l'état solide. Ces phénomènes peuvent être : l'absorption, la réfraction, la réflectivité, l'extinction et les pertes d'énergie.

L'étude des propriétés optiques, des solides généralement et celle des semi-conducteurs spécialement, est devenue indispensable pour une meilleure compréhension des propriétés électroniques de ces matériaux.

IV. 5. 1. Fonction Diélectrique

La réponse optique des matériaux est caractérisée principalement par leur fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, décrite dans le second chapitre. La partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe est obtenue directement à partir du calcul de la structure de bande électronique.

Les différentes étapes du calcul de la fonction diélectrique complexe sont illustrées sur la figure IV.30.

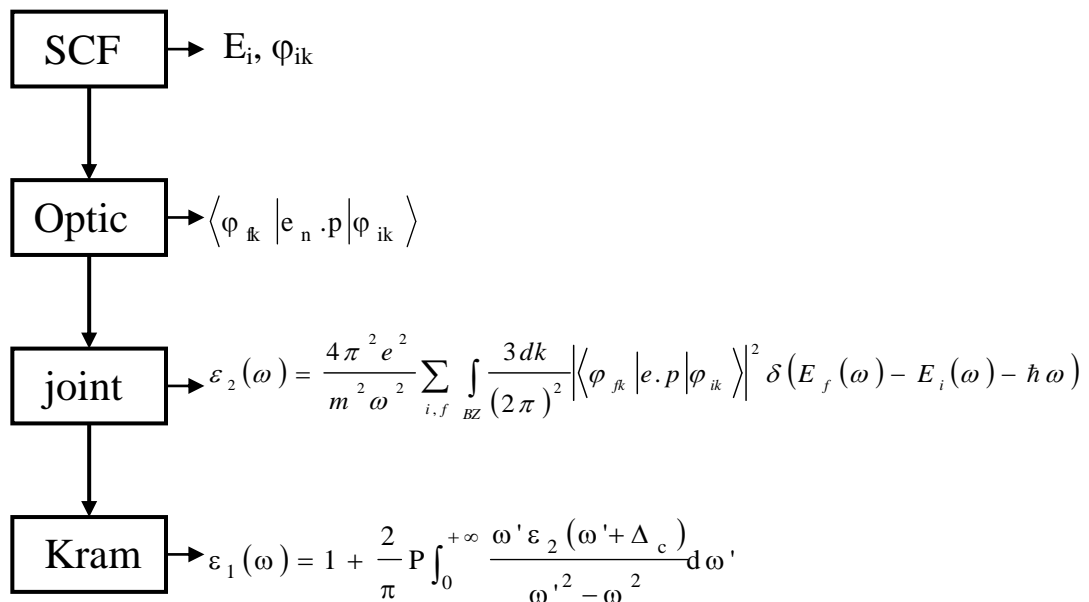


FIGURE IV.30 : Différentes étapes du calcul de la fonction diélectrique complexe.

Chapitre IV : Les Propriétés du Composé Binaire ZnS et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

Afin de mieux représenter les propriétés optiques de nos matériaux, nous avons utilisé un échantillonnage le plus fin possible de la zone de Brillouin. Les matériaux étudiés dans cette thèse ont une structure wurtzite, donc la fonction diélectrique est résolue en deux composantes :

$\varepsilon_2^\perp(\omega)$ correspond à la composante du champ électrique perpendiculaire à l'axe c (polarisation ordinaire E \perp C) et,

$\varepsilon_2^\parallel(\omega)$ correspond à la composante parallèle à l'axe c (polarisation extraordinaire E//C).

Une fois que le calcul de la structure électronique par auto-cohérence est effectué, la sous-routine « optic » calcule, pour chaque point k et pour chaque combinaison bande occupée / bande vide, les composantes de la matrice du moment dipolaire $\langle \varphi_{\mathbf{k}} | \mathbf{e}_n \cdot \mathbf{p} | \varphi_{\mathbf{i}\mathbf{k}} \rangle$.

Le calcul des composantes de ε_2 portant sur la zone de Brillouin, est effectué par la sous-routine « joint ». La partie réelle, $\varepsilon_1(\omega)$, est obtenue à partir de $\varepsilon_2(\omega)$ par les relations de Kramers-Kronig.

L'étude des propriétés électroniques vue précédemment (chapitre III), nous a montré que le gap est sous-estimé automatiquement par la DFT. Cette sous-estimation induit une insuffisance quand à l'utilisation des relations de Kramers-Kronig. Une solution consiste à utiliser l'opérateur ciseau [61-62], dont le rôle est de décaler les bandes situées au-dessus du niveau de Fermi d'une énergie Δc .

Le calcul des composantes de $\varepsilon_1(\omega)$ est assuré par la sous-routine « kram » qui applique la formule de Kramers-Kronig. La valeur de l'opérateur ciseau Δc est introduite à ce niveau. Cet opérateur est déterminé par la différence entre le gap expérimental et le gap calculé.

Pour nos calculs nous avons utilisé les valeurs de l'opérateur ciseau suivantes: 3.25eV, 1eV, 3.46eV, 3.60eV, 2.5eV et 3.6eV, respectivement pour le ZnCrS, ZnMnS, ZnFeS, ZnCoS, ZnNiS et ZnCuS respectivement.

D'une manière générale, les transitions dans la réponse optique sont dues aux transitions des électrons entre la bande de valence et la bande de conduction. Les parties imaginaires et réelles de la fonction diélectrique pour le composé binaire ZnS sont représentées sur la figure suivante.

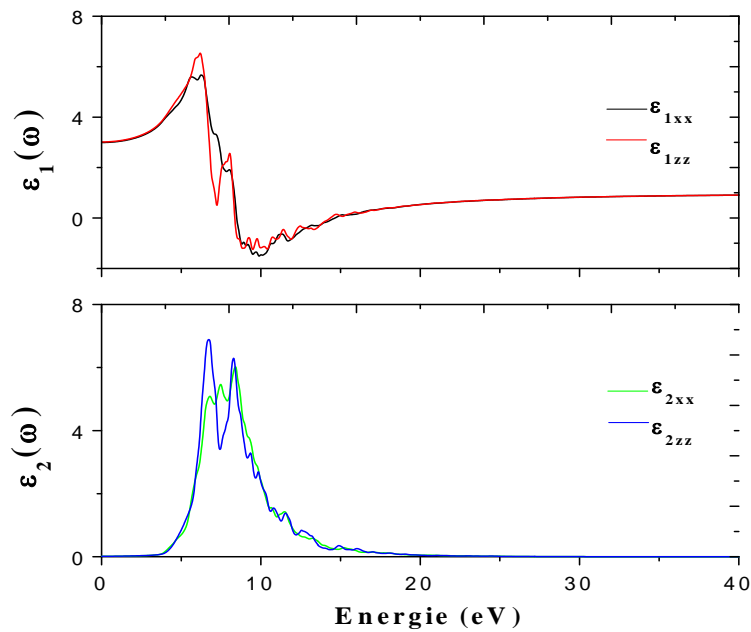


FIGURE IV.32 : Fonction diélectrique complexe du composé binaire ZnS.

Discussion

On peut constater que les spectres optiques présentent, dans l'intervalle d'énergie [4.7eV, 17eV], une considérable anisotropie entre les composantes ordinaire $\epsilon_{\perp}(\omega)$ et les composantes extraordinaire $\epsilon_{\parallel}(\omega)$. Au-delà de cet intervalle, le matériau est isotrope.

L'analyse du spectre de la partie imaginaire de la fonction diélectrique montre que la tendance trouvée pour $\epsilon_2(\omega)$ peut être reliée à celle observée dans les densités d'état DOS et les structures de bande. On remarque également que l'énergie de seuil (ou bien le premier point critique) se trouve à environ 3.22 eV, ce qui correspond à la bande interdite du ZnS. Avant ce seuil, le matériau est transparent et au delà, on constate une croissance rapide de la fonction diélectrique avec une succession de pics qui sont dues aux transitions inter-bandes entre les états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction. Les plus importants se produisent à 6.73 eV et 8.28 eV pour $\epsilon_2^{\parallel}(\omega)$ et à 6.78 eV, 7.46 eV et 8.42 eV pour $\epsilon_2^{\perp}(\omega)$.

Les figures IV.33 et IV.34 présentent respectivement la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ des composés ternaires ZnXS (X= Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu) pour les deux polarisations : perpendiculaire et parallèle.

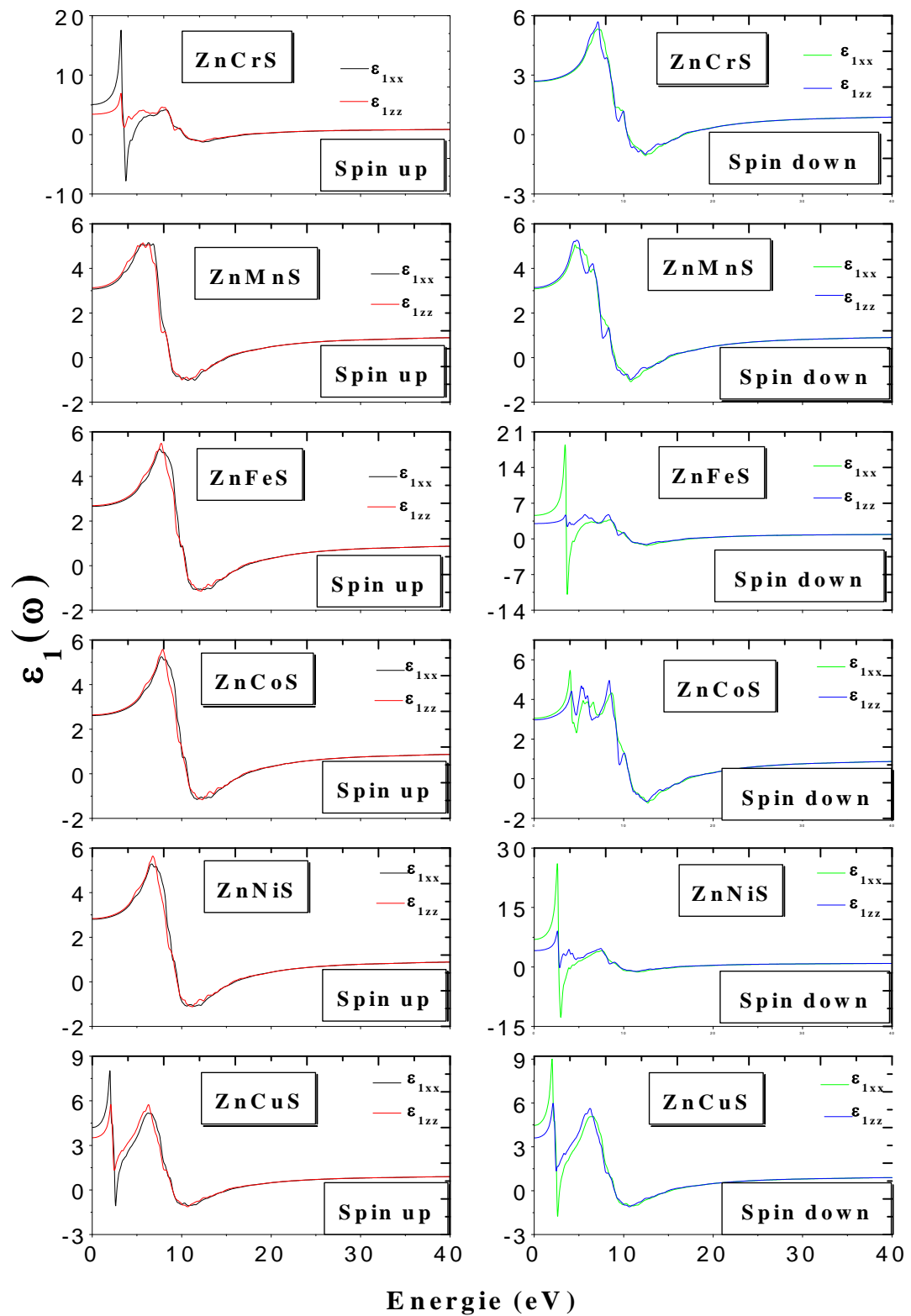


FIGURE IV.33 : Partie Réelle de la Fonction Diélectrique complexe des composés ternaires ZnXS (X= Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu).

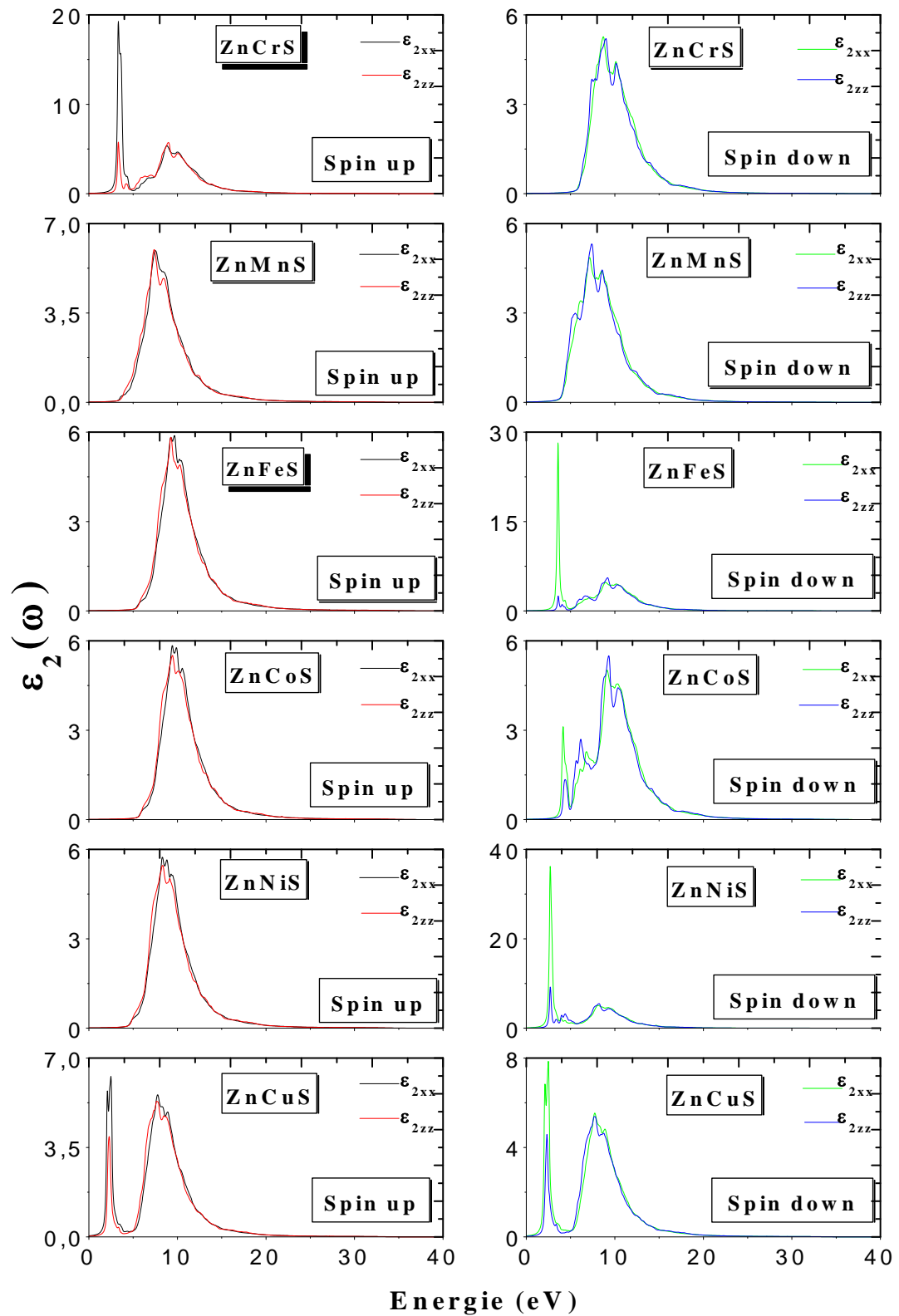


FIGURE IV.34 : Partie Imaginaire de la Fonction Diélectrique complexe des composés ternaires ZnXS (X= Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu).

Chapitre IV : Les Propriétés du Composé Binaire ZnS et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

Discussion:

Au chapitre III, on a montré que les propriétés électroniques de ces composés variaient selon la direction du spin, par conséquent toutes les propriétés optiques sont schématisées pour les deux directions du spin. On voit clairement que l'anisotropie dépend principalement de l'état du spin. En effet elle est beaucoup plus prononcée pour les spins majoritaires des composés ternaires ZnCrS et ZnMnS, tandis que pour les composés ternaires ZnFeS, ZnCoS et ZnNiS, elle est largement plus accentuée pour les spins minoritaires : cela peut être lié à leur structure de bande qui diffère selon l'état du spin.

On constate également l'apparition d'un pic important dans la région des basses fréquences pour l'ensemble des composés ternaires, sauf dans le cas du ZnMnS, ce pic n'apparaît pas dans le composé binaire ZnS. Il serait dû à l'introduction de l'impureté métallique, qui a introduit elle-même des charges libres au niveau du gap.

Pour le composé binaire ZnCrS, ce pic correspond à la valeur maximale de la partie réelle de la fonction diélectrique complexe, il est situé à 3.22 eV pour la polarisation perpendiculaire des spins majoritaires, mais pour le reste des composés, il se produit pour les spins minoritaires selon la polarisation perpendiculaire. Il prend les valeurs : 3.46eV, 4.01eV, 2.57eV et 2eV pour ZnFeS, ZnCoS, ZnNiS et ZnCuS respectivement.

Une autre constatation importante peut être faite pour la partie réelle de la fonction diélectrique complexe. Elle diminue graduellement et prend des valeurs négatives pour certaines énergies pour tous les composés. Cela peut s'expliquer par le fait que toutes les ondes électromagnétiques incidentes sont réfléchies, les composés ont, de ce fait, un comportement métallique [63] dans la zone d'énergie où les valeurs sont négatives.

La valeur limite à la fréquence zéro $\varepsilon(0)$ est la quantité la plus importante de $\varepsilon_1(\omega)$ qui est inversement proportionnelle au gap, et qui est donnée par la relation de Penn [64] :

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left[\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right]^2 \quad (\text{IV. 6})$$

Où $\hbar\omega_p$ est l'énergie de plasma. E_g est le gap.

L'anisotropie statique est donnée par la relation :

$$\Delta\varepsilon(0) = \varepsilon_1^{\parallel}(\omega) - \varepsilon_1^{\perp}(\omega) \quad (\text{IV. 7})$$

Chapitre IV : Les Propriétés du Composé Binaire ZnS et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

Dans le tableau IV.5, nous regroupons les résultats trouvés pour la fonction diélectrique statique et l'anisotropie statique pour le composé binaire ZnS et les autres composés ternaires étudiés.

Composé	$\epsilon_1^\perp(0)_{up}$	$\epsilon_1^\perp(0)_{dn}$	$\epsilon_1^\parallel(0)_{up}$	$\epsilon_1^\parallel(0)_{dn}$	$\Delta\epsilon(0)_{up}$	$\Delta\epsilon(0)_{dn}$
ZnS	2.99	2.99	3.01	3.01	0.02	0.02
ZnCrS	5.05	2.67	3.42	2.70	-1.63	0.03
ZnMnS	3.07	3.08	3.13	3.14	0.06	0.06
ZnFeS	2.65	4.62	2.69	3.00	0.04	-1.62
ZnCoS	2.61	3.05	2.64	2.97	0.03	-0.08
ZnNiS	2.80	6.94	2.83	4.11	0.03	-2.38
ZnCuS	4.20	4.46	3.51	3.60	-0.69	-0.86

TABLEAU IV.5 : Fonction diélectrique statique et anisotropie statique.

L'analyse des courbes de $\epsilon_2(\omega)$ montre que leurs premiers points critiques se produisent selon l'orientation du spin et le sens de polarisation de la lumière.

Le composé ternaire ZnCrS montre l'apparition d'un pic à 3.22 eV pour $\epsilon_2^\perp(\omega)$ selon les spins hauts. Tandis que les composés ternaires ZnFeS, ZnCoS, ZnNiS et ZnCuS révèlent pour $\epsilon_2^\perp(\omega)$ des pics à 3.57 eV, 4.11 eV, 2.66 eV et 2.48 eV respectivement, et cela pour les spins bas. Ces pics n'existent pas pour les spins hauts car dans cette direction de spin, le matériau reste isolant comme cela a déjà été noté pour les densités d'état DOS et les structures de bande.

IV. 5. 2. Coefficient d'Absorption

La figure IV.35 montre la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour le composé binaire ZnS.

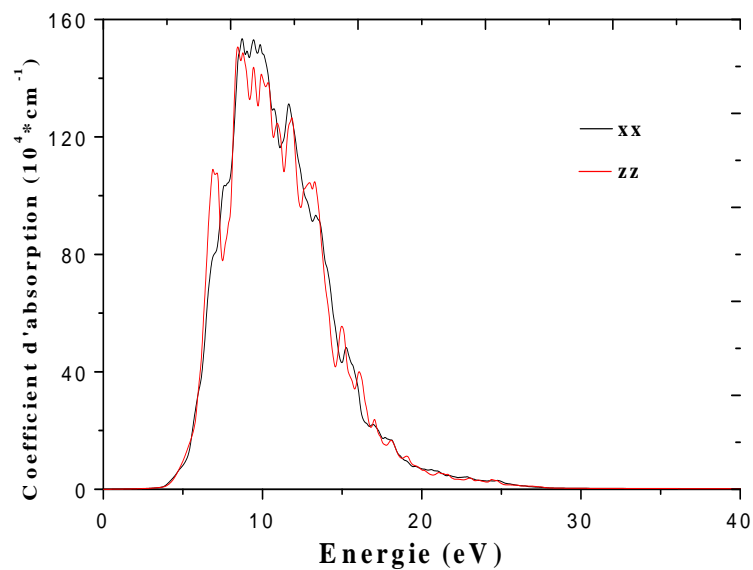


FIGURE IV.35 : Coefficient d'Absorption du composé binaire ZnS.

Discussion :

On peut constater un comportement anisotrope du composé, dans presque toute la gamme d'énergie choisie : cela est dû à sa structure cristalline de type wurtzite. En plus, on observe l'apparition de plusieurs pics successifs à partir du premier point critique. Ce point est l'énergie ($\Gamma_V-\Gamma_C$), qui donne le seuil des transitions optiques directes entre le plus haut niveau de la bande de valence et le plus bas niveau de la bande de conduction.

Les pics caractérisant l'absorption, sont beaucoup plus prononcés dans la polarisation parallèle que dans la polarisation perpendiculaire. Ils sont situés à 6.87 eV, 7.14 eV, 8.44 eV, 8.77 eV, 9.42 eV, 9.91 eV, 10.87 eV et 11.85 eV pour la polarisation extraordinaire et à 8.72 eV, 9.42 eV, 9.86 eV et 11.66 eV pour la polarisation ordinaire, et sont liés aux transitions inter-bandes.

Les coefficients d'absorption des composés ternaires ZnCrS, ZnMnS, ZnFeS, ZnCoS, ZnNiS et ZnCuS, sont présentés sur la figure IV.36.

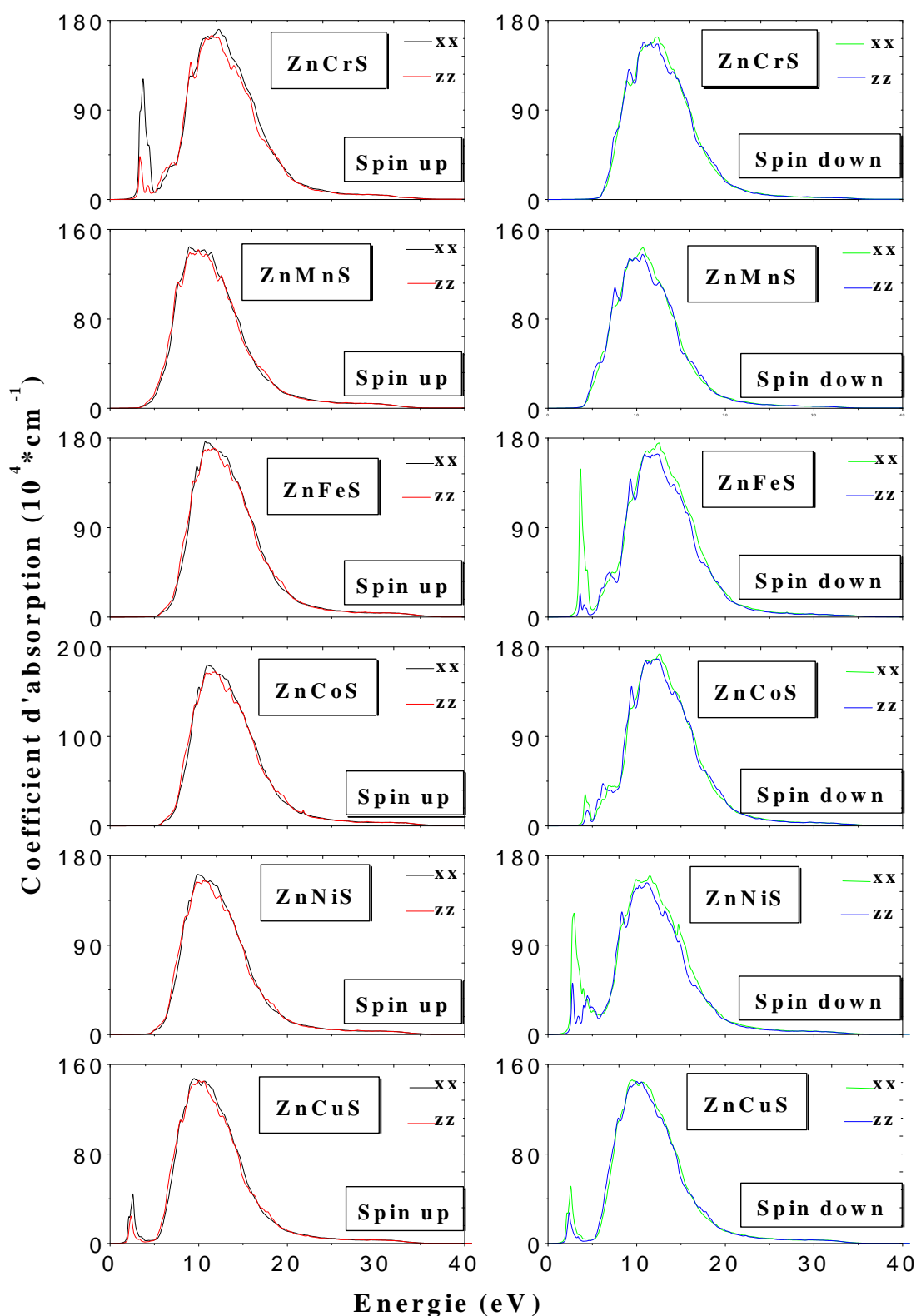


FIGURE IV.36 : Coefficient d'Absorption des composés ternaires ZnXS (X= Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu).

Chapitre IV : Les Propriétés du Composé Binaire ZnS et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

Discussion :

On observe clairement que l'absorption dépend d'un côté de la direction de la polarisation, et d'un autre côté du sens du spin, ceci peut être interprété directement par la structure de bandes de ces composés ainsi que par leurs densités d'état.

En comparant avec le composé binaire ZnS, on remarque l'apparition d'un pic dans la région des basses énergies dans tous les composés ternaires. On peut attribuer cette apparence à l'impureté magnétique qui induit des porteurs de charge libres autour du niveau de Fermi. Elle provoque ainsi des transitions inter-bandes entre l'état 3d de l'impureté et l'état 2p de l'anion. Ce phénomène est appelé « l'absorption des charges libres », on le retrouve pour tous les semi-conducteurs dopés [65-72], permettant ainsi une application de ces composés comme des capteurs en optoélectronique.

Ce pic se produit également pour la polarisation perpendiculaire pour tous les composés ternaires sauf pour le ZnMnS. Il est situé à environ 3.71 eV et 2.40 eV pour le ZnCrS et ZnMnS respectivement, pour les spins majoritaires, et à 3.65 eV, 4.20 eV, 2.92 eV et 2.57 pour ZnFeS, ZnCoS, ZnNiS et ZnCuS respectivement, pour les spins minoritaires. Il est important de noter aussi que le pic maximal se produit pour ZnFeS alors que le pic minimal se produit pour ZnCoS. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux théoriques de Zhang et al [73]. L'absorption maximale des composés ternaires atteint : $171.14 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$, $161.19 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$, $175.13 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$, $173 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$, $161.19 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$ et $147 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$ pour ZnCrS, ZnMnS, ZnFeS, ZnCoS, ZnNiS et ZnCuS respectivement.

IV. 5. 3. Réflectivité

La variation de la réflectivité du composé binaire ZnS, en fonction de l'énergie est présentée dans la figure ci dessous :

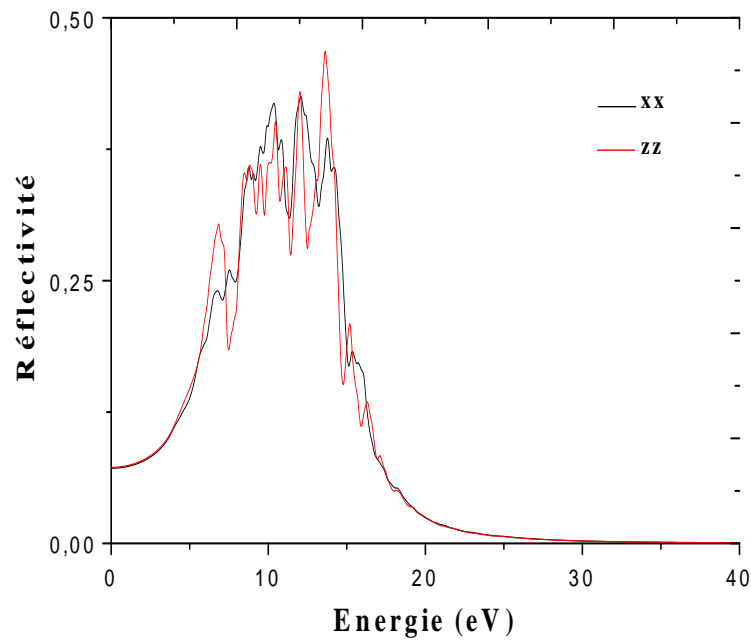


FIGURE IV.37 : Réflectivité du composé binaire ZnS.

Comme pour l'absorption, la réflectivité nous renseigne aussi sur les différents points de transition entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction dans les semi-conducteurs. On peut constater une succession de pics très importants liés à la fonction diélectrique complexe. Ces pics sont bien distincts et pointus dans la polarisation parallèle comparativement à la polarisation perpendiculaire. Quant à l'anisotropie, elle est visible entre 4 eV et 17 eV. La réflectivité maximale est de 47% à 13.60 eV.

Pour les composés ternaires ZnXS (X= Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu), les différentes réflectivités sont présentées sur la figure IV.38.

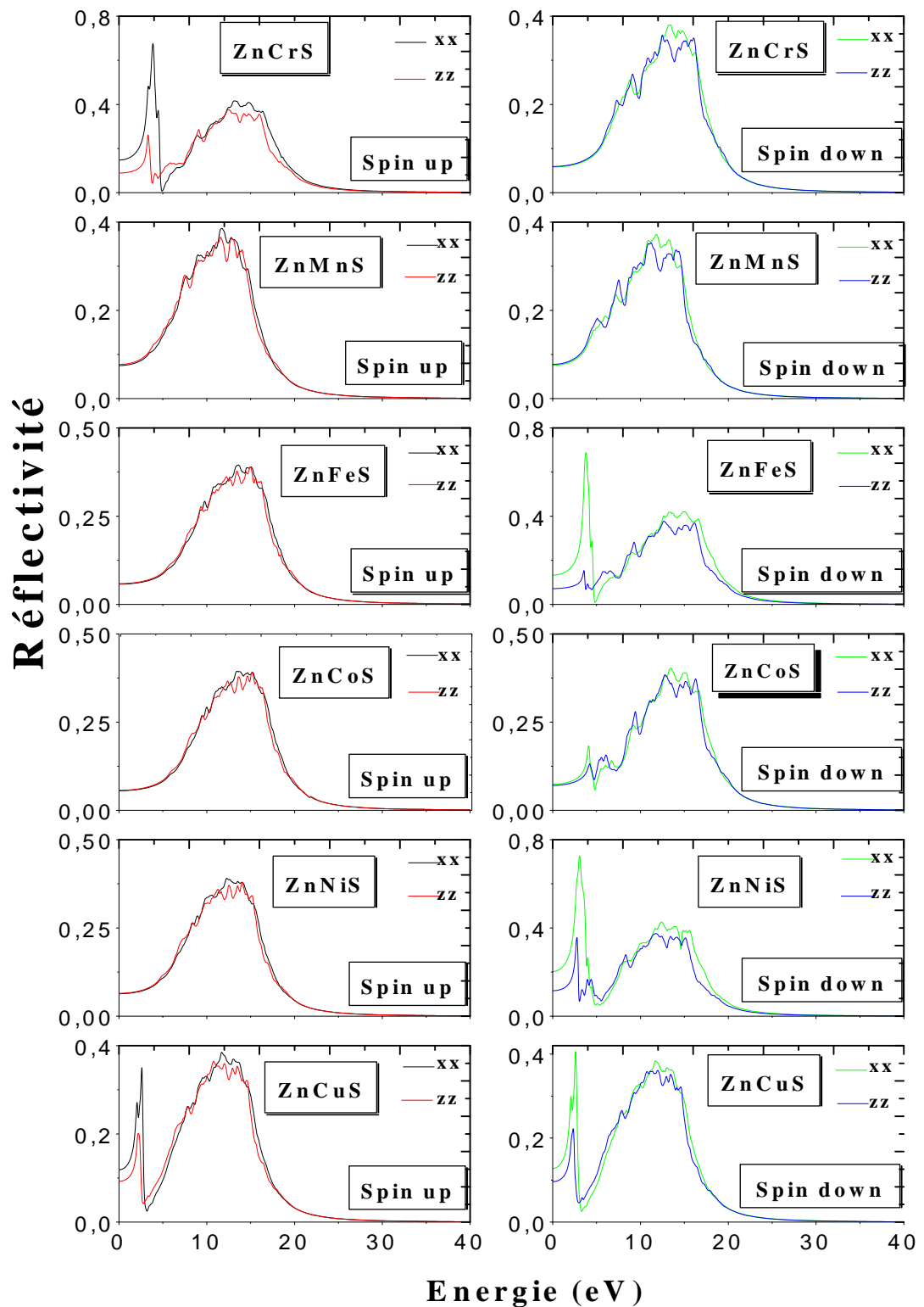


FIGURE IV.38 : Réflectivité des composés ternaires $ZnXS$ ($X=Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ et Cu).

Discussion :

On peut constater que la réflectivité, comme pour toutes les autres propriétés optiques, dépend de la direction du spin et du sens de la polarisation de la lumière. En plus, il y a toujours l'apparition d'un pic important dans la zone des basses fréquences induit par l'introduction de l'impureté magnétique.

Pour les spins hauts, la réflectivité maximale se produit pour le ZnCrS et le ZnMnS, elle atteint les valeurs de 67.5 % et 38.5 %, respectivement pour la polarisation perpendiculaire et parallèle. Pour les spins bas, la réflectivité maximale se produit pour les quatre composés ternaires restants, dans le sens de la polarisation ordinaire. Ses valeurs sont de 68.8%, 40.3 %, 72.5 % et 40.5 %, respectivement pour ZnFeS, ZnCoS, ZnNiS et ZnCuS.

IV. 5. 4. Indice de Réfraction

La figure IV.39 montre la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du composé binaire ZnS. On peut distinguer deux types de variations :

- La dispersion normale où l'indice de réfraction augmente avec l'énergie.
- La dispersion anormale, lorsque l'indice de réfraction décroît, ce qui est une « anomalie ».

En effet, un indice de réfraction inférieur à 1 signifie que la vitesse du groupe des radiations incidentes est supérieure à celle de la lumière, et le matériau devient « méta-matériau » pour les hautes énergies [74,77].

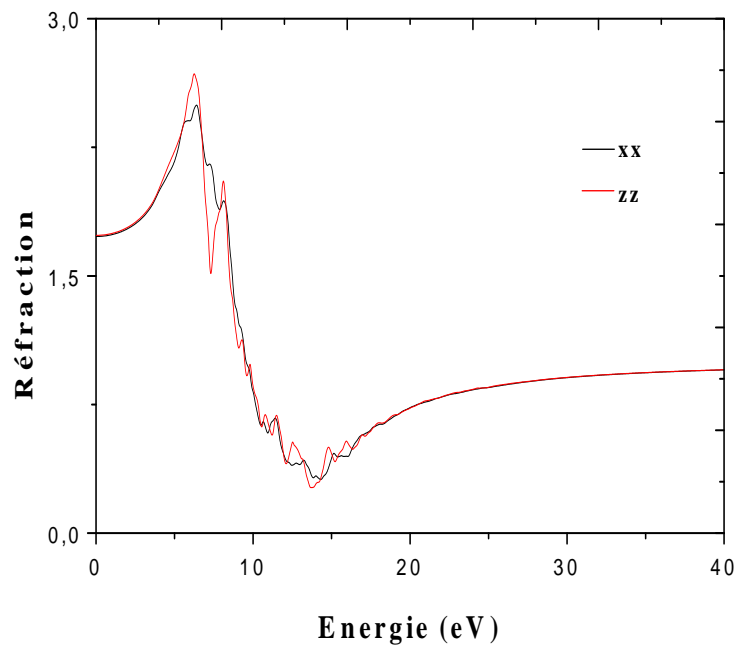


FIGURE IV.39 : Indice de Réfraction du composé binaire ZnS.

On peut noter l'apparition de deux pics importants à 6.24 eV et à 8.12 eV pour la polarisation parallèle. Ces pics sont en relation avec ceux observés dans la partie réelle de la fonction diélectrique étudiée auparavant.

La figure IV.40 donne les différents indices de réfraction obtenus pour les deux polarisations pour les composés ternaires ZnXS (X= Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu).

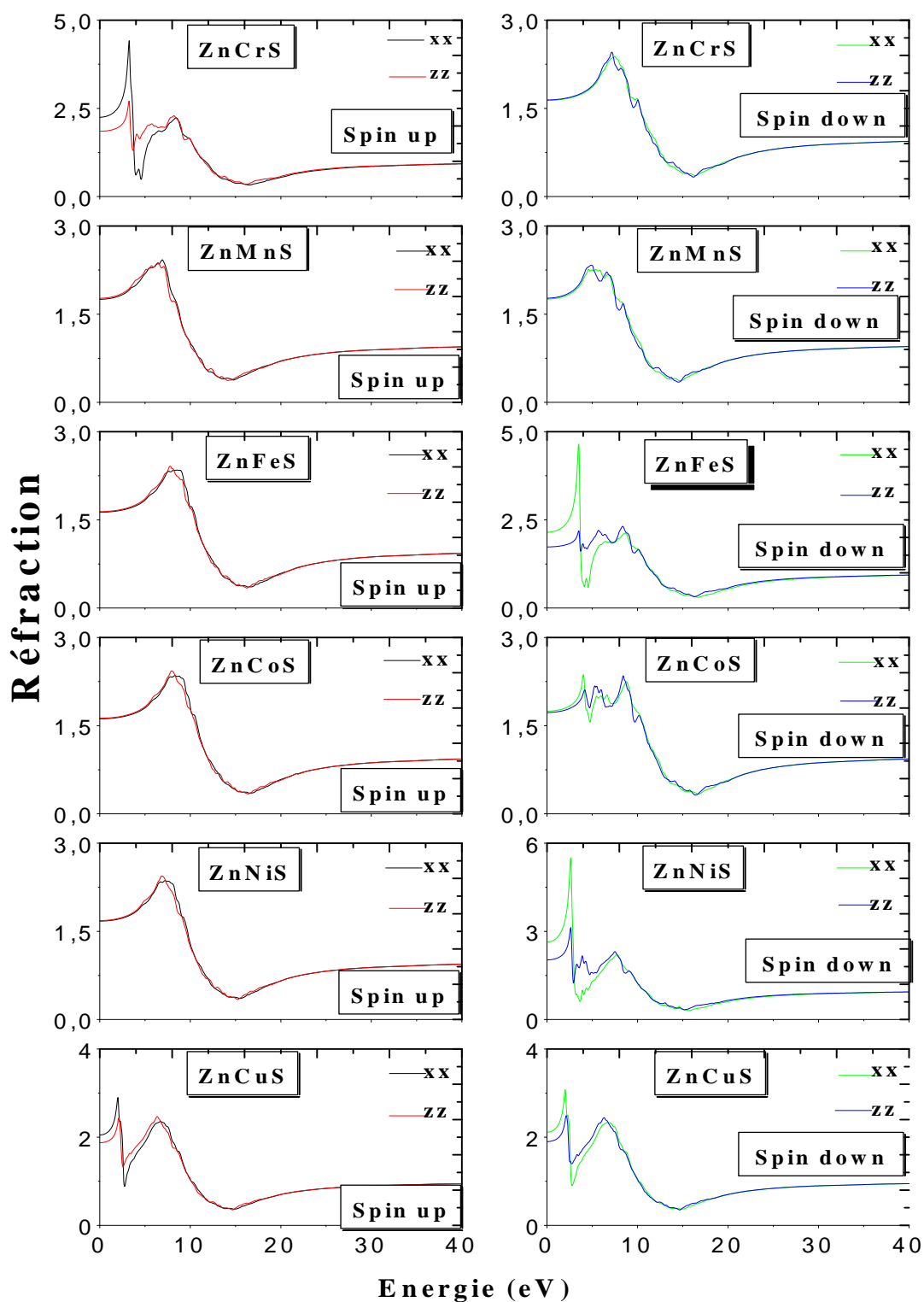


FIGURE IV.40 : Indice de Réfraction des composés ternaires ZnXS
(X= Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu).

Chapitre IV : Les Propriétés du Composé Binaire ZnS et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

Discussion :

Les spectres font apparaître un comportement anisotrope qui dépend essentiellement du sens du spin. En effet, nous remarquons à partir des graphes que, pour le ZnCrS et le ZnMnS, l'anisotropie est importante dans le sens haut des spins. Alors qu'elle l'est dans le sens bas des spins, pour les composés ternaires ZnFeS, ZnCoS et ZnNiS.

Dans le cas du ZnCuS, l'anisotropie est prononcée selon les deux directions du spin, cela est toujours dû aux propriétés électroniques de ces matériaux.

Le pic existant dans les basses fréquences, dans toutes les propriétés optiques vues précédemment, est toujours visible dans la réfraction et il atteint sa valeur maximale pour le composé ternaire ZnFeS.

Les valeurs maximales de l'indice de réfraction sont atteintes pour les énergies : 3.25 eV et 6.89 eV, respectivement pour le ZnCrS et ZnMnS pour $n^\perp(\omega)$ dans le sens des spins hauts et, 3.49 eV, 4.01 eV, 2.62 eV et 2.02 eV pour ZnFeS, ZnCoS, ZnNiS et ZnCuS, selon les spins minoritaires pour $n^\perp(\omega)$.

Les valeurs statiques de l'indice de réfraction et de la biréfringence, sont reportées dans le tableau ci dessous :

Composé	$n^\perp(0)_{up}$	$n^\perp(0)_{dn}$	$n^\parallel(0)_{up}$	$n^\parallel(0)_{dn}$	$\Delta n(0)_{up}$	$\Delta n(0)_{dn}$
ZnS	1.730	1.730	1.736	1.736	0.06	0.06
ZnCrS	2.24	1.63	1.85	1.64	-0.39	0.01
ZnMnS	1.75	1.75	1.77	1.772	0.01	0.01
ZnFeS	1.62	2.14	1.64	1.73	0.02	-0.41
ZnCoS	1.61	1.74	1.62	1.72	0.01	-0.02
ZnNiS	1.67	2.63	1.68	2.02	0.01	-0.61
ZnCuS	2.05	2.11	1.87	1.89	-0.18	-0.22

TABLEAU IV.6 : les valeurs des indices de réfraction $n(0)$ et de la biréfringence $\Delta n(0)$.

$$(\Delta n(0) = n^\parallel(0) - n^\perp(0)).$$

La biréfringence, est observée dans beaucoup de matériaux de structure non cubique. Les cristaux avec une structure hexagonale, comme c'est le cas des matériaux que nous étudions, sont appelés « les cristaux uniaxes », ils possèdent un seul axe optique qui

Chapitre IV : Les Propriétés du Composé Binaire ZnS et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

est l'axe z. Le matériau possède alors une « double réfraction », représentée par deux indices de réfraction :

- Indice ordinaire noté $n^{\perp}(\mathbf{0})$ et,
- Indice extraordinaire noté $n^{\parallel}(\mathbf{0})$.

La biréfringence peut être positive, dans ce cas le matériau est dit uniaxe positif ou bien négative et le matériau est dit uniaxe négatif.

La biréfringence est une notion très importante dans la physique du solide, car les matériaux biréfringents uniaxes trouvent leurs applications dans la fabrication de composants optiques pouvant contrôler l'état de polarisation de la lumière.

IV. 6. Propriétés Magnétiques

Le moment magnétique total de la super-cellule se compose des différents moments magnétiques des sphères et de la région interstitielle. Le moment magnétique total du composé binaire ZnS, a été estimé à $-0.023 \mu_B$, ce qui est presque nul, car le composé par sa nature semi-conductrice est non-magnétique. Pour les composés ternaires, on peut constater une augmentation considérable, du moment magnétique total et cela est dû à l'introduction de l'impureté métallique qui elle-même apporte une grande contribution au moment magnétique comme le résume le Tableau IV.7. Il faut noter que la valeur entière du moment magnétique reflète le comportement demi-métallique du matériau et cela peut être facilement vérifié par les différentes courbes de la densité d'état.

Composé	μ_{total}	$\mu_{\text{interstitiel}}$	μ_{MT}	μ_{Zn}	μ_{S}
ZnS	-0.023	-0.023	-	-0.0004	0.0004
ZnCrS	4	1	2.91	0.001-0.013	0.006-0.078
ZnMnS	5	0.85	3.79	0.002-0.01	0.01-0.04
ZnFeS	4	0.62	3.02	0.01	0.003-0.07
ZnCoS	3	0.49	2.11	0.008-0.011	0.006-0.078
ZnNiS	2	0.38	1.16	0.009-0.01	0.07-0.09
ZnCuS	0.17	0.05	0.07	0.001-0.003	0.005-0.012

TABLEAU IV.7 : Les valeurs calculées des moments magnétiques en magnéton de Bohr (μ_B), du composé binaire ZnS et de quelques uns de ses composés ternaires avec μ_{MT} désignant le moment magnétique du métal de transition.

IV. 7. Composés Quaternaires : ZnCrMnS, ZnFeMnS, ZnCoMnS et ZnCuMnS

IV. 7. 1. Propriétés Structurales

Nous avons vu précédemment (chapitre IV-3) que le composé ternaire ZnMnS garde ses propriétés semi-conductrices malgré l'introduction de l'impureté Mn (métal de transition). Dans le but de changer ses propriétés optoélectroniques, nous avons essayé, dans cette partie, de rajouter un deuxième type de métal de transition au ZnMnS et d'observer son effet sur les propriétés de ce matériau ternaire qui devient ainsi quaternaire.

Nous avons utilisé une super-cellule de 16 atomes de structure wurtzite (8 atomes de zinc et 8 atomes de soufre), dans laquelle deux atomes de zinc ont été remplacés par un atome de manganèse et un des atomes suivants : Cr, Fe, Co ou Cu.

Dans les figures IV.41, IV.42, IV.43 et IV.44, on trouve la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés quaternaires ZnCrMnS, ZnFeMnS, ZnCoMnS et ZnCuMnS.

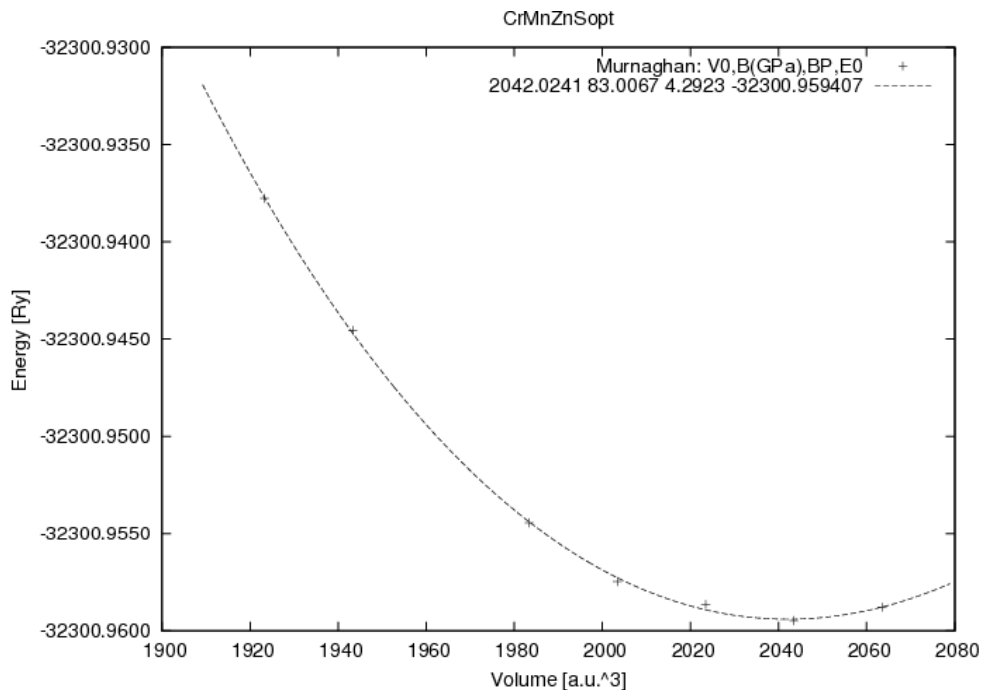


FIGURE IV.41 : Variation de l'énergie totale du composé quaternaire ZnCrMnS en fonction du volume.

Chapitre IV : Les Propriétés du Composé Binaire ZnS et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

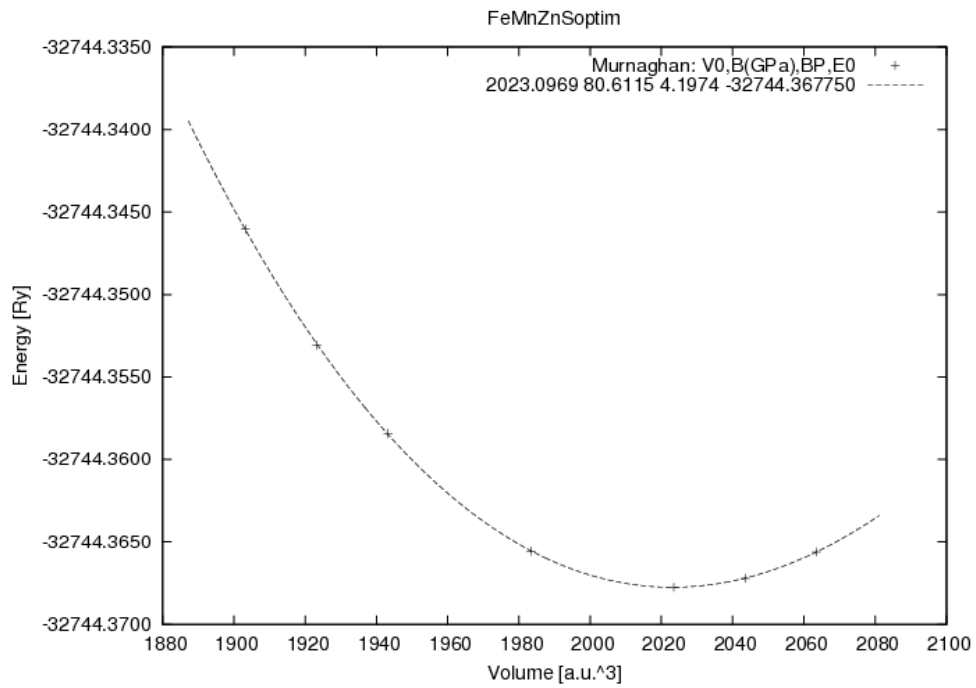


FIGURE IV.42 : Variation de l'énergie totale du composé quaternaire ZnFeMnS en fonction du volume.

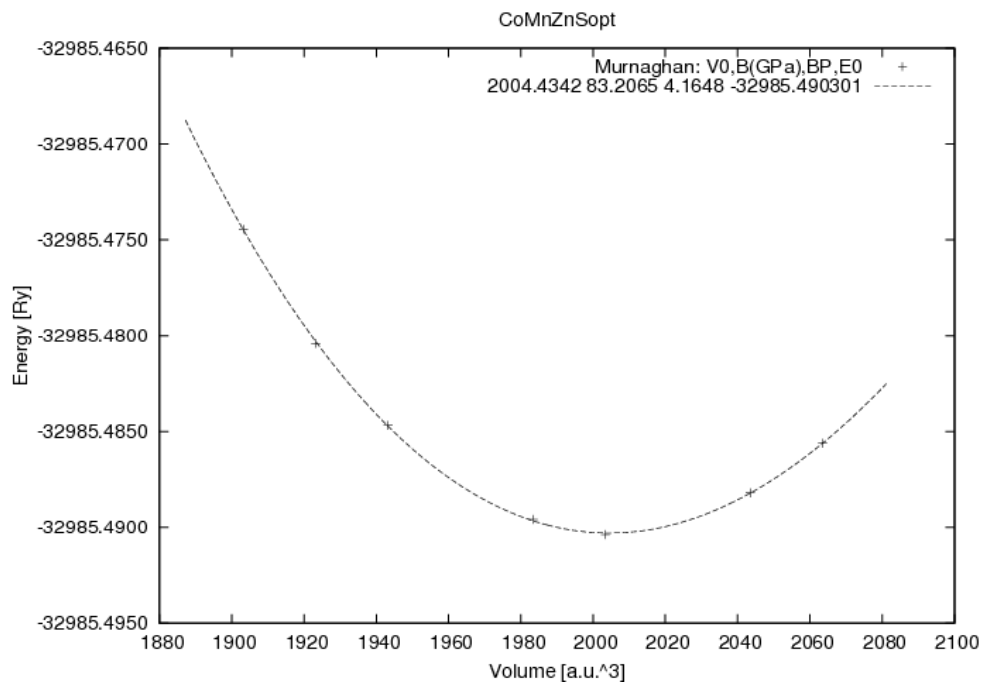


FIGURE IV.43 : Variation de l'énergie totale du composé quaternaire ZnCoMnS en fonction du volume.

Chapitre IV : Les Propriétés du Composé Binaire ZnS et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

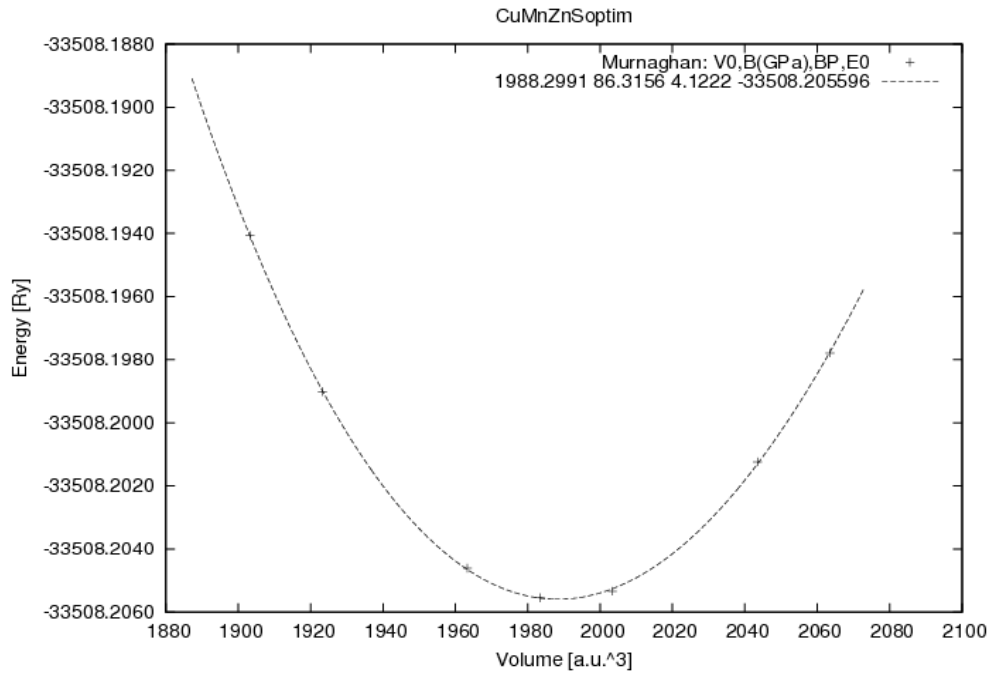


FIGURE IV.44 : Variation de l'énergie totale du composé quaternaire ZnCuMnS en fonction du volume.

Les paramètres du réseau a et c , le module de compressibilité B et la première dérivée du module de compressibilité B' sont donnés dans le tableau IV.8.

Composé	a (Å)	c (Å)	B (Gpa)	B'
ZnCrMnS	3.76049	6.20384	4.29	83.00
ZnFeMnS	3.74884	6.18462	4.19	80.61
ZnCoMnS	3.73727	6.16554	4.16	83.20
ZnCuMnS	3.72722	6.14895	4.12	86.31

TABLEAU IV.8. : Les paramètres du réseau, le module de compression (B) et sa dérivée (B') les composés quaternaires ZnCrMnS, ZnFeMnS, ZnCoMnS, et ZnCuMnS.

Discussion :

Les propriétés élastiques des composés quaternaires étudiés ne varient pas beaucoup par rapport à celles des composés ternaires, et le composé ZnCuMnS possède le plus grand module de compressibilité et par conséquent il est le plus dur.

Les valeurs de B' obtenues et la forme des 4 courbes précédentes montrent que les optimisations effectuées sont assez bonnes.

IV. 7. 2. Propriétés Electroniques

IV. 7. 2. 1. Densité de charge

Afin de visualiser la nature des liaisons et afin d'expliquer le transfert de charge, nous avons relevé dans les figures IV.45 à IV.48, les contours de la densité de charge pour les composés quaternaires ZnCrMnS, ZnFeMnS, ZnCoMnS et ZnCuMnS, pour les deux directions du spin : haut et bas.

Discussion :

Les contours montrent que la liaison est partiellement ionique et fortement covalente pour les quatre composés quaternaires. L'atome métallique (Zn, Cr, Fe, Co et Cu) est le cation, et l'atome du soufre est l'anion, ainsi il y a un transfert de charge des cations vers l'anion.

Vu la petite différence d'électronégativité entre les atomes métalliques, la nature des liaisons dans les quatre composés reste identique. Une légère différence peut être perçue entre les spins majoritaires et les spins minoritaires, suivant la participation des électrons 3d de l'impureté dans la liaison.

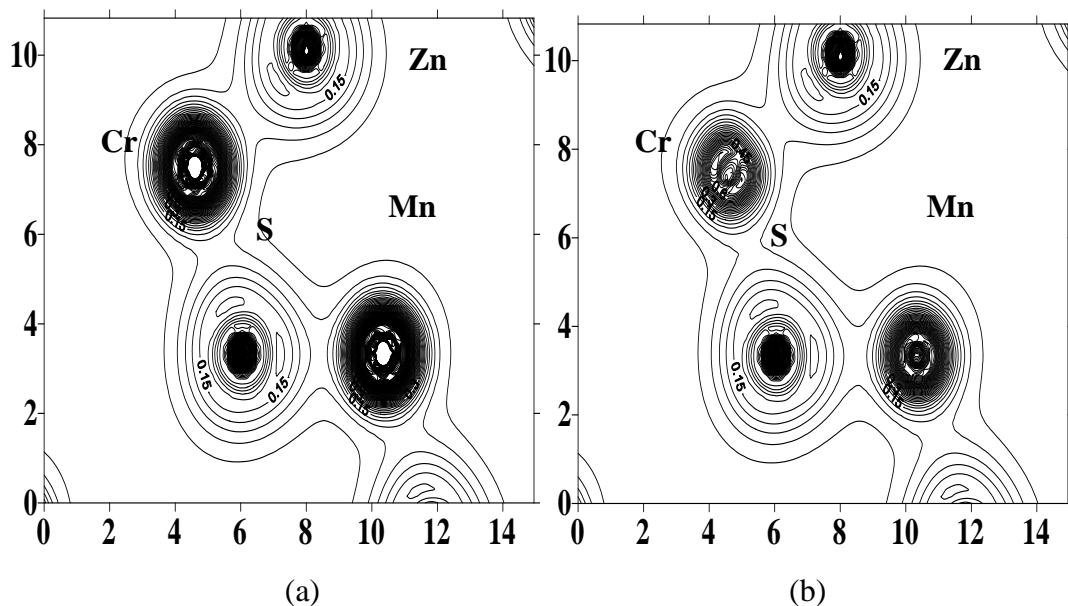


FIGURE IV.45 : La densité de charge du composé quaternaire ZnCrMnS pour la structure wurtzite : (a) Spin up/ (b) Spin down.

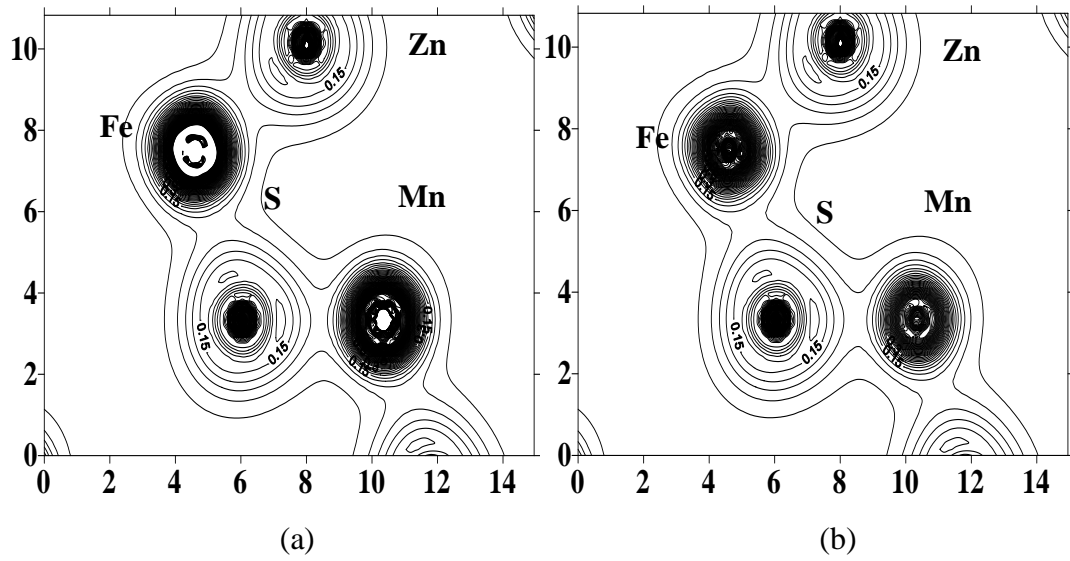


FIGURE IV.46 : La densité de charge du composé quaternaire ZnFeMnS pour la structure wurtzite : (a) Spin up/ (b) Spin down.

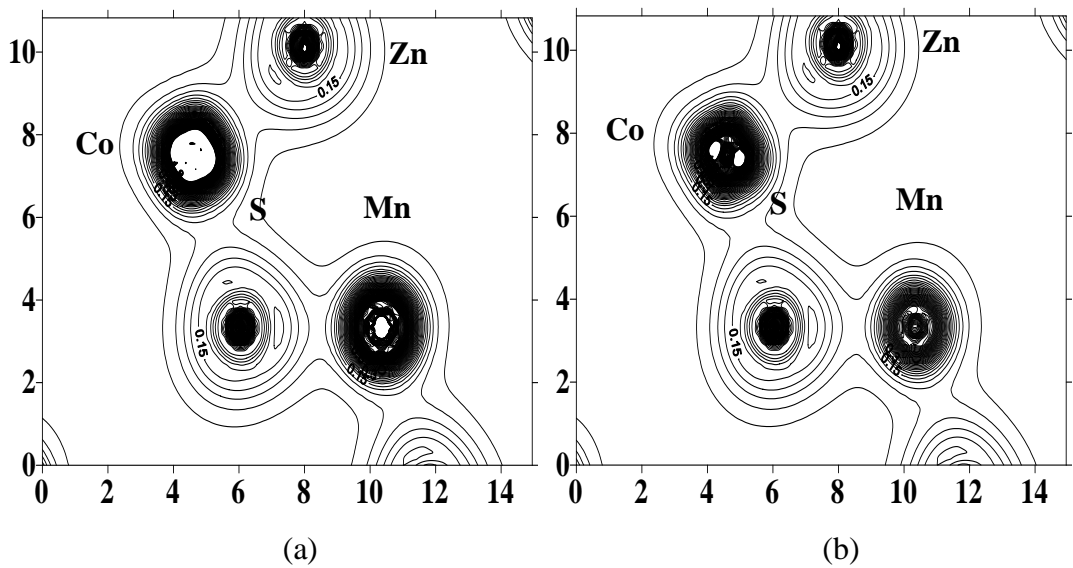


FIGURE IV.47 : La densité de charge du composé quaternaire ZnCoMnS pour la structure wurtzite : (a) Spin up/ (b) Spin down.

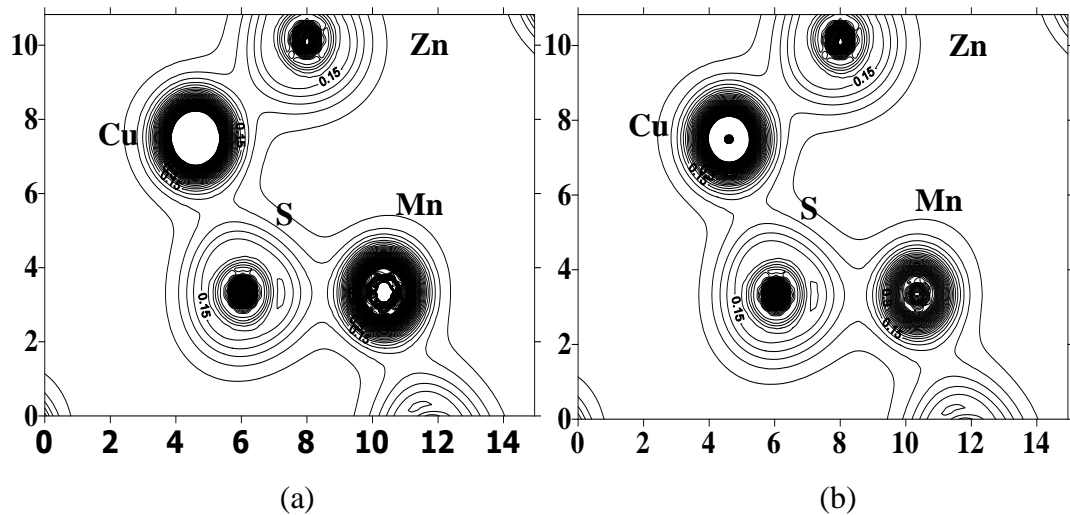


FIGURE IV.48 : La densité de charge du composé quaternaire ZnCuMnS pour la structure wurtzite: (a) Spin up, (b) Spin down.

IV. 7. 2. 2. Structure de bandes

Les structures de bandes, calculées le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin, sont illustrées dans les figures IV.49 à IV.52, pour les composés quaternaires ZnCrMnS, ZnFeMnS, ZnCoMnS et ZnCuMnS, selon les deux orientations de spin (*up et down*). Les quatre composés ont un pseudo gap direct puisque le maximum de la bande valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point de haute symétrie Γ .

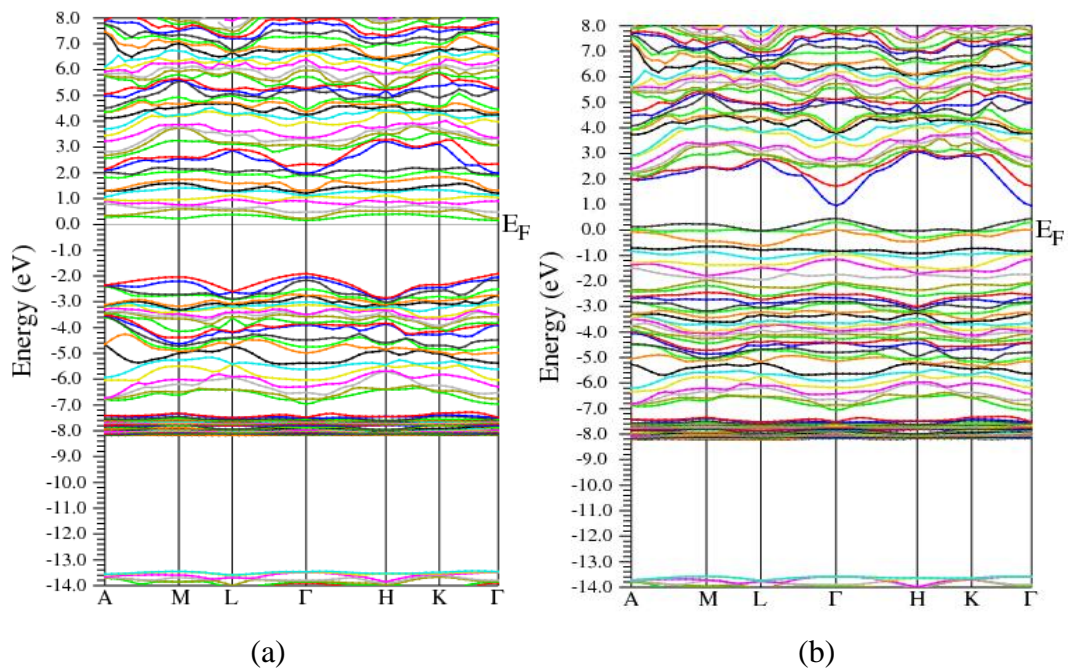


FIGURE IV.49 : Structure de bandes du composé quaternaire ZnCrMnS. (a) Spin haut / (b) Spin bas.

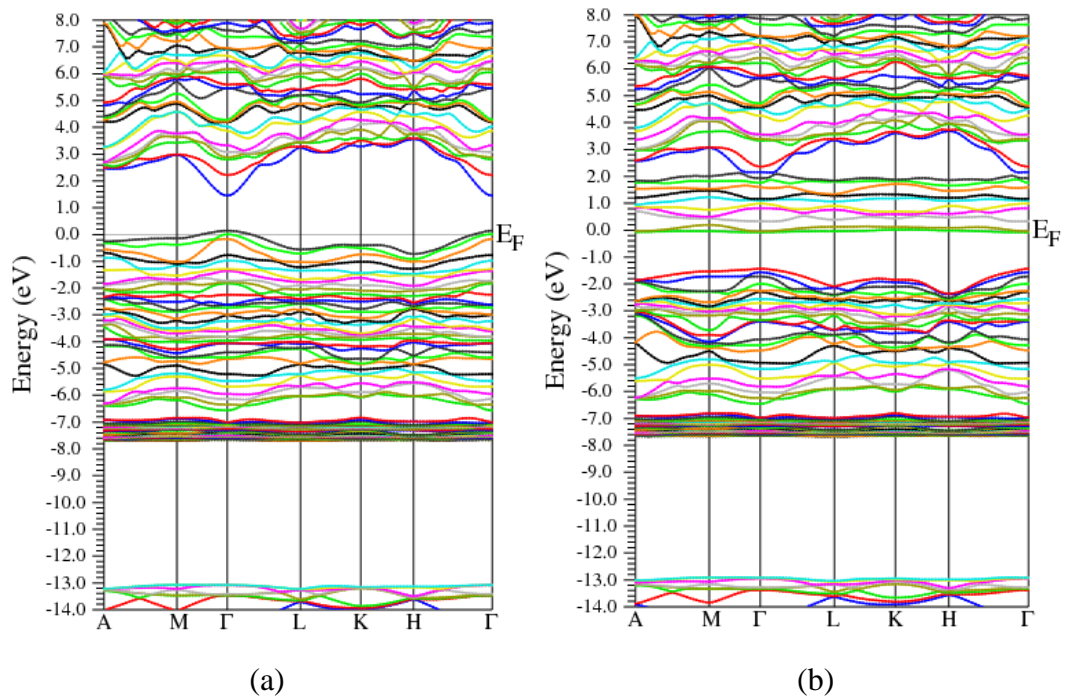


FIGURE IV.50 : Structure de bandes du composé quaternaire ZnFeMnS.
(a) Spin haut / (b) Spin bas

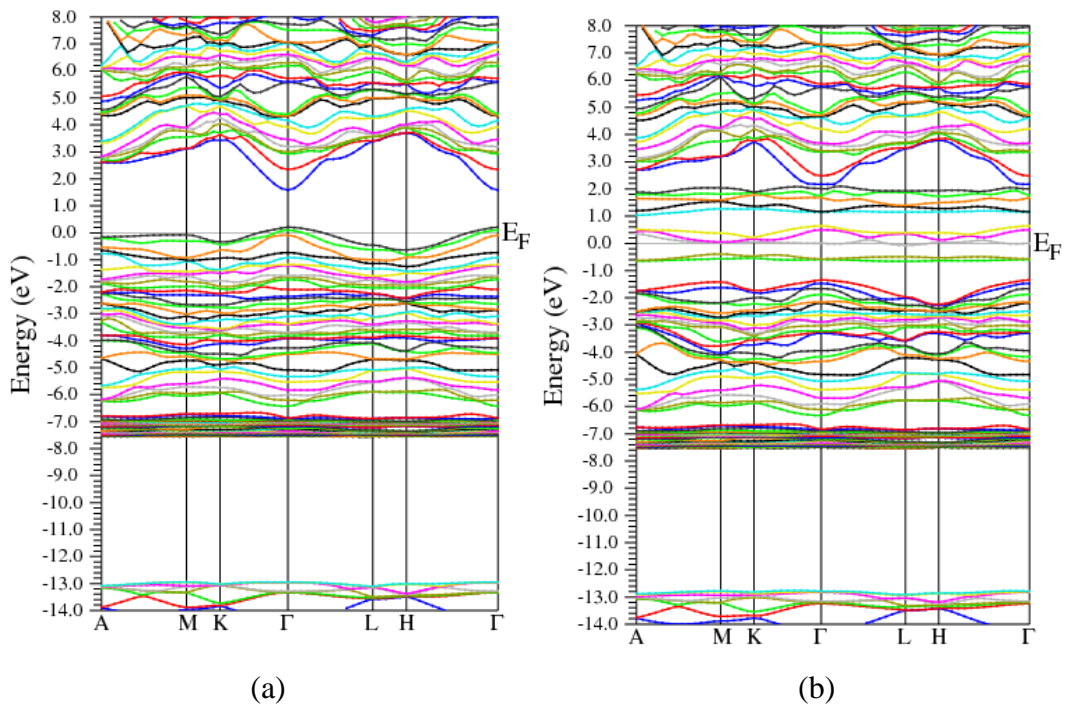


FIGURE IV.51 : Structure de bandes du composé quaternaire ZnCoMnS.
(a) Spin haut / (b) Spin bas.

Chapitre IV : Les Propriétés du Composé Binaire ZnS et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

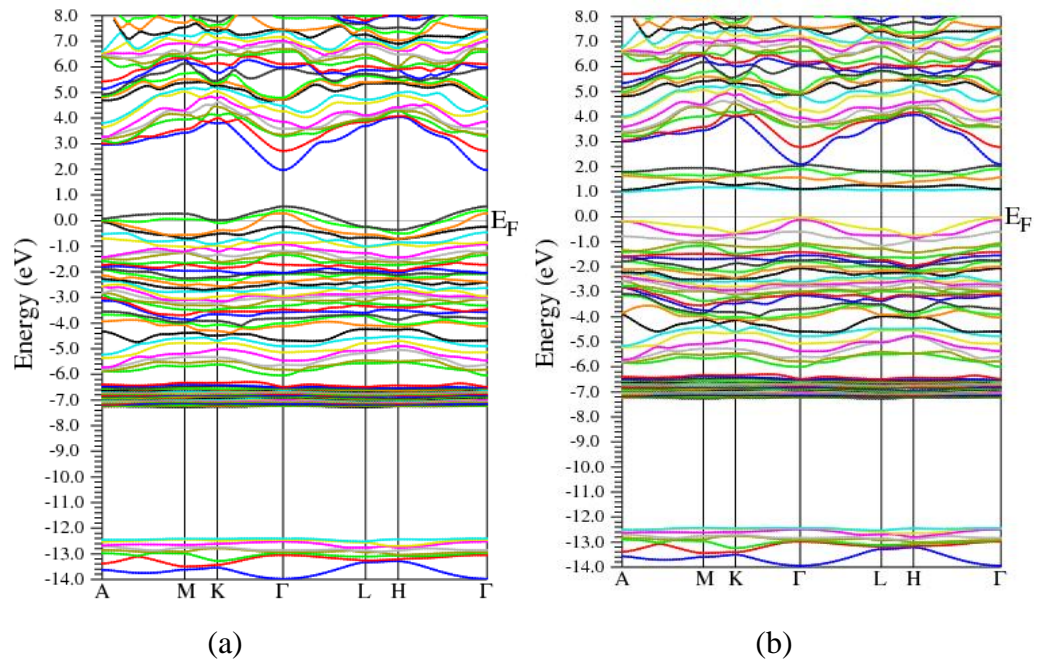


FIGURE IV.52 : Structure de bandes du composé quaternaire ZnCuMnS.

(a) Spin haut/ (b) Spin bas.

Discussion :

On peut noter un changement radical dans les propriétés électroniques du composé ternaire ZnMnS après le processus du co-dopage avec un autre métal de transition. En effet, le ZnMnS qui avait un comportement isolant dans les deux directions de spin, a pris un caractère métallique.

Les composés quaternaires ZnCuMnS et ZnCrMnS ont un comportement :

- demi-métallique pour une contribution des spins majoritaires et,
- un caractère isolant pour les spins des électrons minoritaires.

Les composés quaternaires ZnCoMnS et ZnFeMnS montrent le même comportement sauf que la contribution des spins est inversée.

Dans le tableau IV.9, nous regroupons les différentes valeurs des gaps des quatre composés quaternaires étudiés. Les flèches indiquent la direction du spin : (\uparrow) pour spin haut et (\downarrow) pour spin bas.

ZnCrMnS	ZnFeMnS	ZnCoMnS	ZnCuMnS
$E_g^\uparrow=0.65$ eV	$E_g^\uparrow=1.02$ eV	$E_g^\uparrow=1.25$ eV	$E_g^\downarrow=0.87$ eV

TABLEAU IV.9 : Valeurs des gaps de tous les composés quaternaires étudiés dans ce chapitre.

IV. 7. 2. 3. Densité d'états

Les densités d'états totales et partielles des quatre composés quaternaires : ZnCrMnS, ZnFeMnS, ZnCoMnS et ZnCuMnS sont représentées sur les figures IV.54 à IV.57 respectivement. On note qu'il existe une asymétrie des états du spin haut et du spin bas de tous les composés.

Discussion :

Nous avons déjà relevé que le composé ternaire ZnMnS reste isolant malgré l'introduction de l'impureté du manganèse, ce qui n'est pas le cas après l'introduction d'un autre type d'impuretés métalliques. En effet, les composés quaternaires ont un comportement demi-métallique avec la contribution, soit des spins majoritaires soit des spins minoritaires.

A partir des densités des états partielles, on peut constater une forte hybridation entre les deux états d des deux impuretés, d'une part, et l'état p de l'anion d'autre part. Ce qui donne un caractère ferromagnétique aux quatre composés quaternaires étudiés.

Cette hybridation est beaucoup plus prononcée dans les deux composés ZnCrMnS et ZnFeMnS, par rapport au deux composés ZnCoMnS et ZnCuMnS. Les résultats trouvés pour le composé ZnFeMnS sont en bon accord avec les résultats théoriques de Chen [78].

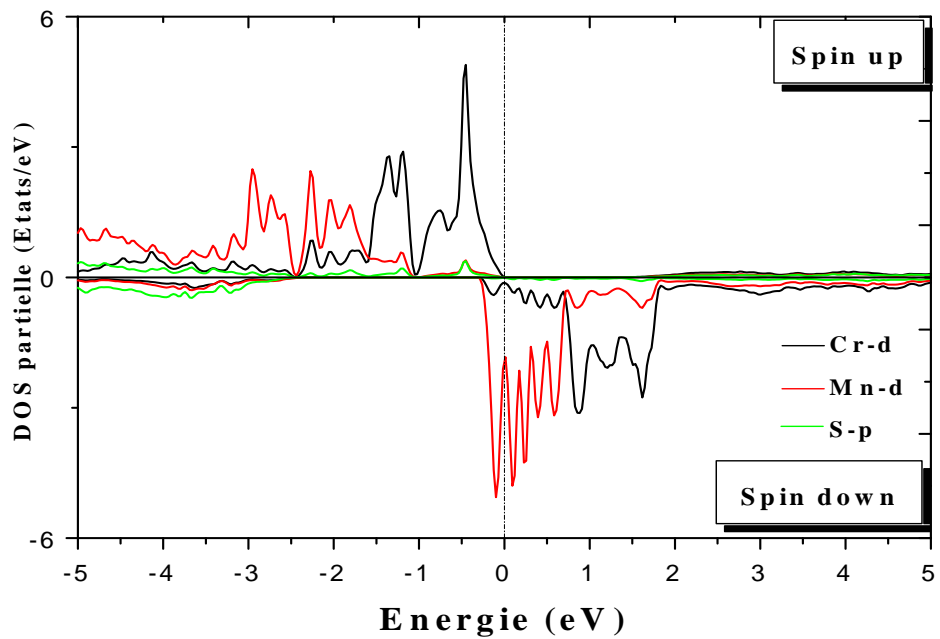
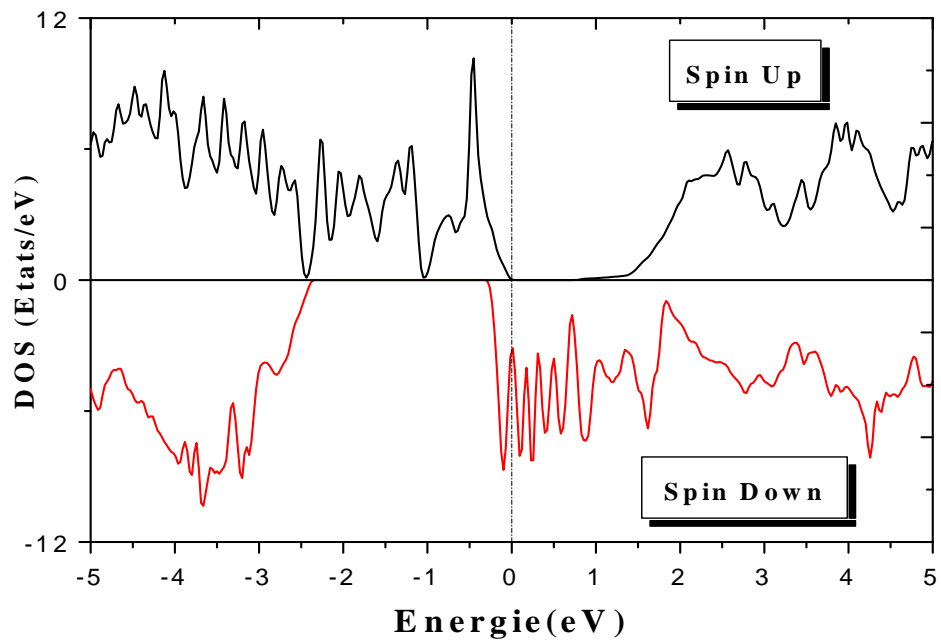


FIGURE IV.53: Densité d'états totale et partielle du composé quaternaire ZnCrMnS ($E-E_F$).

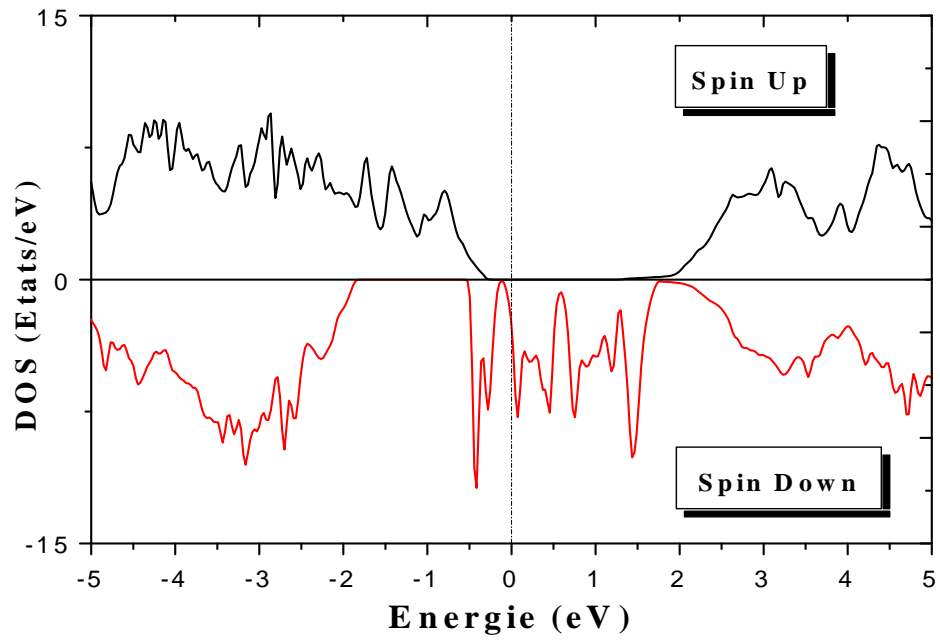


FIGURE IV.54: Densité d'états totale et partielle du composé quaternaire ZnFeMnS ($E-E_F$).

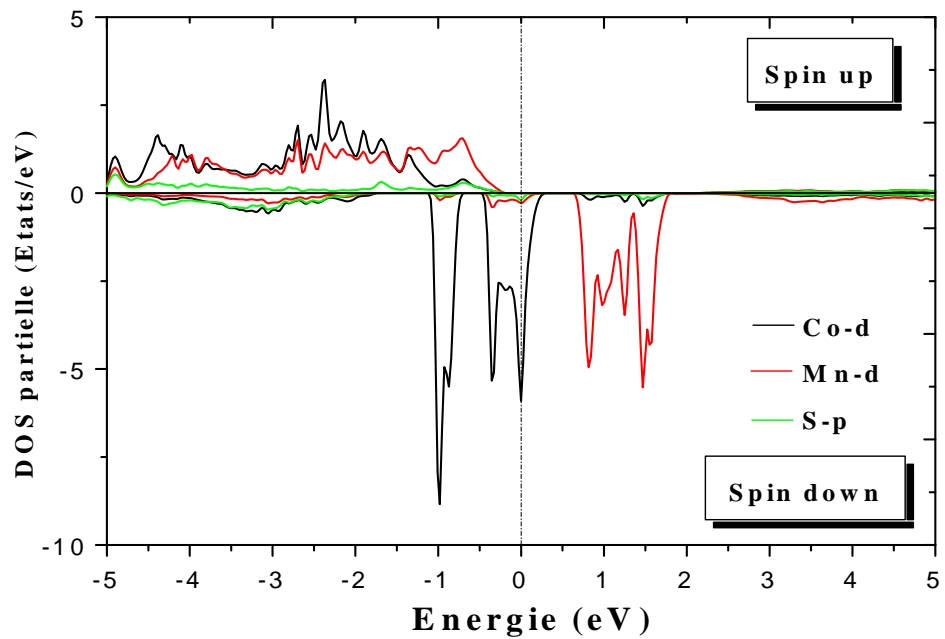
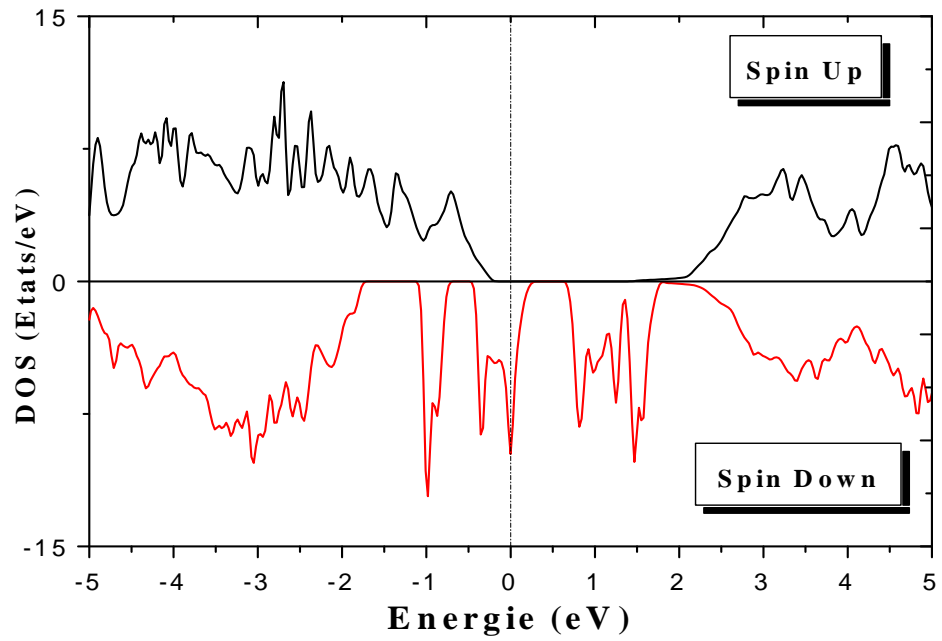


FIGURE IV.55: Densité d'états totale et partielle du composé quaternaire ZnCoMnS ($E-E_F$).

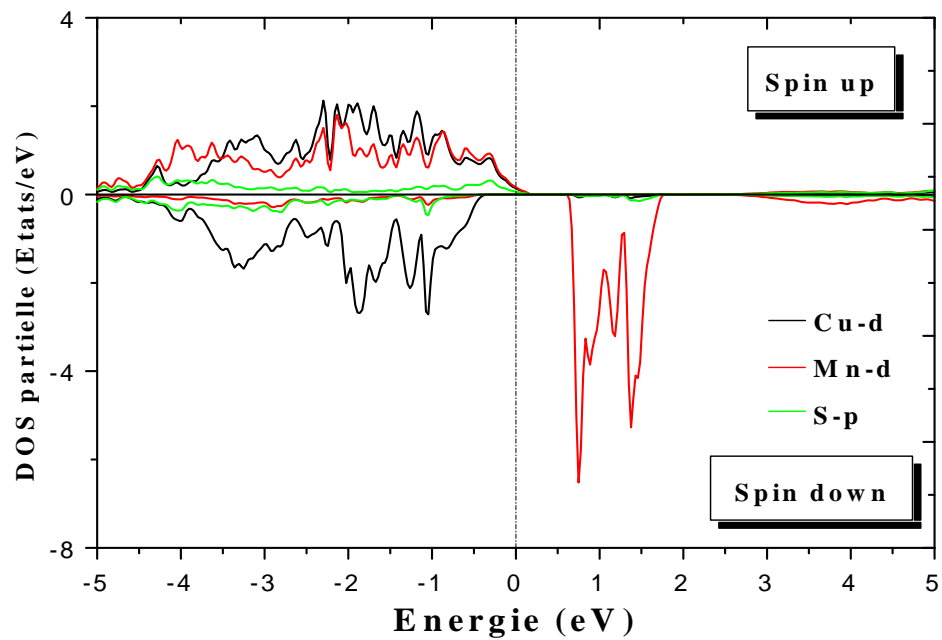
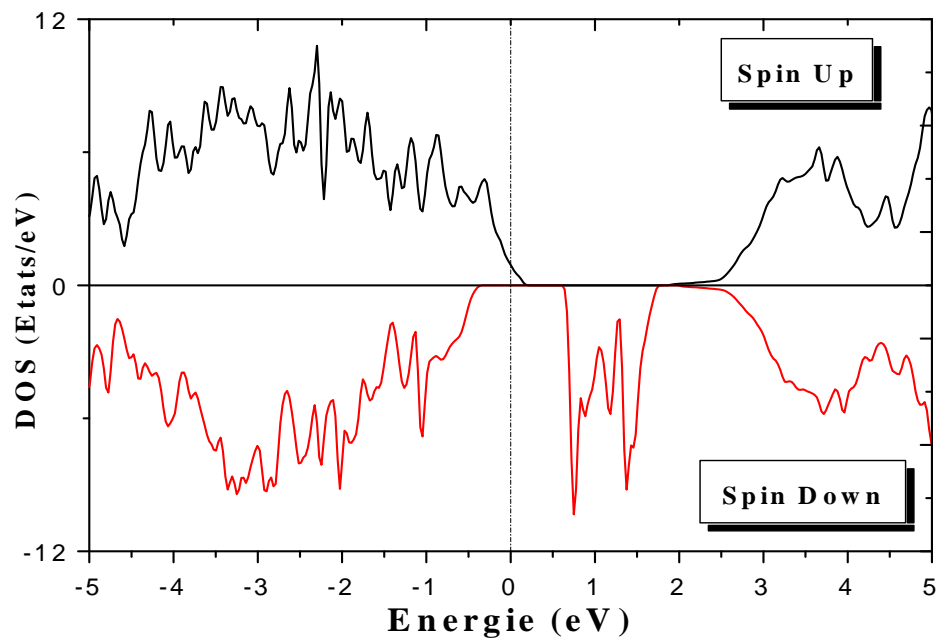


FIGURE IV.56: Densité d'états totale et partielle du composé quaternaire ZnCuMnS ($E-E_F$).

IV. 7. 3. Propriétés Optiques

IV. 7. 3. 1. Fonction Diélectrique

Sur les figures IV.57 à IV.64, on représente respectivement, les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, des composés quaternaires ZnCrMnS, ZnFeMnS, ZnCoMnS et ZnCuMnS. On observe que les spectres optiques montrent une forte anisotropie entre la composante ordinaire $\epsilon^{\perp}(\omega)$ et la composante extraordinaire $\epsilon^{\parallel}(\omega)$.

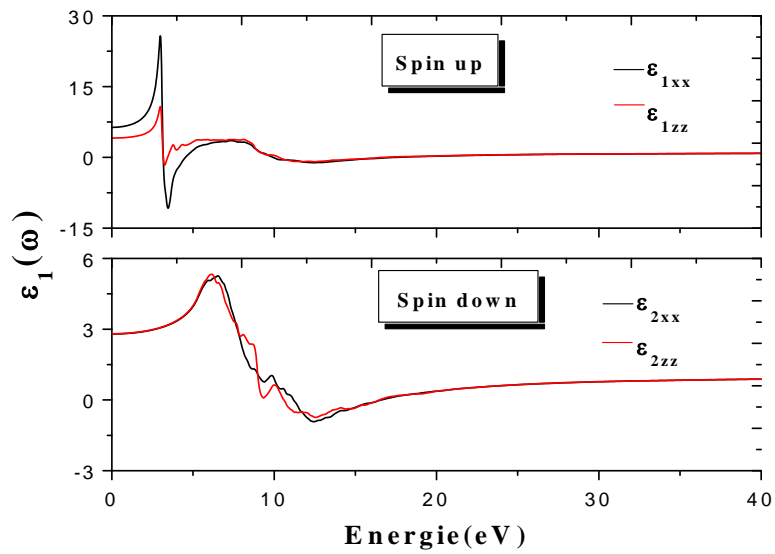


FIGURE IV.57 : Partie réelle de la fonction diélectrique complexe du composé quaternaire ZnCrMnS.

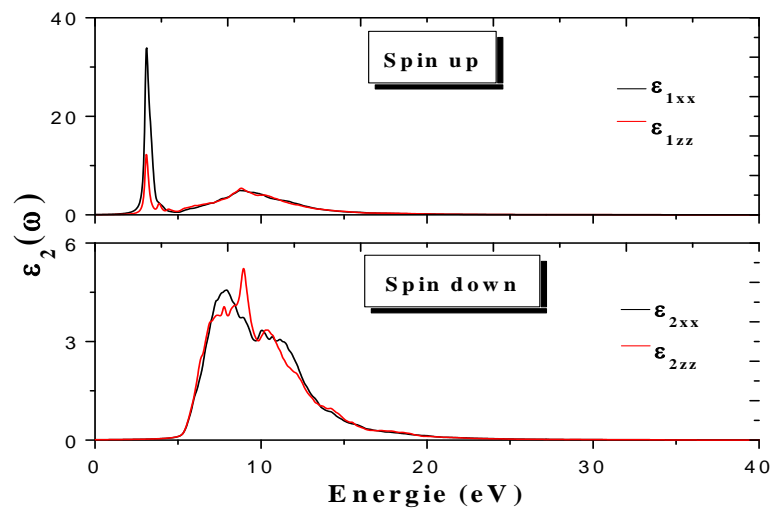


FIGURE IV.58 : Partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe du composé quaternaire ZnCrMnS.

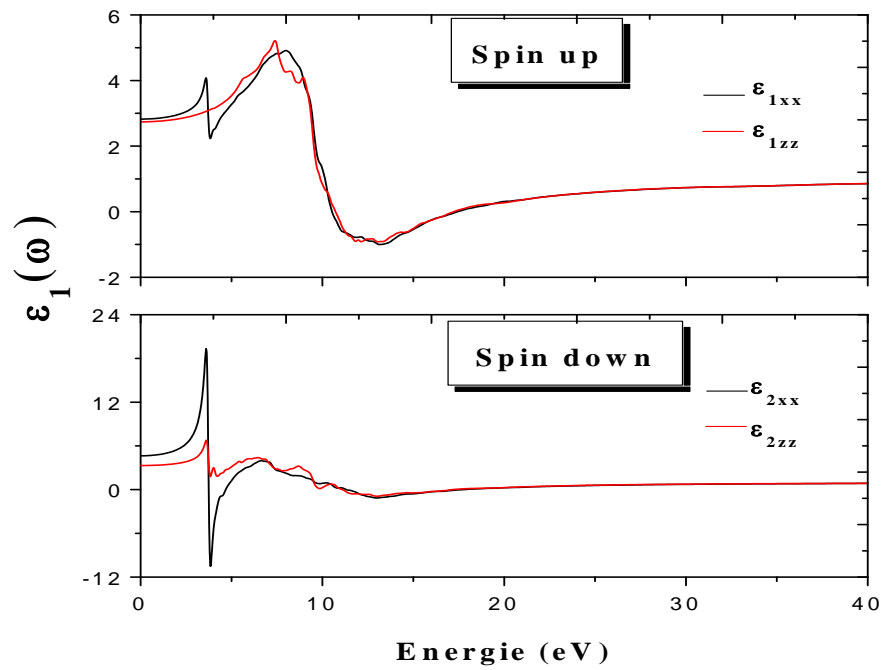


FIGURE IV.59 : Partie Réelle de la Fonction Diélectrique complexe du composé quaternaire ZnFeMnS.

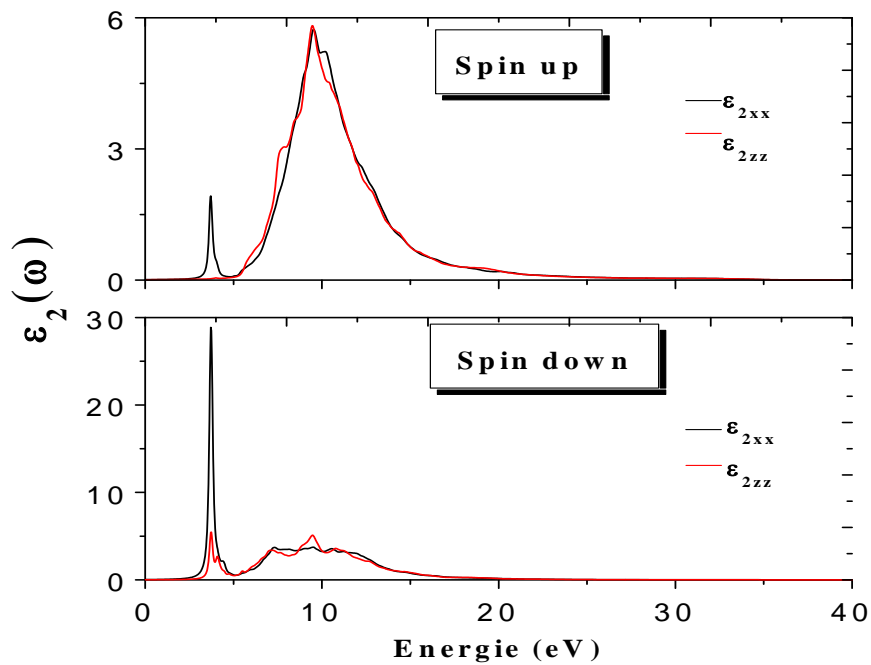


FIGURE IV.60 : Partie Imaginaire de la Fonction Diélectrique complexe du composé quaternaire ZnFeMnS.

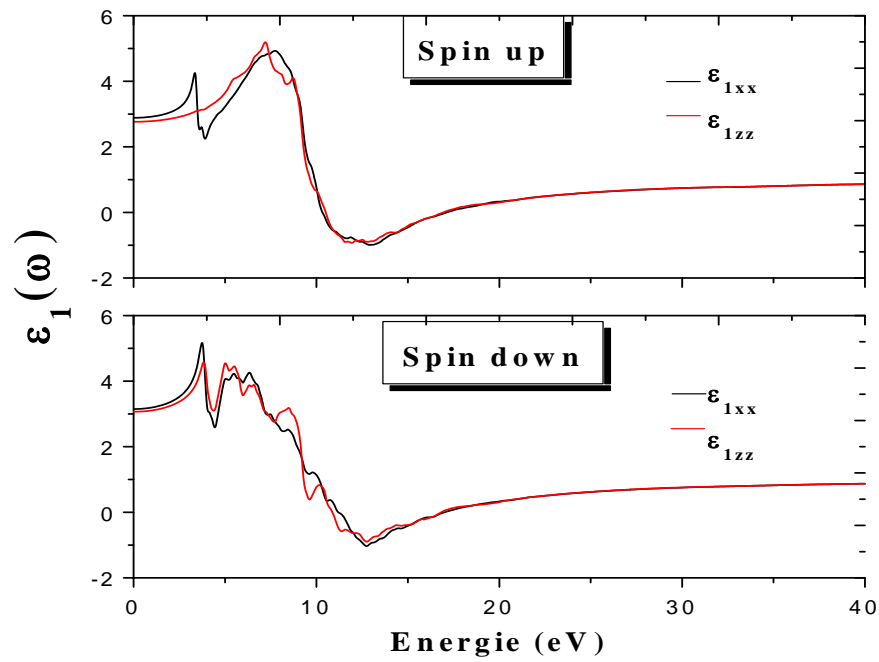


FIGURE IV.61 : Partie Réelle de la Fonction Diélectrique complexe du composé quaternaire ZnCoMnS.

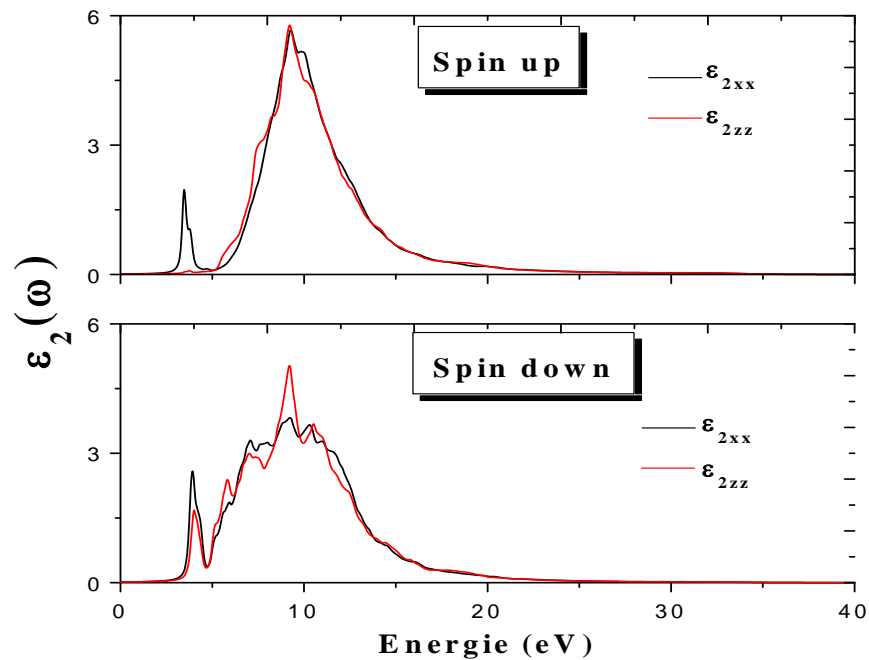


FIGURE IV.62 : Partie Imaginaire de la Fonction Diélectrique complexe du composé quaternaire ZnCoMnS.

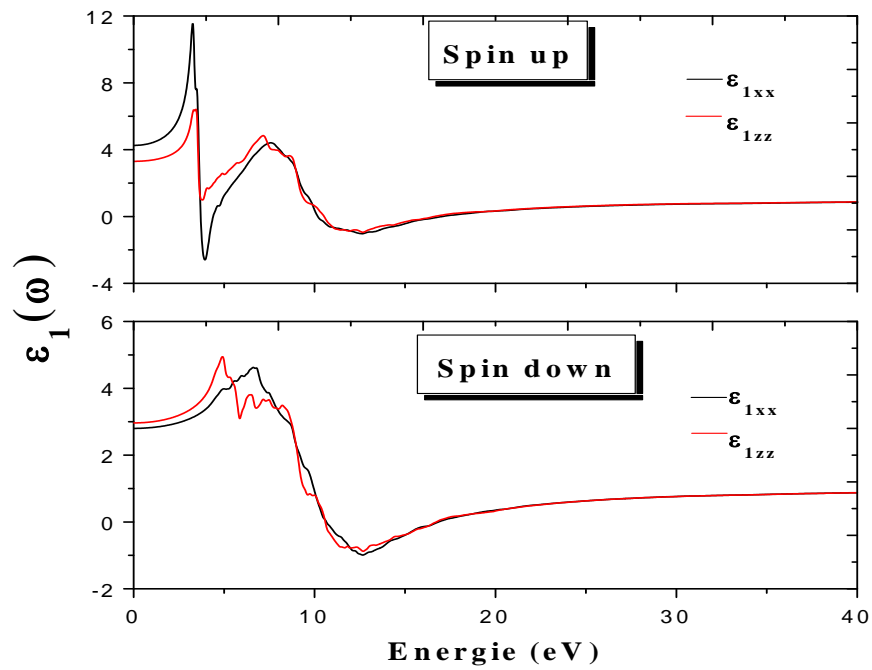


FIGURE IV.63 : Partie Réelle de la Fonction Diélectrique complexe du composé quaternaire ZnCuMnS.

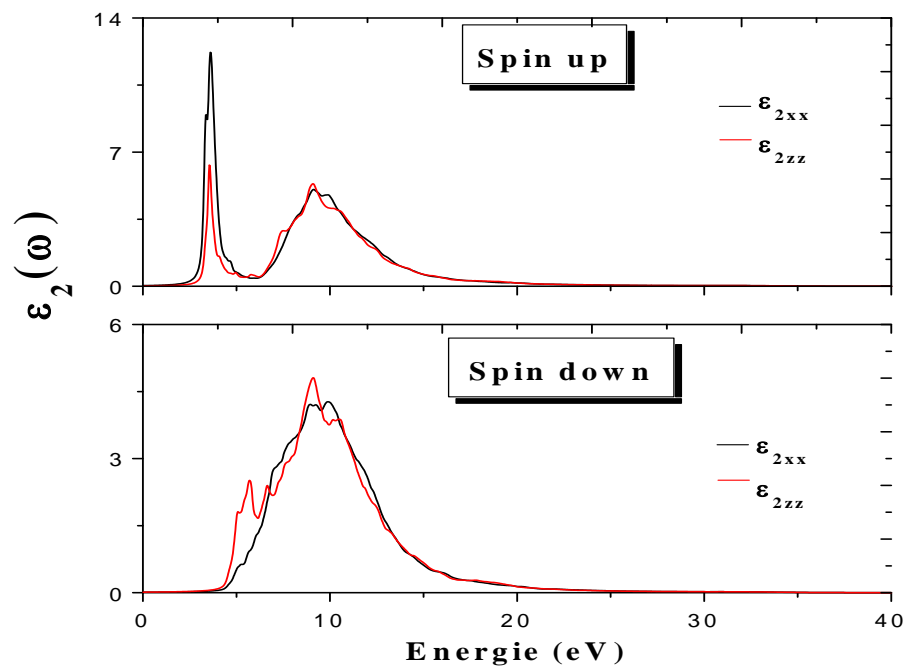


FIGURE IV.64 : Partie Imaginaire de la Fonction Diélectrique complexe du composé quaternaire ZnCuMnS.

Chapitre IV : Les Propriétés du Composé Binaire ZnS et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

Discussion :

Les tendances trouvées pour la fonction diélectrique complexe peuvent être reliées à celles observées précédemment dans les densités d'état DOS et les structures de bande. L'anisotropie dépend aussi de l'état du spin, elle est beaucoup plus prononcée pour les spins majoritaires pour le composé quaternaire ZnCrMnS, et pour les spins minoritaires pour le composé quaternaire ZnFeMnS.

On peut noter également l'apparition de deux pics importants dans la région des basses énergies, à l'inverse des composés ternaires où on n'observait qu'un seul pic, cela est dû à l'introduction de deux impuretés métalliques différentes, qui ont introduit elles-mêmes des charges libres au niveau du gap. Ces pics sont très importants pour les composés quaternaires ZnCrMnS et ZnFeMnS et sont moins étendus pour les composés ZnCoMnS et ZnCuMnS.

Dans le tableau IV.10 nous rassemblons les résultats trouvés pour la fonction diélectrique statique et l'anisotropie statique pour les composés quaternaires étudiés.

Composé	$\epsilon_1^\perp(0)_{up}$	$\epsilon_1^\perp(0)_{dn}$	$\epsilon_1^\parallel(0)_{up}$	$\epsilon_1^\parallel(0)_{dn}$	$\Delta\epsilon(0)_{up}$	$\Delta\epsilon(0)_{dn}$
ZnCrMnS	6.36	2.79	4.09	2.80	-2.27	0.01
ZnFeMnS	2.82	4.64	2.74	3.30	-0.08	-1.34
ZnCoMnS	2.88	3.14	2.76	3.06	-0.12	-0.08
ZnCuMnS	4.25	2.80	3.30	2.96	-0.95	0.04

TABLEAU IV.10 : Fonction Diélectrique Statique et Anisotropie Statique.

IV. 7. 3. 2. Coefficient d'Absorption

On présente sur les figures (IV.65 à IV.68) la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie, pour les composés quaternaires ZnCrMnS, ZnFeMnS, ZnCoMnS et ZnCuMnS respectivement.

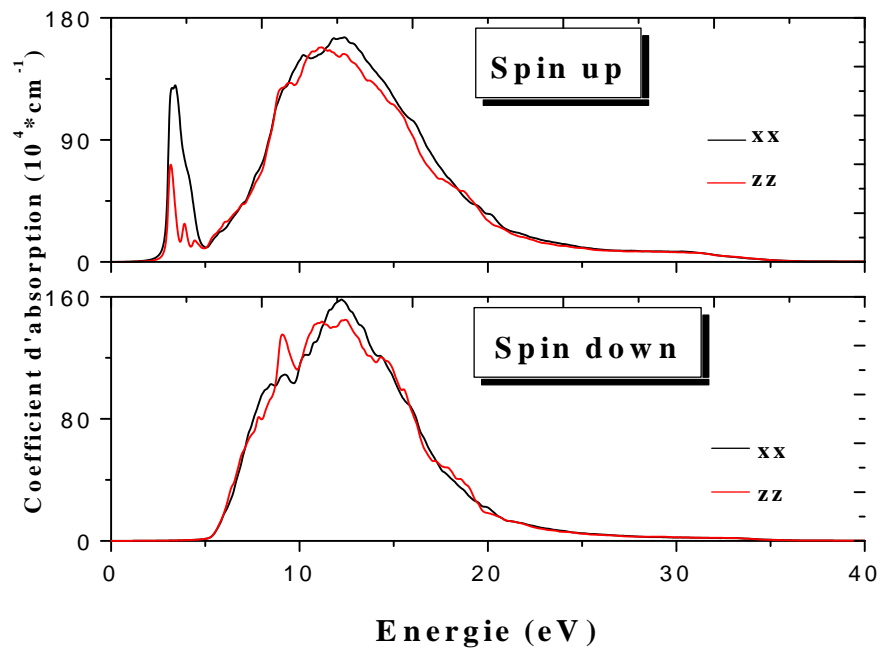


FIGURE IV.65 : Coefficient d'Absorption du composé quaternaire ZnCrMnS.

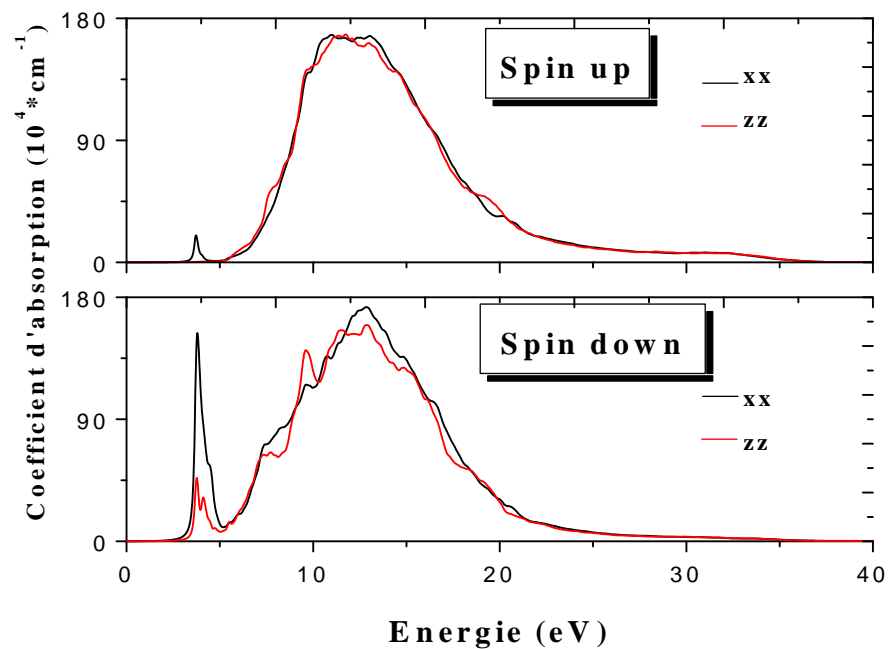


FIGURE IV.66 : Coefficient d'Absorption du composé quaternaire ZnFeMnS.

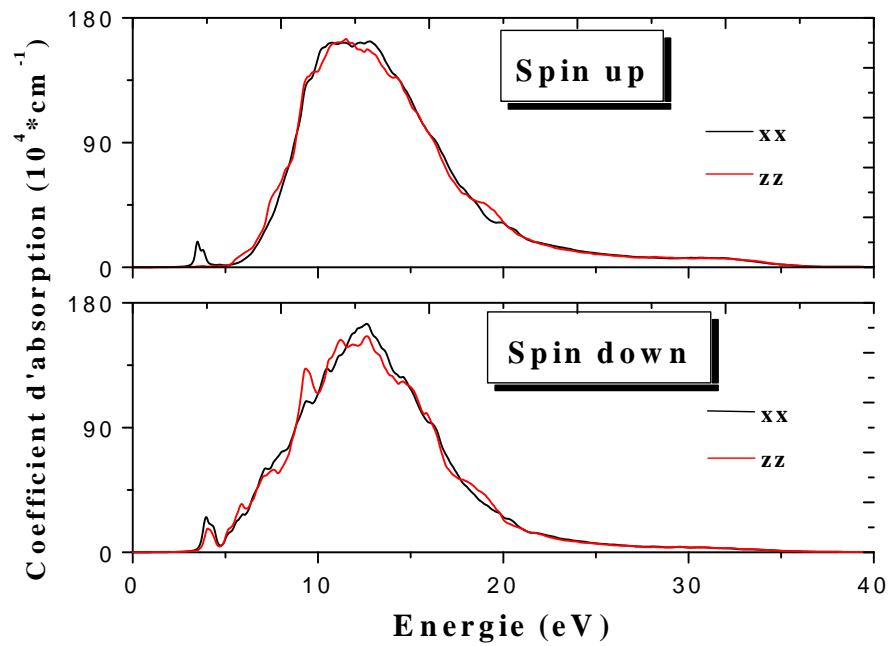


FIGURE IV.67 : Coefficient d'Absorption du composé quaternaire ZnCoMnS.

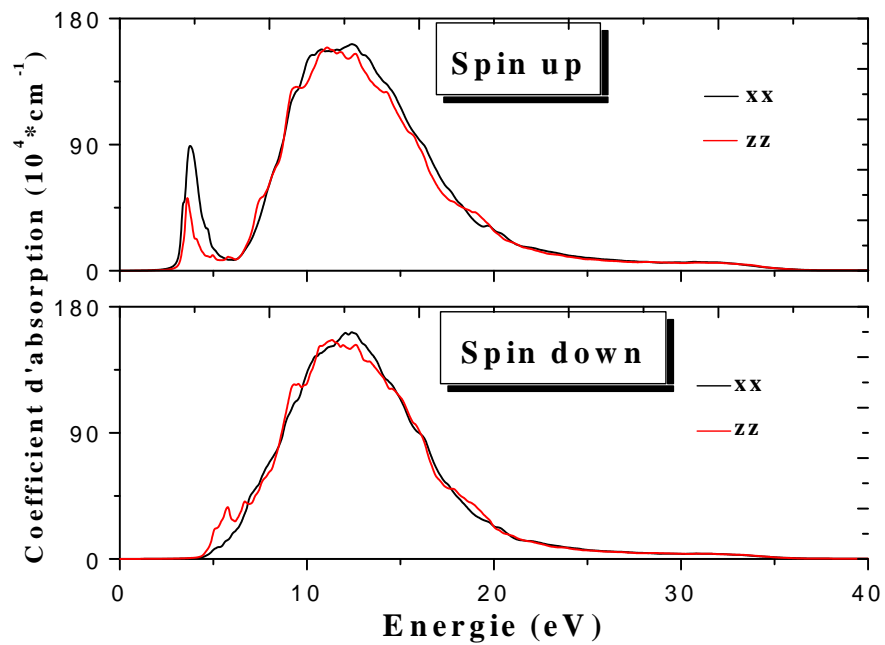


FIGURE IV.68 : Coefficient d'Absorption du composé quaternaire ZnCuMnS.

Chapitre IV : Les Propriétés du Composé Binaire ZnS et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

Discussion :

Il est aisé de ressortir des courbes que l'absorption, pour ces composés, varie selon le sens de la lumière et selon l'orientation du spin. Ceci est une conséquence de la nature de la structure wurtzite des matériaux, qui donne des propriétés optiques anisotropes. En comparant avec les composés ternaires étudiés auparavant, on observe l'apparition d'un second pic dans la région des basses énergies. Ce phénomène peut être interprété par l'introduction d'une seconde impureté magnétique et ainsi, on a des transitions interbandes entre les états 3d des deux impuretés et l'état 2p du soufre. Ce fait peut découler à une application de ces composés comme un capteur de deux fréquences différentes en même temps en optoélectronique. L'absorption maximale des quatre composés quaternaires se produit selon la polarisation ordinaire. Elle est de :

$165.6 * 10^4 \text{cm}^{-1}$	pour	ZnCrMnS,
$172.76 * 10^4 \text{cm}^{-1}$	pour	ZnFeMnS,
$164.87 * 10^4 \text{cm}^{-1}$	pour	ZnCoMnS,
$161 * 10^4 \text{cm}^{-1}$	pour	ZnCuMnS.

IV. 7. 3. 3. Indice de Réfraction

La variation de l'indice de réfraction des quatre composés quaternaires est donnée par les figures IV.69 à IV.72. Pareillement aux études précédentes sur les propriétés optiques, les spectres de réfraction révèlent une anisotropie qui dépend principalement de l'orientation du spin.

Discussion :

Pour les composés quaternaires, l'anisotropie est considérable pour le composé ZnCrMnS selon les spins hauts alors, que pour le composé ZnFeMnS, cet effet est observé dans le cas des spins bas. La présence des deux pics situés dans la zone des basses fréquences reste toujours discernable.

Les valeurs statiques de l'indice de réfraction et de la biréfringence, sont notées dans le tableau IV.11.

Chapitre IV : Les Propriétés du Composé Binaire ZnS et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

Composé	$n^{\perp}(0)_{up}$	$n^{\perp}(0)_{dn}$	$n^{\parallel}(0)_{up}$	$n^{\parallel}(0)_{dn}$	$\Delta n(0)_{up}$	$\Delta n(0)_{dn}$
ZnCrMnS	1.69	1.77	1.66	1.75	-0.03	-0.02
ZnFeMnS	1.68	2.15	1.65	1.81	-0.03	-0.34
ZnCoMnS	1.69	1.77	1.66	1.75	-0.03	-0.02
ZnCuMnS	2.06	1.67	1.81	1.72	-0.25	0.05

TABLEAU IV.11 : les valeurs des indices de réfraction $n(0)$ et de la biréfringence $\Delta n(0)$.

$$(\Delta n(0) = n^{\parallel}(0) - n^{\perp}(0)).$$

D'après le tableau les quatre composés quaternaires ZnCrMnS, ZnFeMnS, ZnCoMnS et ZnCuMnS sont uniaxes négatifs.

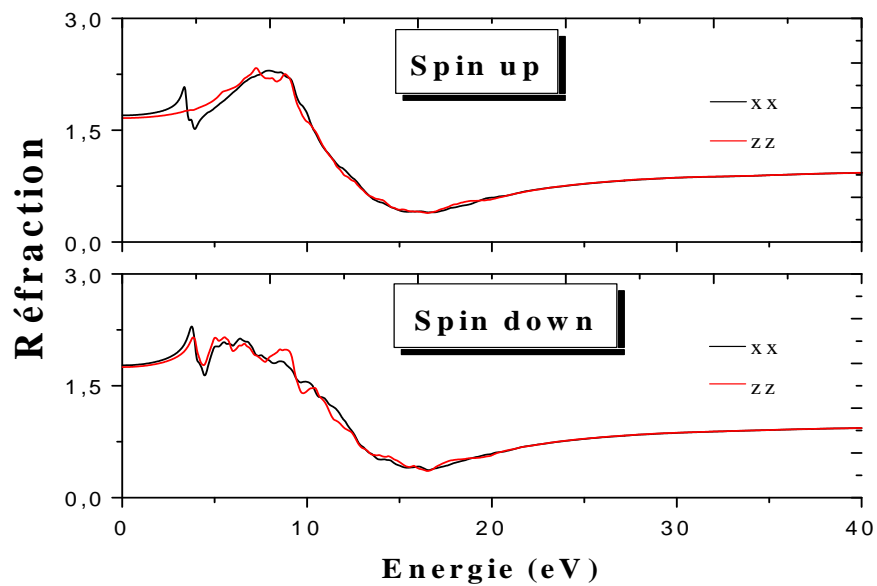


FIGURE IV.69 : Réfraction du composé quaternaire ZnCrMnS.

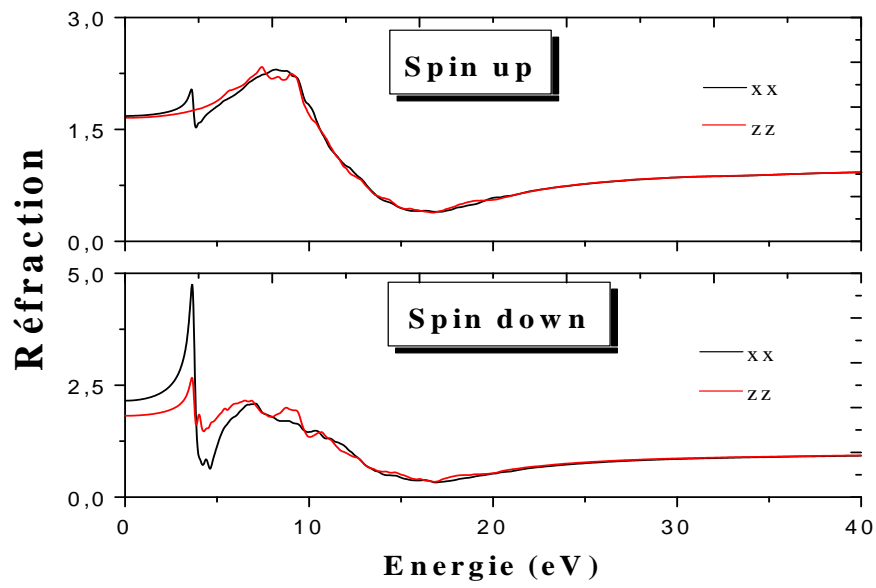


FIGURE IV.70 : Réfraction du composé quaternaire ZnFeMnS.

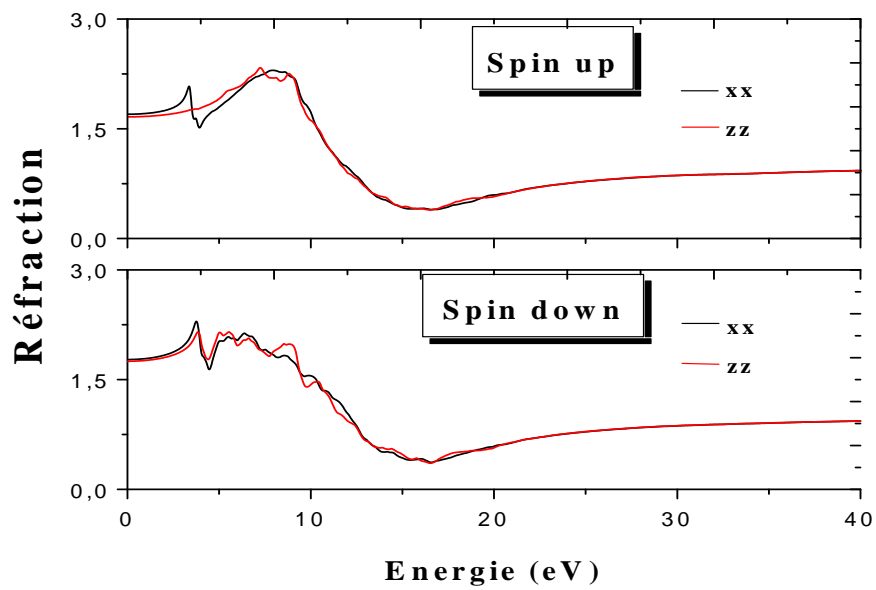


FIGURE IV.71 : Réfraction du composé quaternaire ZnCoMnS.

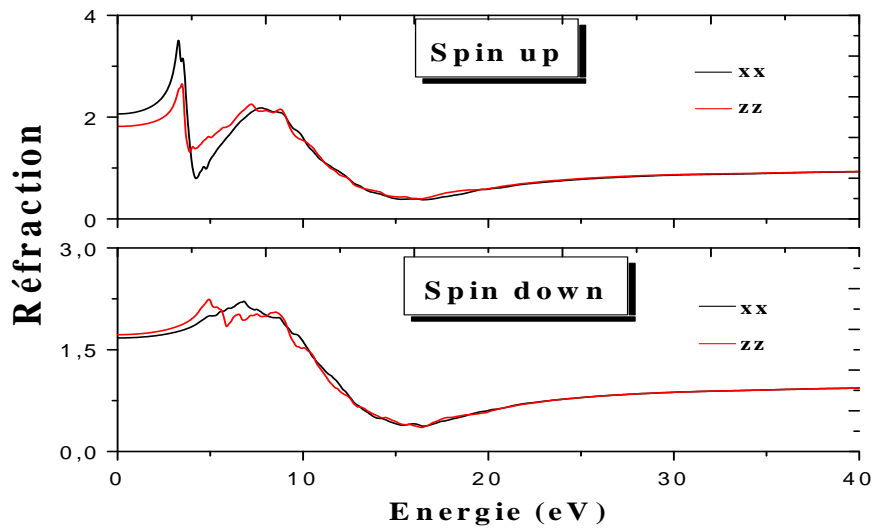


FIGURE IV.72 : Réfraction du composé quaternaire ZnCuMnS.

IV. 8. Propriétés Magnétiques

Comme pour les composés ternaires, nous avons calculé les différents moments magnétiques de chaque super-cellule de nos quatre matériaux quaternaires. La remarque la plus importante à faire, c'est l'augmentation du moment magnétique total, et cela est dû à l'introduction de deux impuretés métalliques différentes, qui elles même vont toutes les deux contribuer dans l'augmentation du moment magnétique total. Le tableau IV.12 résume les différents résultats trouvés pour ces matériaux. La valeur entière du moment magnétique affirme le comportement demi-métallique des quatre matériaux et leur pouvoir d'être facilement exploitables en spintronique.

Composé	μ_{total}	$\mu_{\text{interstitiel}}$	μ_{Mn}	μ_{MT}	μ_{Zn}	μ_{S}
ZnCrMnS	9	1.96	3.70	2.97	0.027	0.007-0.05
ZnFeMnS	9	1.6	3.72	3.07	0.024	0.009-0.073
ZnCoMnS	8	1.46	3.72	2.14	0.024	0.009-0.01
ZnCuMnS	4	0.67	3.45	-0.13	0.006-0.01	-0.008-0.02

TABLEAU IV.12 : Les valeurs calculées des moments magnétiques (en magnéton de Bohr (μ_B)), des composés quaternaires avec μ_{MT} désignant le moment magnétique du métal de transition.

IV. 9. Conclusion

Nous avons vu dans cette partie les principales propriétés du ZnS, des matériaux ternaires et quaternaires dérivés par dopage d'impuretés simples et doubles. En étudiant ces composés, nous avons trouvé des résultats forts intéressants et en bon accord avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

Nous avons montré que le dopage par une impureté métallique améliore les performances du semi conducteur binaire pour des applications en spintronique et en optoélectronique. Pour les propriétés structurales, la valeur négative mesurée pour l'énergie de cohésion, montre que ces composés peuvent être réalisables.

Par l'examen des structures de bandes d'énergie calculées, on relève que le ZnS est un semi conducteur à bande interdite directe et pour les composés ternaires, apparait un caractère métallique, à l'exception du ZnMnS.

En ce qui concerne les propriétés optiques, on a constaté pareillement aux propriétés électroniques, qu'il existe une influence considérable selon la direction du spin. L'apparition d'un pic dans la région des basses énergies dans tous les composés ternaires, ainsi que la valeur calculée de la biréfringence, augurent à une application de ces composés comme des capteurs en optoélectronique et la fabrication de composants optiques pouvant contrôler l'état de polarisation de la lumière.

Afin d'améliorer le composé ternaire ZnMnS (de nature intrinsèque) et, dans le but de changer ses propriétés optoélectroniques, le co-dopage par une seconde impureté est effectué dans le but de le rendre exploitable en spintronique. Ainsi, du comportement isolant du ZnMnS, les nouveaux composés quaternaires ont pris un caractère métallique.

Pareillement au ZnS, nous consacrerons au chapitre suivant, une étude complète du composé binaire GaN et de ses dérivées ternaires et quaternaires.

Références bibliographiques

- [1] W. H. Bloss et al. An Annual review of research & development. **4**, 275 (1988).
- [2] H. Katayama et al. Appl. Phys. Lett. **27**, 657 (1975).
- [3] A. Antony et al. Mater. Chem. Phys. **90**, 106 (2005).
- [4] F. Göde et al. J. Crystal Growth. **299**, 136 (2007).
- [5] P. Roy et al. Thin Solid Films. **515**, 1912 (2006).
- [6] N. Dahbi et al. Energy Procedia. **18**, 85 (2012).
- [7] W. Zhang et al. Journal of Luminescence. **134**, 498 (2013).
- [8] S. Park et al. Journal of Luminescence. **132**, 231 (2012).
- [9] J. Y. Kim et al. Organic Electronics. **13**, 2959 (2012).
- [10] B. Sotillo et al. Journal of Alloys and Compounds. **563**, 113 (2013).
- [11] K. D. Sinha et al. Organic Electronics. **13**, 1456 (2012).
- [12] S. Coe et al. Nature. **420**, 800 (2002).
- [13] M.C. Beard et al. Nano Lett. **2**, 983 (2002).
- [14] R.P. Raffaele et al. Prog. Photovoltaics. **10**, 433 (2002).
- [15] V.I. Klimov et al. Science. **290**, 314 (2000).
- [16] N. Myoung et al. Journal of Luminescence. **133**, 257 (2013).
- [17] N. Myoung et al. Journal of Luminescence. **132**, 600 (2012).
- [18] W. Feng et al. Physica E. **44**, 1158 (2012).
- [19] Sooklal, et al. The Journal of Physical Chemistry. **100**, 4551 (1996).
- [20] H. Ohno. Science. **281**, 951 (1998).
- [21] A. J. Mills. Nature. **392**, 147 (1998).
- [22] J. M. D. Coey et al. Nature Mater. **4**, 173 (2005).
- [23] A. Walsh et al. Phys. Rev. Lett. **100**, 256401 (2008).
- [24] H. W. Peng et al. Phys. Rev. Lett. **102**, 017201 (2009).
- [25] L. Wang. Luminescence. **29**, 288 (2014).
- [26] H. X. Deng, et al. Appl. Phys. Lett. **96**, 162508 (2010).
- [27] S. Ummartyotin et al. Solid State Sciences. **14**, 299 (2012).
- [28] H. Wu et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. **90**, 131 (2012).
- [29] H. R. Rajabi et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. **107**, 256 (2013).
- [30] G. Murugadoss. Journal of Luminescence. **132**, 2043 (2012).

Chapitre IV : Les Propriétés du Composé Binaire ZnS et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

- [31] J. Cao et al. *Journal of Solid State Chemistry*. **200**, 317 (2013).
- [32] H. R. Rajabi et al. *Journal of Hazardous Materials*. **250–251**, 370 (2013).
- [33] A. Dandia et al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **373**, 61 (2013).
- [34] Z. Zhang et al. *Journal of Crystal Growth*. **372**, 39 (2013).
- [35] J. Cao, et al. *Superlattices and Microstructures*. **57**, 58 (2013).
- [36] V. Ramasamy et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **96**, 963 (2012).
- [37] L. Liu et al. *Materials Letters*. **66**, 121 (2012).
- [38] H. Chen et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **330**, 66 (2013).
- [39] D. A. Reddy et al. *Journal of Alloys and Compounds*. **537**, 208 (2012).
- [40] M. Molaei. *Journal of Luminescence*. **136**, 38 (2013).
- [41] W. Shan et al. *Phys. Stat. Sol. B*. **241**, 603 (2004).
- [42] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*. **136**, 864 (1964).
- [43] W. Kohn and L.J. Sham. *Phys. Rev. B*. **140**, 1133 (1965).
- [44] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luiz. WIEN2K. « An Augmented Plane Wave plus local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties ». (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001).
- [45] L. Hedin and B. Lundqvist. *J. Phys. C*. **4**, 2064 (1971).
- [46] K. Schwarz and P. Blaha. *Lecture Notes in Chemistry* **67**, 139 (1996).
- [47] S. H. Wei et al. *Phys. Rev. B*. **32**, 7792 (1985).
- [48] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. *Phys. Rev. B*. **13**, 5188 (1976).
- [49] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B*. **16**, 1748 (1977).
- [50] F. D. Murnaghan. *Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **30**, 5390 (1944).
- [51] K. H. Hellwege and O. Madelung *Landolt-Bornstein*. « *Semiconductors Physics of Group IV Elements and III-V Compounds* ». New Series, Group III, Vol. 17. Springer, Berlin, (1982).
- [52] D. Vogel et al. *Phys. Rev. B*. **54**, 5495 (1996).
- [53] H. Rozale. « Etude de premier-principes des propriétés électroniques des alliages ternaires ZnO_xS_{1-x} et $Zn_xCd_{1-x}O$ », thèse de doctorat, université de Sidi Belabbes, (2007)
- [54] U. Rossow et al. *Thin Solid Films*. **233**, 176 (1993).
- [55] P. E. Blöchl et al. *Phys. Rev. B* **49**, 16223 (1994).
- [56] F. Zhu et al. *Optoelectronics And Advanced Materials – Rapid Communications*. **4**, 2072 (2010).

Chapitre IV : Les Propriétés du Composé Binaire ZnS et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

- [57] X. Jia *et al.* *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 235001 (2009).
- [58] J. Xie. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* **322**, L37 (2010).
- [59] L. S. Zhi *et al.* *Chinese Journal Of High Pressure Physics.* **24**, 449 (2010).
- [60] H. Chen *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* **323**, 781 (2011).
- [61] J. L. Shay *et al.* *Phys. Rev. B.* **5**, 5003 (1972).
- [62] F. Goubin. « Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques : application à la recherche d'absorbeurs UV inorganiques de deuxième génération ». Thèse de doctorat. Université de Nantes. (2003).
- [63] B. Amin *et al.* *J. Appl. Phys.* **109**, 023109 (2011)
- [64] D. Penn. *Phys. Rev.* **128** (1962) 2093
- [65] J.X. Ding *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2361 (2004).
- [66] S. Lindroos *et al.* *Material Research Bulletin.* **32**, 1631 (1997).
- [67] M.Y. Nadeem and W. Ahmed. *Turk. J. Phy.* **24**, 651 (2000).
- [68] M. fox, « Optical Properties Of Solids » second edition, éd. Oxford university press, New York, 2010.
- [69] A Chandola *et al.* *Semicond. Sci. Technol.* **20**, 886 (2005).
- [70] J. Senawiratne *et al.* *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **892**, 1 (2006)
- [71] Y. M. Hao. *Nanoscale Res Lett.* **7**, 100 (2012).
- [72] Y.H. Yao *et al.* *Journal of Central South University .* **20**, 592 (2013).
- [73] J.H. Zhang *et al.* *Journal of Solid State Chemistry.* **184**, 477 (2011).
- [74] L. J. Wang *et al.* *Nature.* **406**, 277 (2000).
- [75] D. Mognai *et al.* *Phys. Rev. Lett. Phys. Rev. Lett.* **84**, 4830 (2000).
- [76] A. M. Steinberg and R. Y. Chiao. *Phys. Rev. A.* **49**, 2071 (1994).
- [77] M. W. Mitchell and R. Y. Chiao. *Am. J. Phys.* **66**, 14 (1998).
- [78] H. Chen. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* **324**, 2086 (2012).



En ce chapitre, pareillement au précédent, nous étudierons les réponses électroniques, magnétiques et optiques des matériaux à base de semi-conducteurs III-V. Les structures d'équilibre et de bandes, la densité de charge et d'état, la fonction diélectrique ainsi que les propriétés optiques (coefficient d'absorption, la réflectivité et la réfraction) du GaN et de ses composés ternaires et quaternaires, sont étudiés et les applications possibles seront exposées.

V. 1. Introduction

Les semi-conducteurs binaires à base de gallium appartiennent tous à la famille des semi-conducteurs III-V. Les plus habituellement utilisés sont : le GaP, le GaAs, le GaSb et le GaN.

Dans ce travail, on examinera essentiellement le composé binaire : le nitrure de gallium (GaN), en raison de ses propriétés électriques, optoélectroniques et de ses qualités requises pour être utilisé en électronique de puissance.

En effet, le GaN semble être un bon candidat pour réaliser de nombreuses applications, notamment dans le domaine des dispositifs émetteurs de lumière [1-10], le GaN a permis le développement d'un marché des DELs (Diodes Electroluminescentes), diodes Laser et photodiodes. Les avancées obtenues grâce au développement de la filière GaN ont, également permis aux chercheurs et industriels, d'envisager le GaN comme matière première pour d'autres familles de composants, particulièrement les composants électroniques fonctionnant à haute puissance [11-17], comme les HEMTs (*High Mobility Effect Transistor*) ou les diodes Schottky, et à haute température [18-24] (par rapport à sa grande dureté et à son point de fusion très élevé).

Le nitrure de gallium possède une large bande interdite (3,43eV à 300K), un fort champ critique ($\sim 3\text{MV/cm}$) et une structure de bande directe, ce qui lui permet, en plus des applications citées, d'avoir une émission à des longueurs d'onde correspondant au bleu et à la limite de l'ultraviolet [25,26].

Le chapitre de ce mémoire arborera de façon générale l'étude du nitrure de gallium, dans un premier temps, nous aborderons les structures cristallines du GaN, ainsi que ses propriétés tant magnétiques, électroniques et optiques. Puis, nous présenterons les composés ternaires et quaternaires, obtenus en introduisant par dopage et co dopage, différents métaux de transition dans le composé binaire GaN.

En effet, depuis la prédiction théorique du ferromagnétisme à température ambiante dans le GaN dopé avec du manganèse [27,28], beaucoup d'efforts de recherche ont été consacrés à l'étude de ce système : théoriquement et expérimentalement [29-37]. Cependant, les résultats ont été plutôt confus. Certains chercheurs ont observé du ferromagnétisme dans GaMnN, tandis que d'autres ont trouvé qu'il était antiferromagnétique. Il a été montré récemment que cette controverse peut s'expliquer par les différentes conditions de préparation des échantillons. Pour remédier à cette situation, il fallait chercher d'autres éléments pour doper le GaN, afin qu'il soit exploitable en

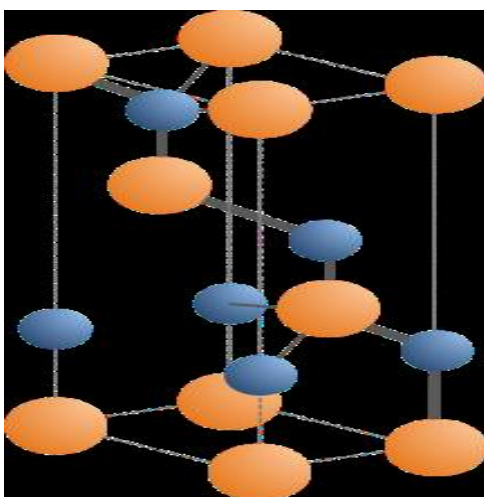
spintronique. Plusieurs métaux de transition ont été employés [38-46], pour avoir un composé ternaire GaTMN avec à la fois des propriétés semi-conductrices et des propriétés magnétiques.

V. 2. Détails des calculs

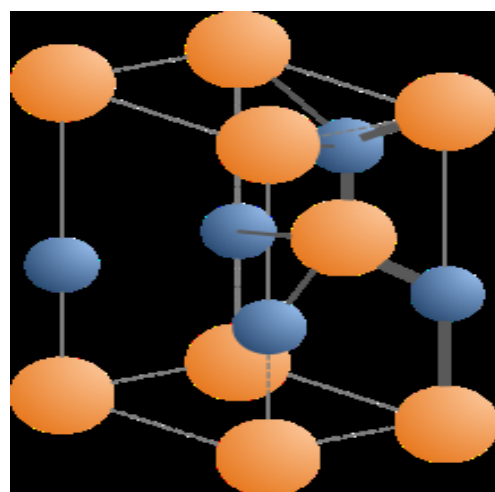
Le nitrure de gallium peut exister dans deux phases cristallines : la phase zinc-blende (ZB) et la phase wurtzite (WZ). Ces structures diffèrent seulement par la séquence d'empilement des couches d'atomes.

Le polymorphe le plus stable thermodynamiquement est l'hexagonal ou h-GaN (structure wurtzite), il appartient au groupe d'espace P_63mc (système cristallin hexagonal). La phase cubique ou c-GaN (zinc-blende), ne peut quant-à elle être obtenue que dans des conditions de croissance bien particulières. De surcroît, elle est thermodynamiquement instable. De par la difficulté à synthétiser la phase cubique, l'essentiel des études menées sur ces matériaux s'effectue sur la phase hexagonale.

Pour rappel, la structure zinc-blende est constituée de deux réseaux cubiques faces centrées, constitués chacun d'un atome différent, interpénétrés et décalés d'un quart de la diagonale de la maille, soit $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$. La structure wurtzite correspond à deux réseaux hexagonaux constitués chacun d'un type d'atome et décalés de $\frac{5}{8}$ ème de la maille élémentaire selon l'axe c, (c et a étant les paramètres de maille). L'arrangement des atomes dans chacune des mailles est représenté dans la figure ci-dessous :



Structure cristalline GaN cubique



Structure cristalline GaN hexagonale.

Chapitre V : Les Propriétés du Composé Binaire GaN et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

En définitive, les deux réseaux sont relativement proches lorsque l'on regarde la structure wurtzite dans la direction (0001). La principale différence avec l'orientation (111) de la maille cubique concerne la séquence d'empilement.

Nous avons choisi pour le composé binaire GaN : une super-cellule de 16 atomes (8 atomes de gallium et 8 atomes d'azote).

Pour les composés ternaires, un atome de gallium est remplacé par un métal de transition ce qui donne une concentration de 12.5%.

Et pour les composés quaternaires étudiés, deux atomes de gallium sont remplacés par deux impuretés magnétiques d'espèce différente.

La procédure des calculs reste identique à celle utilisée pour l'étude du ZnS. En effet nous avons effectué des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité en utilisant l'approximation de la densité locale de spin (LSDA). Les différents paramètres utilisés dans le calcul, sont énumérés dans le tableau V.1.

p

Composé	R _{mt}	Nombre de points spéciaux K	R _{mt} K _{MAX}
GaN	2/1.6	172	7.5
GaN	2/1.88/1.6	172	7.5
GaMnN	2/1.9/1.6	172	7.5
GaFeN	2/1.9/1.6	172	7.5
GaCoN	2/1.95/1.6	172	7.5

TABLEAU V.1 : Différents paramètres utilisés dans le calcul.

La configuration électronique de chaque élément est :

Ga: [Ar] 3d¹⁰ 4s² 4p¹

N: [Ne] 3s² 3p⁴

V: [Ar] 3d³ 4s²

Mn: [Ar] 4s² 3d⁵

Fe: [Ar] 3d⁶ 4s²

Co: [Ar] 4s² 3d⁷

V. 3. Propriétés Structurales

Les différents paramètres structuraux (a et c en Å), leur volume (en Å³) le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') sont calculés après avoir optimisé le volume en fonction de l'énergie totale. Ces grandeurs sont obtenus par une extrapolation de la courbe d'énergie obtenue $E_{tot}(V)$, par l'équation empirique de Murnaghan.

Dans le tableau V.2, nous avons reporté nos valeurs calculées des paramètres de maille à l'équilibre a et c , du module de compression (B) et de la dérivée de celui-ci par rapport à la pression (B'). Nous avons également reporté des résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

Composé	a (Å)	c (Å)	B (Gpa)	B'	E_{coh} (Ry)
GaN	3.18131	5.11989	202.52	4.56	-6.09
Exp.	3.189[47], 3.190[48]	5.185[47], 5.189[48]	210[49], 208[50]		
Théo.	3.208[51], 3.215[52]	5.216[51], 5.237[52]	175.59[51], 203[52]		
GaVN	3.18931	5.13276	201.66	5.08	-6.61
Théo.	3.230[53]	5.255[53]			
GaMnN	3.18368	5.12370	205.45	3.83	-6.24
GaFeN	3.18340	5.12326	204.96	4.43	-6.39
GaCoN	3.17686	5.11273	204.74	5.01	-6.28

TABLEAU V.2. : Les paramètres du réseau, le module de compression (B) et sa dérivée (B'), et l'énergie de cohésion, E_{coh} , pour le composé binaire GaN et de quelques de ses composés ternaires.

Dans les figures V.1 à V.5, nous traçons la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés GaN, GaVN, GaMnN, GaFeN et GaCoN, respectivement, dans leurs structures wurtzite.

Chapitre V : Les Propriétés du Composé Binaire GaN et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

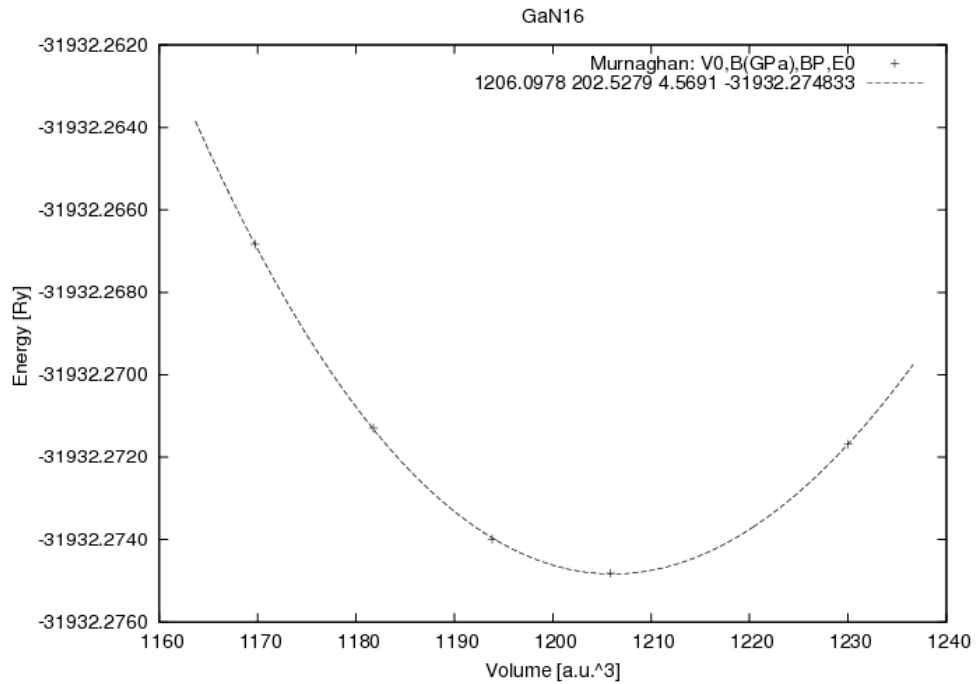


FIGURE V. 1 : Variation de l'énergie totale du GaN en fonction du volume.

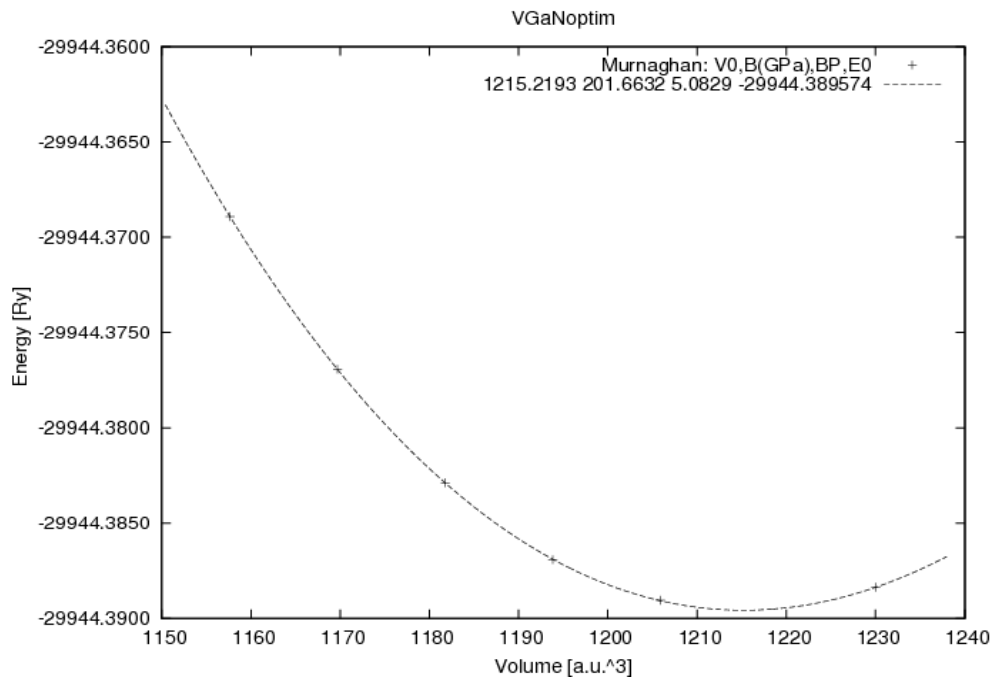


FIGURE V. 2 : Variation de l'énergie totale du GaVN en fonction du volume.

Chapitre V : Les Propriétés du Composé Binaire GaN et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

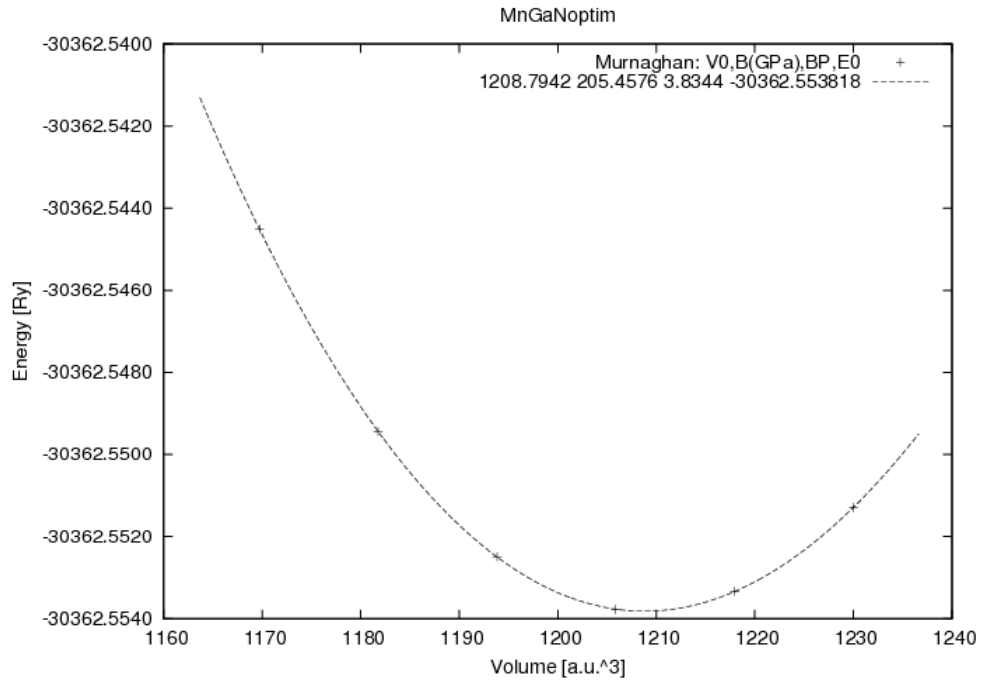


FIGURE V. 3 : Variation de l'énergie totale du GaMnN en fonction du volume.

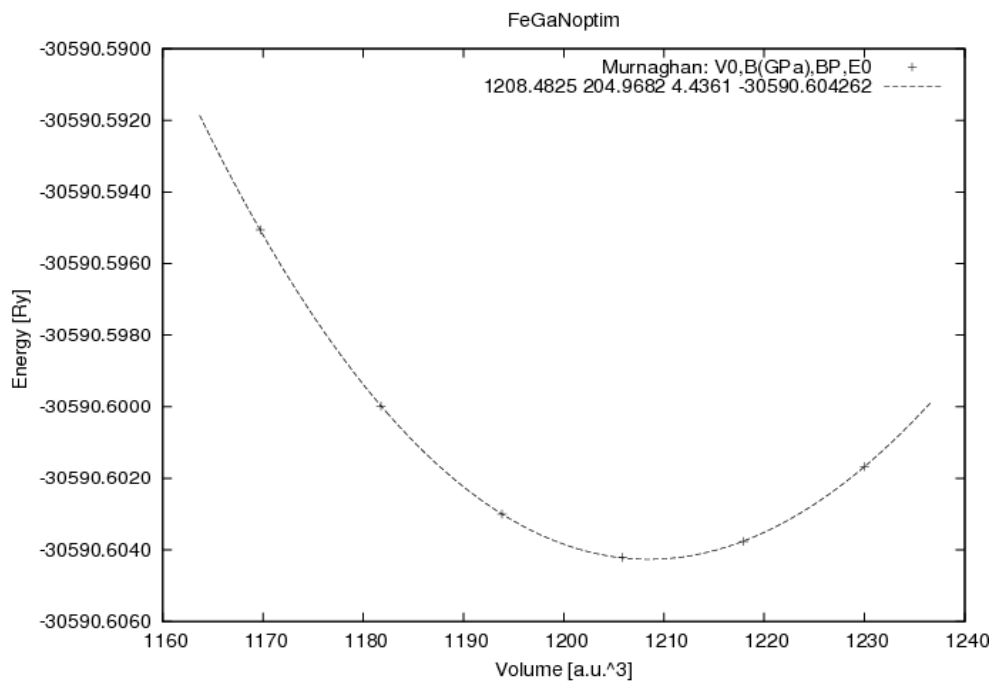


FIGURE V. 4 : Variation de l'énergie totale du GaFeN en fonction du volume.

Chapitre V : Les Propriétés du Composé Binaire GaN et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

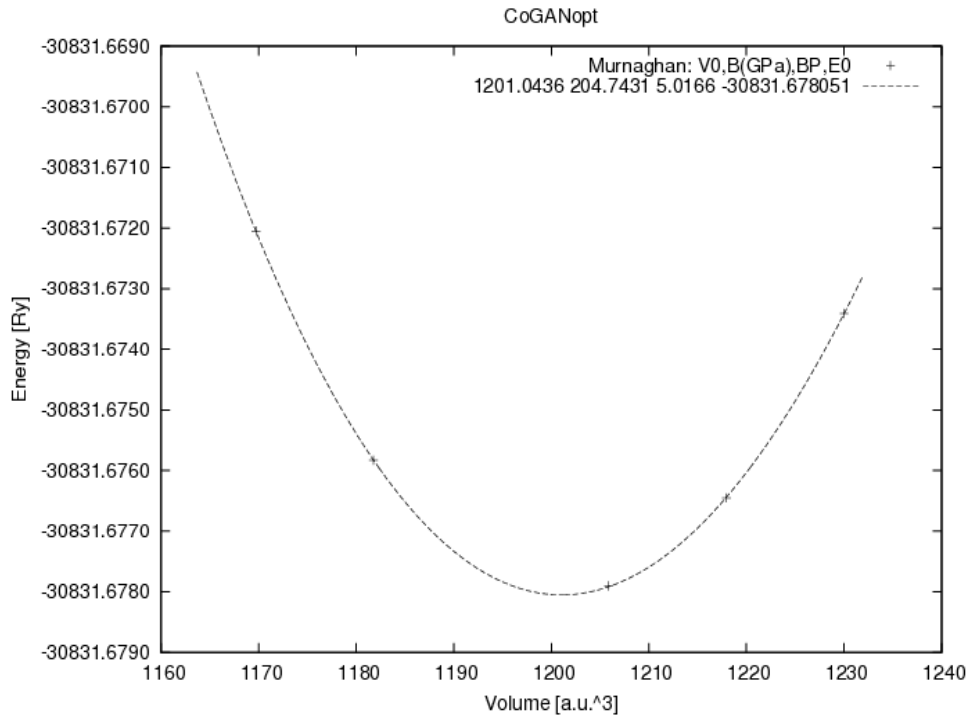


FIGURE V. 5 : Variation de l'énergie totale du GaCoN en fonction du volume.

Discussion :

Nous remarquons, suivant les résultats cités au tableau V.2, que les valeurs des paramètres du réseau sont légèrement sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales. Par contre, la valeur du module de compressibilité est en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Le composé ternaire GaMnN a la plus grande valeur du module de compressibilité, il s'agit donc du matériau le plus dur parmi les autres. Comme résultat important trouvé, on note que l'énergie de cohésion était négative pour tous les composés, ce qui signifie l'existence réelle de ces composés, et que les optimisations effectuées sont suffisamment bonnes pour pouvoir considérer ses systèmes comme étant à l'état d'équilibre.

V. 4. Propriétés Electroniques

V. 4. 1. Densité de charge

Les contours de la densité de charge du composé binaire GaN et les composés ternaires GaVN, GaMnN, GaFeN et GaCoN, pour les deux directions du spin haut et bas, sont schématisés sur les figures V.6 à V.10, respectivement.

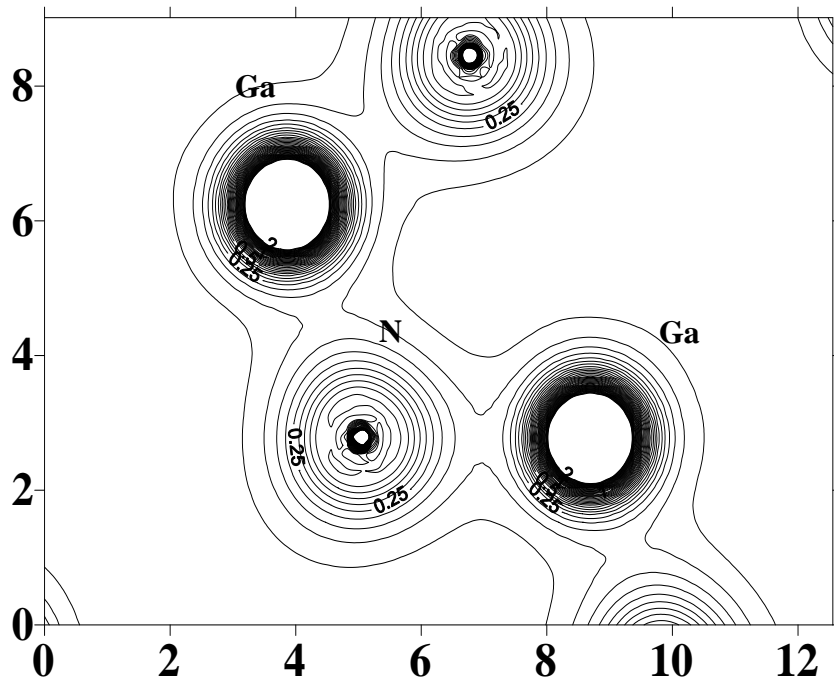


FIGURE V.6 : La densité de charge du GaN dans la structure wurtzite.

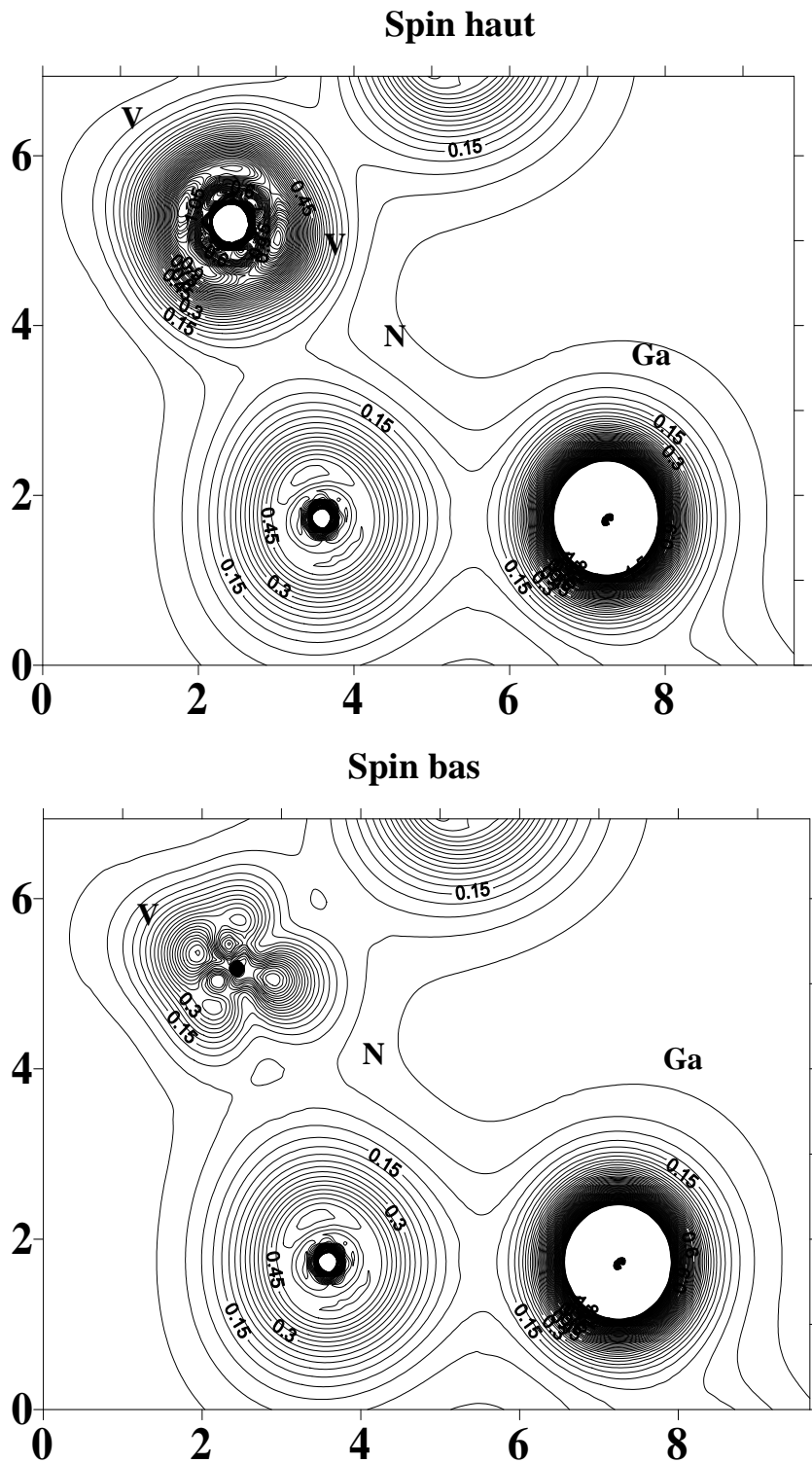


FIGURE V.7 : La densité de charge du GaVN dans la structure wurtzite.

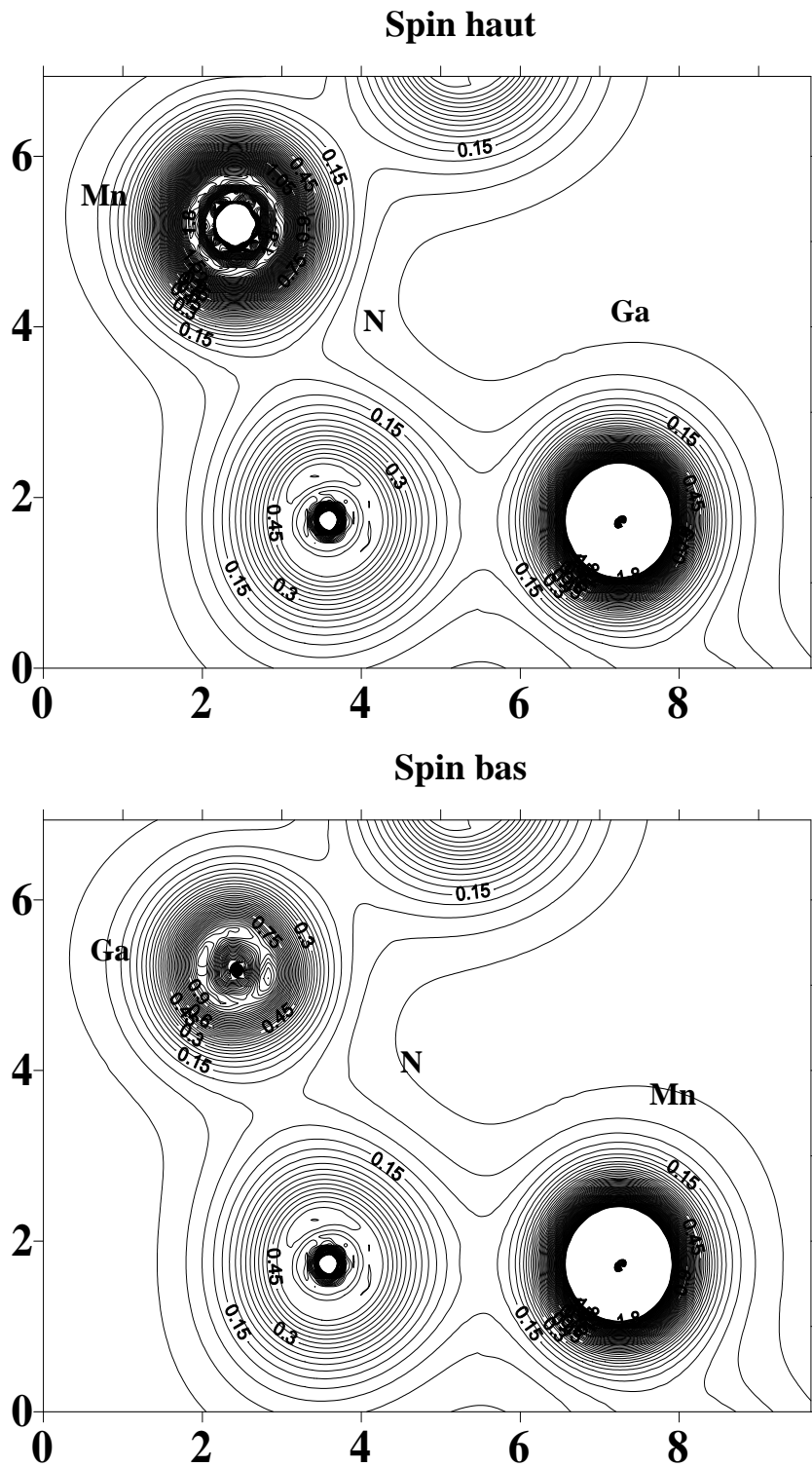


FIGURE V.8 : La densité de charge du GaMnN dans la structure wurtzite.

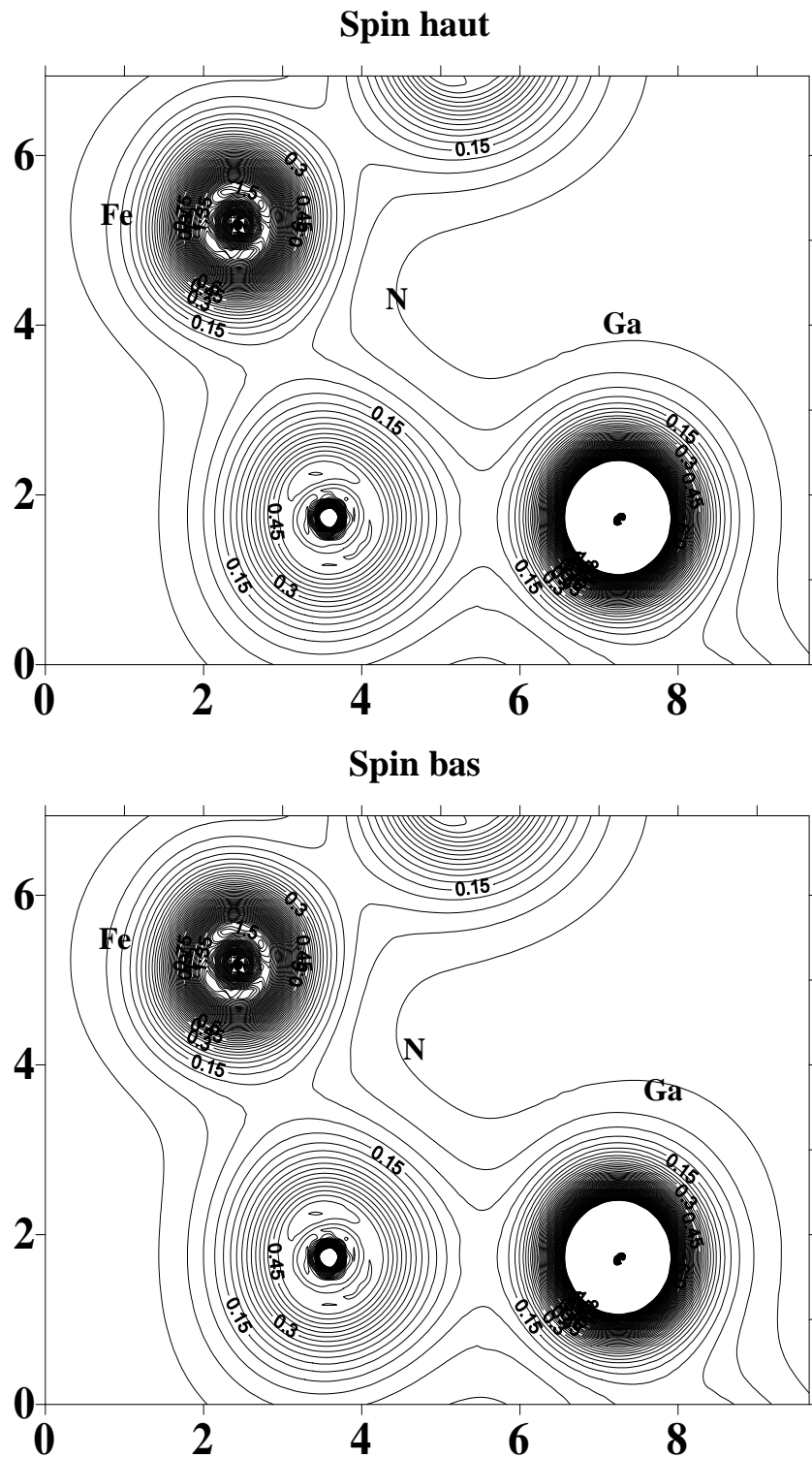


FIGURE V.9 : La densité de charge du GaFeN dans la structure wurtzite.

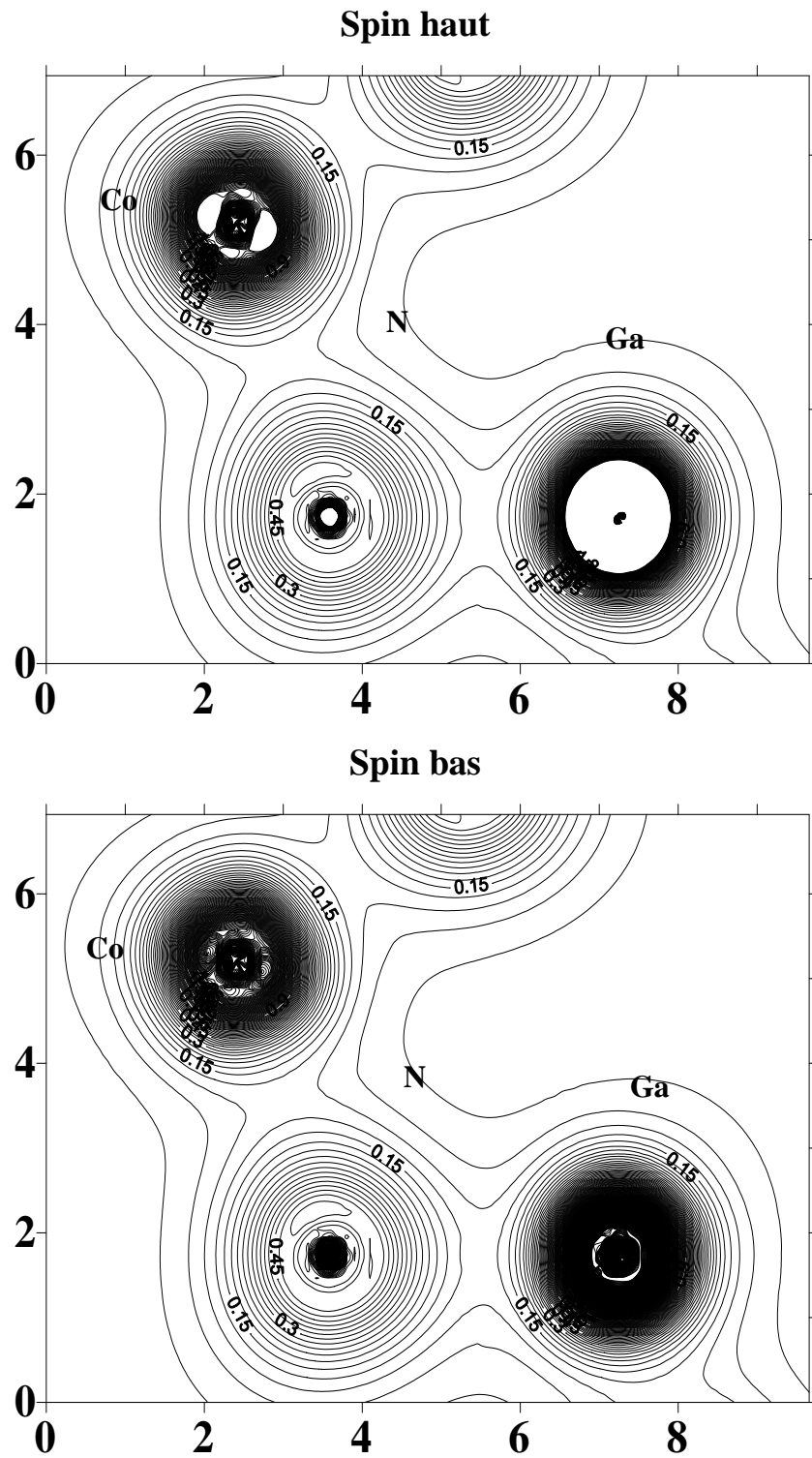


FIGURE V.10 : La densité de charge du GaCoN dans la structure wurtzite.

Discussion:

Pour le GaN pur, on peut constater que la liaison est localisée entre les deux atomes Ga et N, il y a un transfert de charge du cation (Ga) vers l'anion (N), car le gallium a une électronégativité qui vaut 1.81 et l'azote a une électronégativité de 3.04. La liaison dans ce matériau est une mixture entre la liaison covalente et ionique. Les électrons n'appartiennent donc pas à un élément spécifique, ils sont le plus souvent, près de l'élément le plus électronégatif.

Le même type de liaison est observé dans les composés ternaires, vu que l'électronégativité du gallium et celle des impuretés utilisées varie légèrement. Une petite dissemblance peut être notée entre les contours de charge des spins majoritaires et spins minoritaires suivant la participation des états 3d de l'impureté dans la liaison atomique.

V. 4. 2. Structure de bandes

Les structures de bandes calculées, le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin, sont schématisées sur les figures V.11 à V.15, pour les composés GaN, GaVN, GaMnN, GaFeN et GaCoN respectivement. On note que pour les composés ternaires, nous avons calculé les structures de bandes selon les deux états de spin : spins majoritaires (spin-up) et spins minoritaires (spin-down).

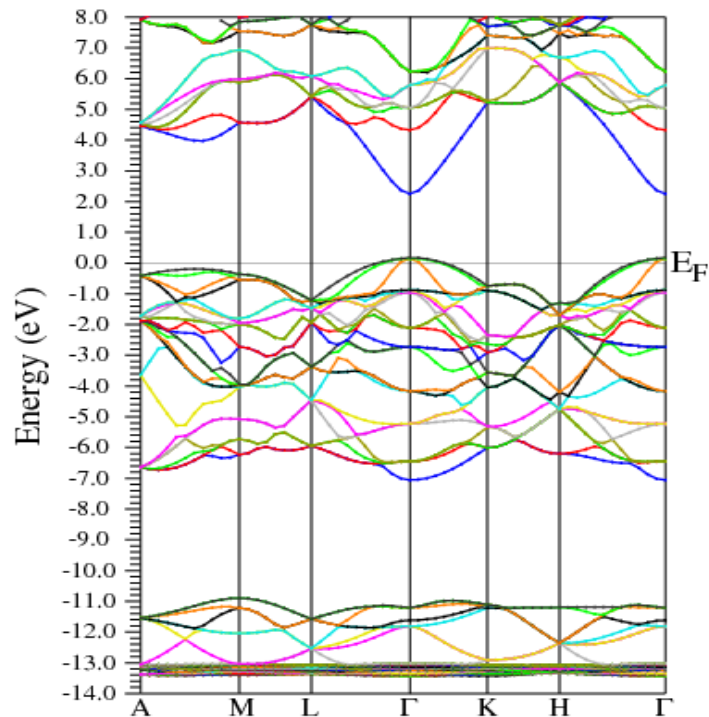


FIGURE V. 1 1 : Structure de bandes du composé binaire GaN.

Chapitre V : Les Propriétés du Composé Binaire GaN et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

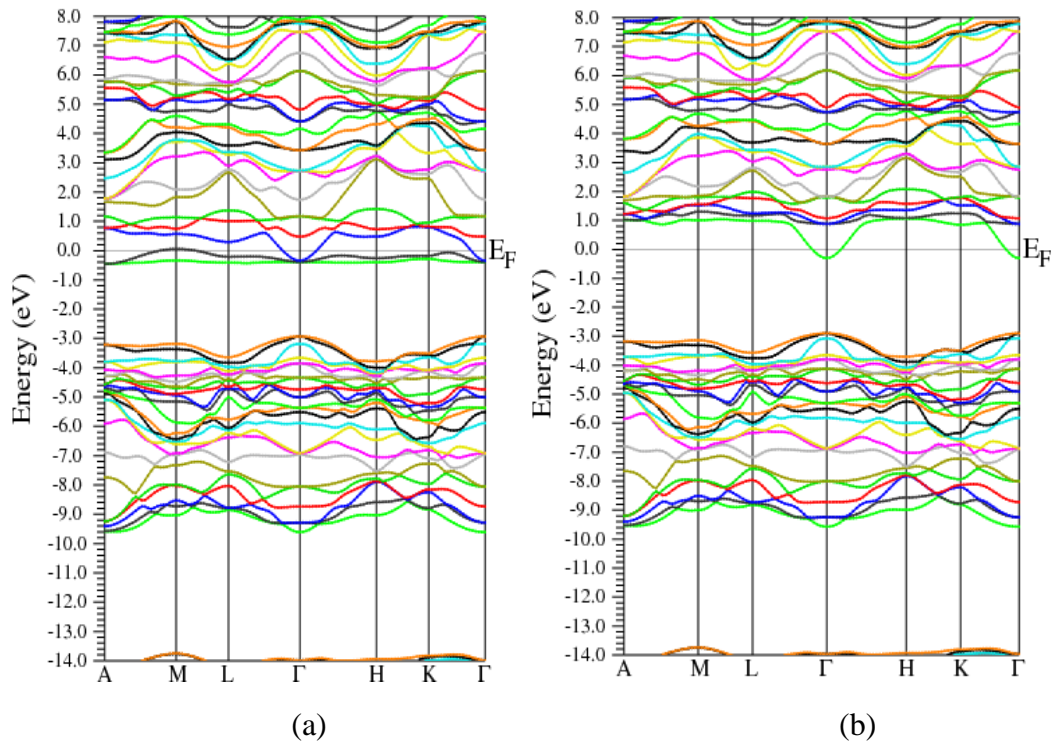


FIGURE V.12 : Structure de bandes du composé ternaire GaVN.

(a) Spin haut/ (b) Spin bas

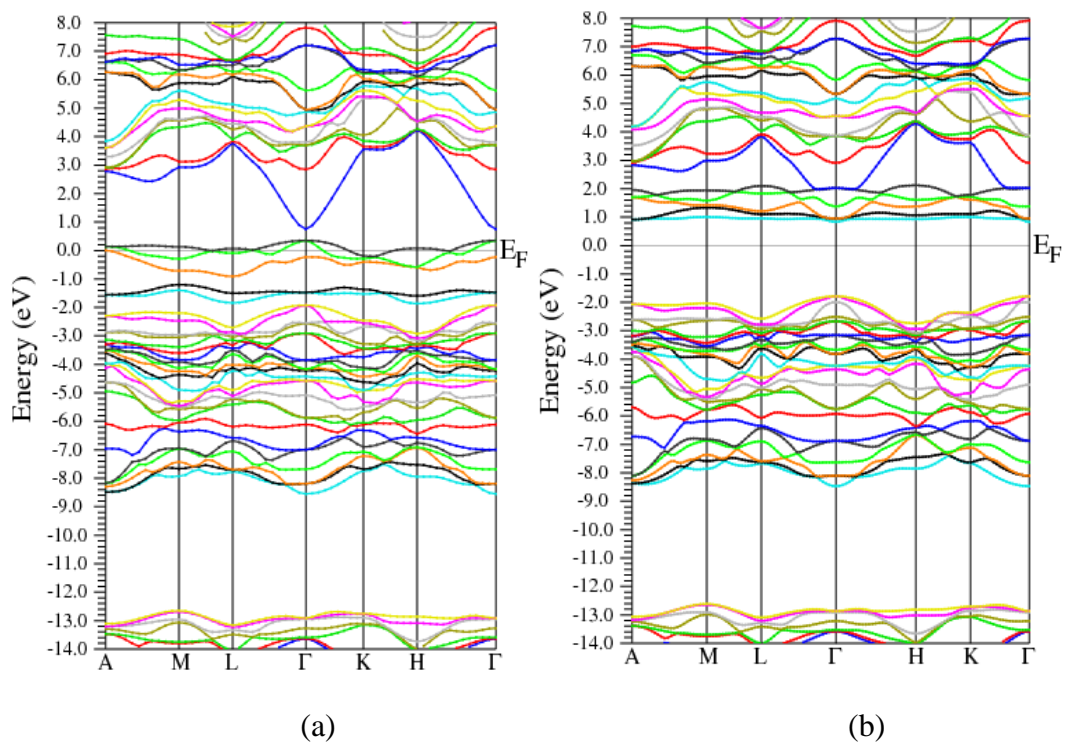


FIGURE V.13 : Structure de bandes du composé ternaire GaMnN.

(a) Spin haut/ (b) Spin bas

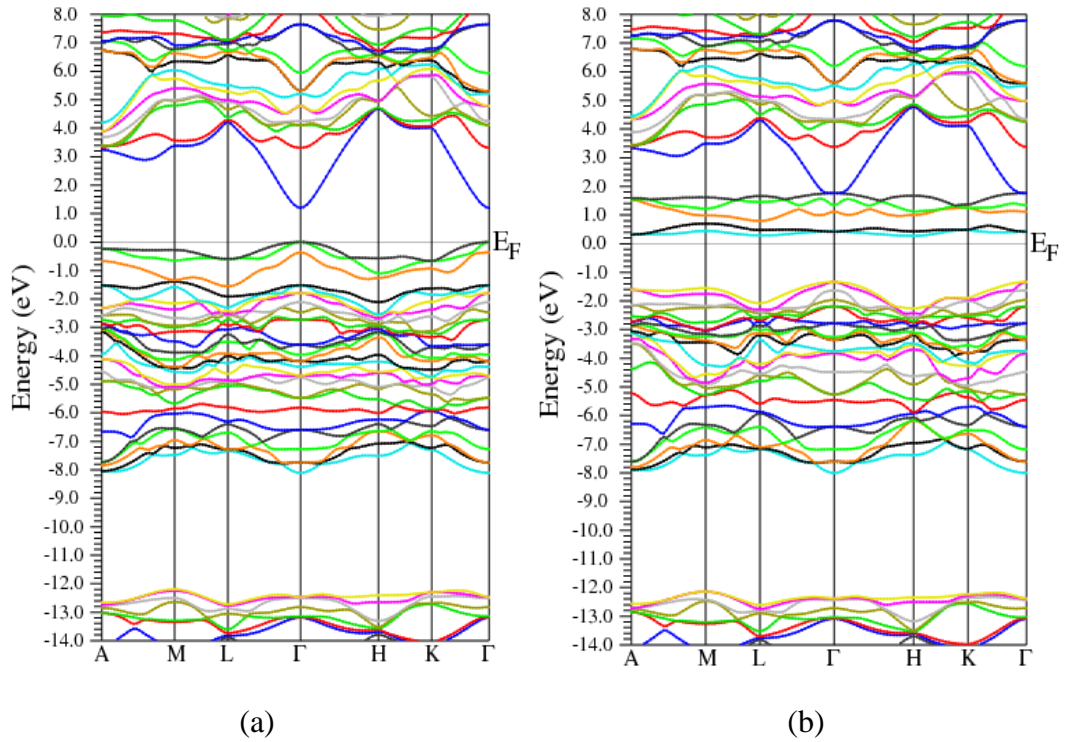


FIGURE V.14 : Structure de bandes du composé ternaire GaFeN.

(a) Spin haut/ (b) Spin bas

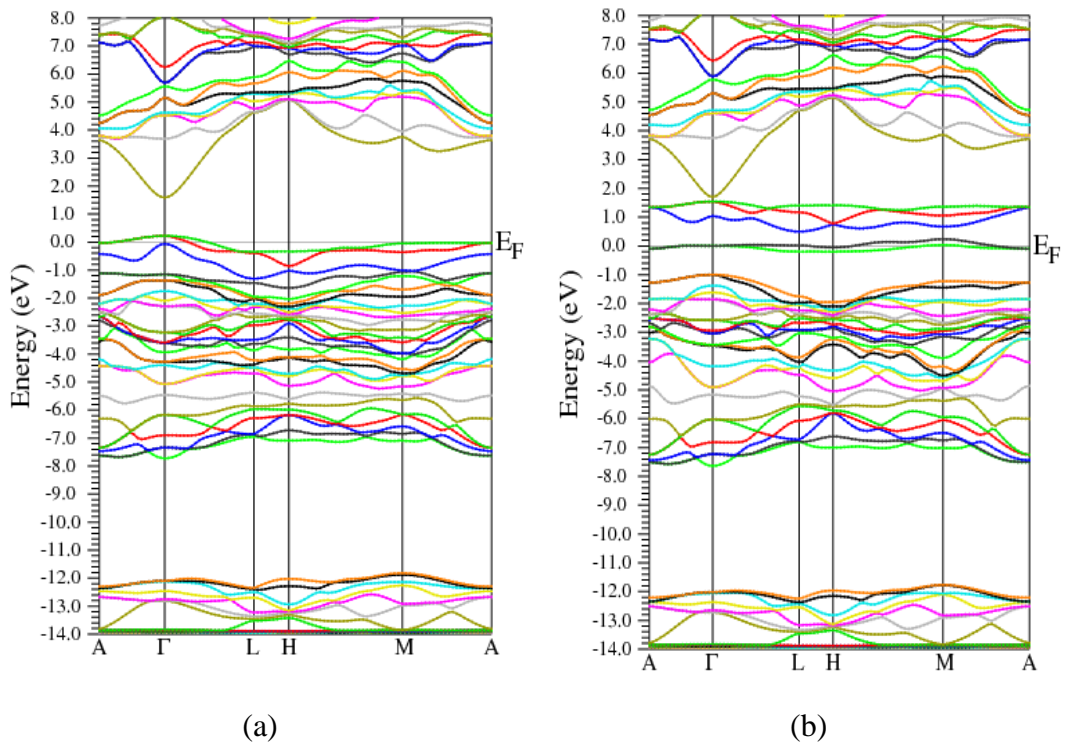


FIGURE V.15 : Structure de bandes du composé ternaire GaCoN.

(a) Spin haut/ (b) Spin bas

Chapitre V : Les Propriétés du Composé Binaire GaN et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

Discussion :

Le composé binaire GaN est caractérisé par un gap direct, puisque le maximum de la bande valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au point de haute symétrie Γ . Nous avons calculé la valeur du gap de ce composé, elle est égale à 1.90 eV : valeur bien inférieure à la valeur expérimentale, qui est 3.4 eV [54], mais reste en bon accord avec d'autres calculs théoriques [55,56]. Cette sous-estimation est due aux limitations de la DFT. La structure de bandes du composé binaire GaN est spécifiée par quatre régions différentes. La plus profonde située à -13 eV dérive de l'état d du gallium. Le groupe de bandes ondulées qui suivent sont les états (s) de l'azote, au-dessus desquelles, on trouve une hybridation entre les états (p) de l'azote et les états (d) du gallium. La bande de conduction est constituée essentiellement des états (p) de l'anion.

Pour les composés ternaires, en plus des régions mentionnées auparavant, on observe une nouvelle région autour du niveau de Fermi, elle indique la présence des états (d) de l'impureté métallique. On peut noter aussi un comportement métallique dans les structures de bandes de tous les composés, sauf dans le cas du GaMnN. Ce dernier présente un caractère semi-conducteur, vu que le niveau de Fermi passe toujours dans le gap malgré l'asymétrie des spins.

Les composés ternaires GaFeN et GaCoN dévoilent un comportement demi-métallique, avec une contribution des spins minoritaires. Alors, que la contribution des spins des électrons majoritaires montre un caractère isolant. Le même comportement est observé pour le composé ternaire GaVN avec une contribution des spins majoritaires dans la conduction.

Les valeurs du gap calculées sont énumérées dans le tableau V.3. Les flèches indiquent l'orientation du spin : (\uparrow) pour spin haut et (\downarrow) pour spin bas.

GaVN	GaMnN	GaFeN	GaCoN
$E_g^{\downarrow}=2.42$ eV	$E_g^{\uparrow}=0.21$ eV	$E_g^{\uparrow}=1.03$ eV	$E_g^{\uparrow}=1.17$ eV
	$E_g^{\downarrow}=2.42$ eV		

TABLEAU V.3 : Valeurs des gaps de GaVN , GaMnN, GaFeN et GaCoN.

V. 4. 3. Densité d'Etats

Après avoir étudié les densités de charge et les structures de bandes, nous avons étudié les densités d'états totale et partielle des composés GaN, GaVN, GaMnN, GaFeN et GaCoN, dans leurs structures wurtzite. Elles sont schématisées par les figures V.16 et V.17.

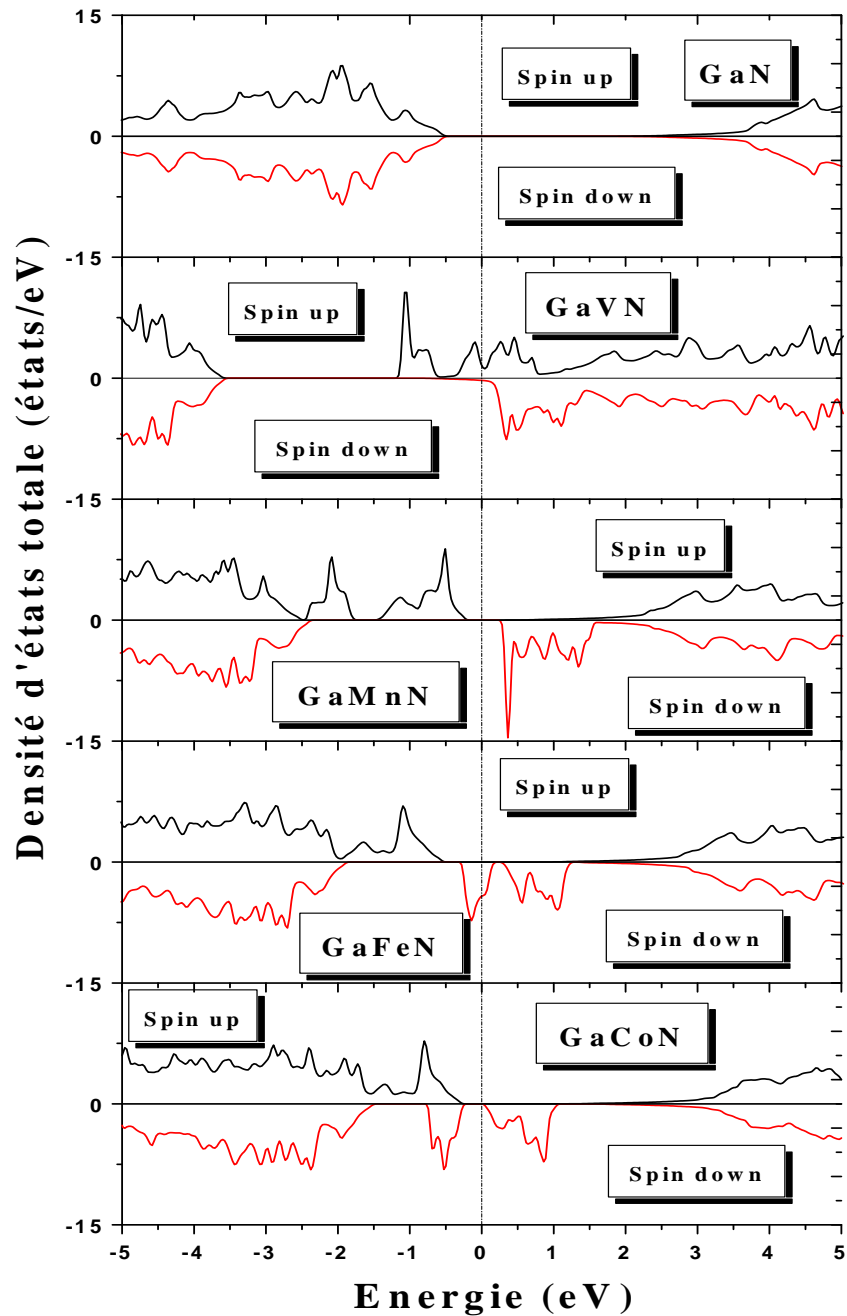


FIGURE V.16: Densité d'Etats Totale des composés GaN, GaVN, GaMnN, GaFeN et GaCoN ($E-E_F$).

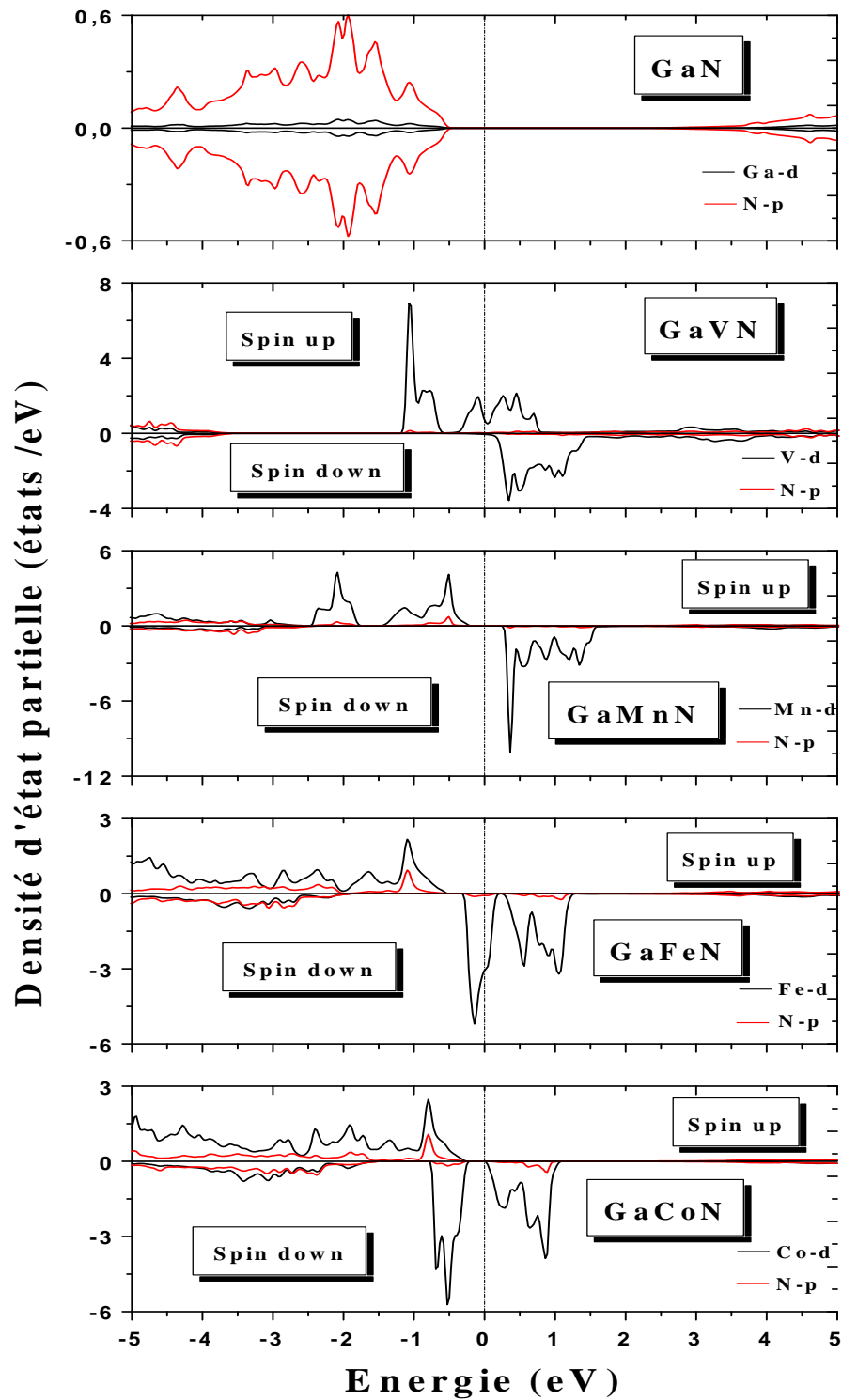


FIGURE V.17: Densité d'Etats Partielle des composés GaN, GaVN, GaMnN, GaFeN et GaCoN ($E-E_F$).

Discussion :

Nous pouvons confirmer, à partir de la DOS du GaN, qu'il présente une symétrie parfaite entre les états du spin haut et spin bas. La densité d'états est caractérisée par deux régions qui sont, la bande de valence et la bande de conduction. Elles sont séparées par une bande interdite directe. En analysant la densité d'états partielle, on peut voir que la bande de valence est constituée essentiellement d'une hybridation entre les états (d) du cation et les états (p) de l'anion. Ces mêmes états constituent la bande de conduction.

Concernant les composés ternaires : GaVN, GaMnN, GaFeN et GaCoN, on observe pour tous les composés, à l'exception du GaMnN, la présence des états (d) dans le gap, autour du niveau de Fermi. Le GaMnN maintient son caractère de semi-conducteur car ses états sont présents en dessous et en dessus du niveau de Fermi.

Pour les composés ternaires GaFeN et GaCoN, on remarque une absence des états de spin haut au niveau de Fermi, ce qui présage d'un caractère demi-métallique des deux composés. Cela peut s'expliquer par l'induction des charges dans l'une des bandes (valence ou conduction) par l'impureté métallique.

Le composé ternaire GaVN est demi-métallique avec une participation des états de spins majoritaires dans la conduction. On peut toujours observer une forte hybridation entre les états (d) de l'impureté magnétique et les états (p) de l'anion N, ce qui confirme l'état ferromagnétique de ces composés. Cette observation laisse présager de nombreuses applications en spintronique.

Certaines densités partielles ne sont pas représentées sur les figures, car leurs contributions restent négligeables par rapport à celles schématisées.

V. 5. Propriétés Optiques

V. 5. 1. Fonction Diélectrique

Les figures V.18 et V.19 donnent, respectivement les parties réelles et imaginaires, de la fonction diélectrique du composé binaire GaN.

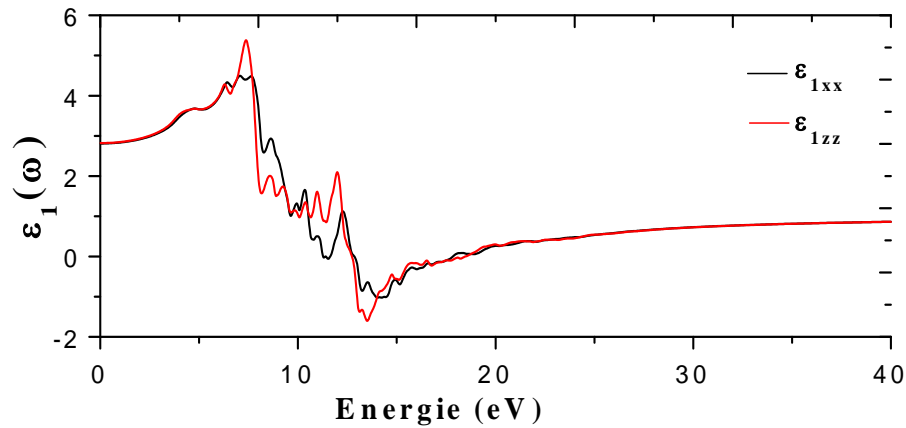


FIGURE V.18 : Partie Réelle de la Fonction Diélectrique complexe du GaN.

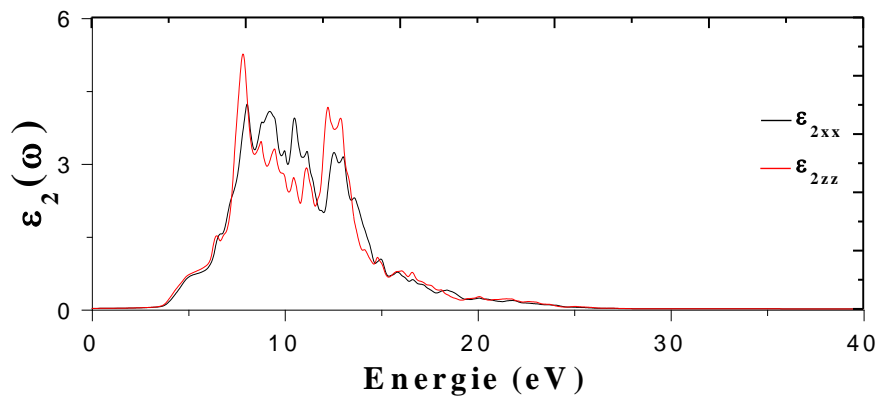


FIGURE V.19 : Partie Imaginaire de la Fonction Diélectrique complexe du GaN.

Discussion :

Les spectres montrent une forte anisotropie dans l'intervalle d'énergie [5eV, 18eV], au-delà le matériau devient isotrope. Le premier point critique se produit à 3.38 eV, coïncidant avec le gap du GaN. A partir de ce seuil, on remarque une croissance rapide de la fonction diélectrique, avec plein de pics représentant les transitions inter-bandes entre les états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction. Les plus pics les plus importants se produisent à:

- ❖ 7.85 eV et 8.80 eV, 9.45 eV et 11.14 eV pour $\epsilon_2^{\parallel}(\omega)$
- ❖ 8.06 eV, 9.23 eV, 10.51 eV et 12.55 eV pour $\epsilon_2^{\perp}(\omega)$.

Chapitre V : Les Propriétés du Composé Binaire GaN et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

On représente respectivement sur les figures V.20 et V.21, la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ des composés ternaires GaVN, GaMnN, GaFeN et GaCoN. Du moment nous avons choisi la phase wurtzite pour la cristallisation, la fonction diélectrique est donnée pour les deux polarisations : perpendiculaire et parallèle.

Puisque les propriétés électroniques varient selon l'orientation du spin, les propriétés optiques sont aussi schématisées selon les deux directions du spin.

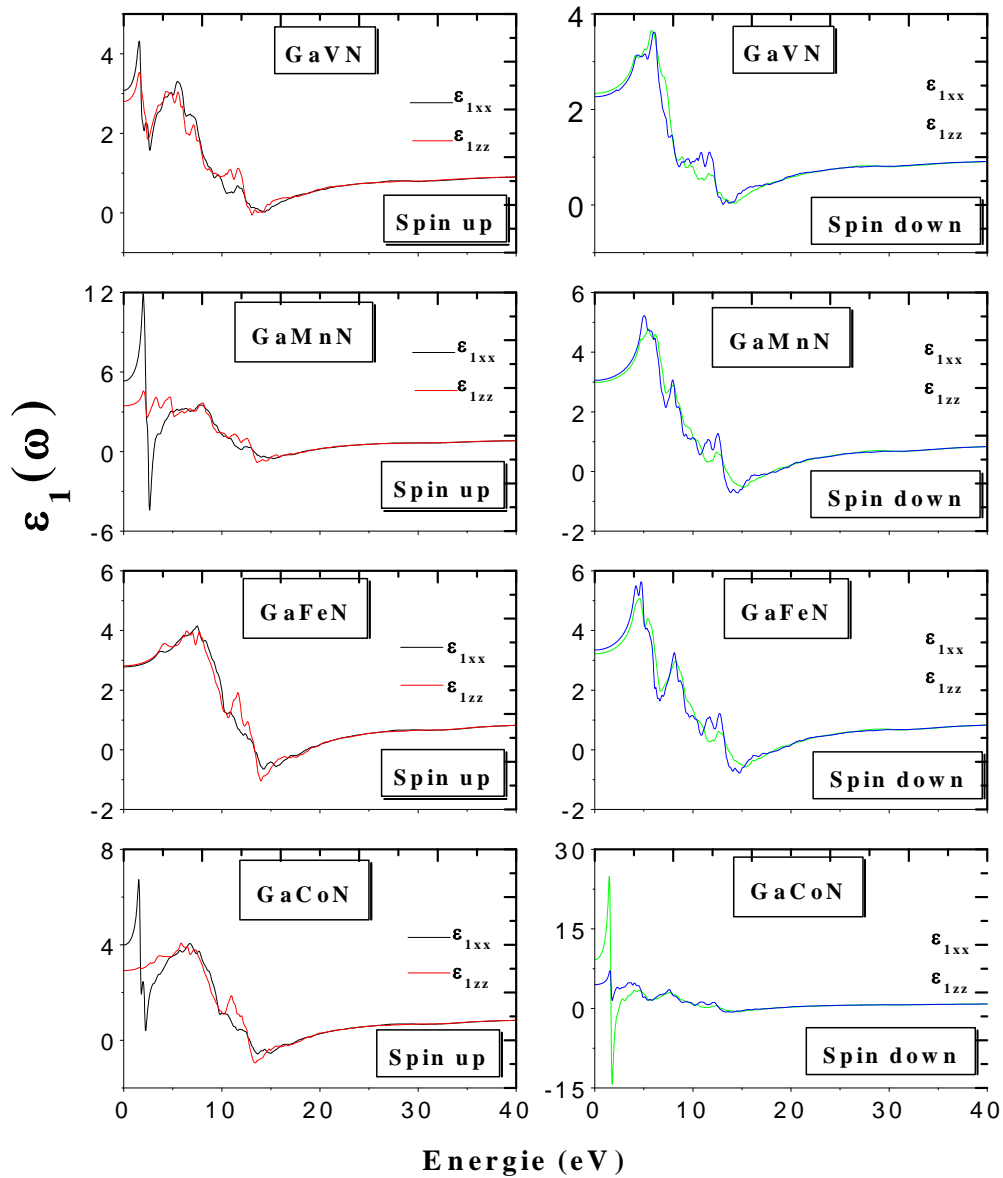


FIGURE V.20 : Partie Réelle de la Fonction Diélectrique complexe des composés ternaires GaVN, GaMnN, GaFeN et GaCoN.

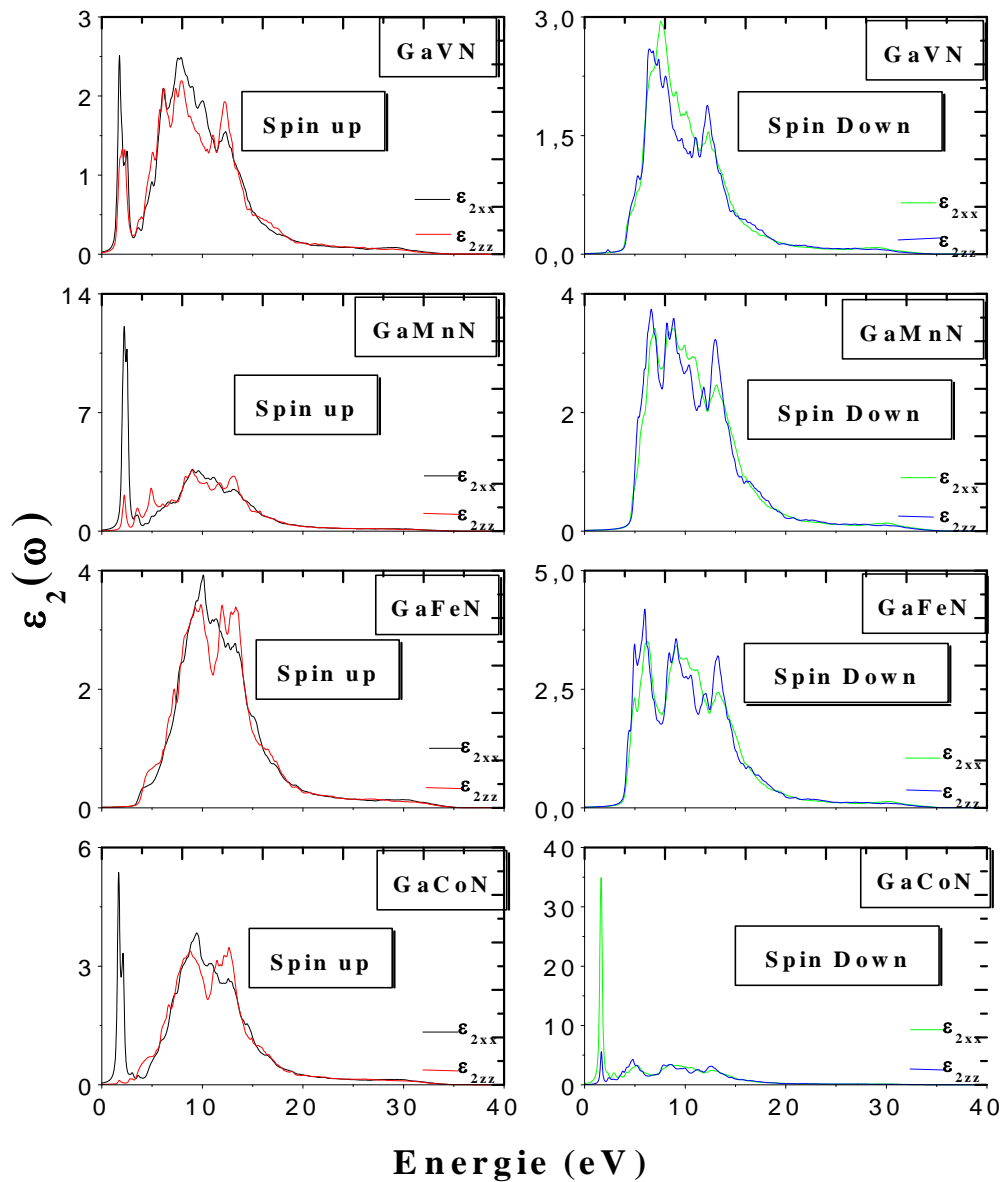


FIGURE V.21 : Partie Imaginaire de la Fonction Diélectrique complexe des composés ternaires GaVN, GaMnN, GaFeN et GaCoN.

Discussion :

On peut apercevoir clairement que l'anisotropie dépend considérablement de l'état du spin. On constate également l'apparition d'un pic important dans la région des basses fréquences pour tous les composés ternaires, sauf pour le composé GaFeN. Ce pic qui

Chapitre V : Les Propriétés du Composé Binaire GaN et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

n'existait pas dans le composé binaire GaN, est dû à l'impureté métallique qui a introduit des charges libres au niveau du gap.

Dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe, ce pic est situé à 1.75 eV, 2.24 eV et 1.67 eV respectivement pour GaVN, GaMnN et GaCoN. Les mêmes valeurs sont trouvées pour la polarisation perpendiculaire et pour les spins majoritaires.

Il faut noter que pour le composé ternaire GaCoN, ce pic existe aussi pour les spins minoritaires, il se situe à 1.64 eV.

Si on veut établir une comparaison avec les composés ternaires du ZnS étudiés dans le chapitre précédent, on peut relever que chaque matériau a ses propriétés propres.

En effet, nous avons vu que le composé ternaire ZnFeS présentait un pic important dans la région des basses énergies, ce qui n'est pas le cas pour le GaFeN. D'un autre côté, pour le ZnMnS qui ne montrait aucun pic dans cette même région, le nitrure de gallium dopé au Mn (GaMnN) lui, possède cet important pic.

Enfin, on constate que la partie réelle de la fonction diélectrique complexe diminue graduellement et prend des valeurs négatives pour certaines énergies pour tous les composés.

V. 5. 2. Indice de Réfraction

L'indice de réfraction, en fonction de l'énergie du composé binaire GaN, est représenté par la figure V.22.

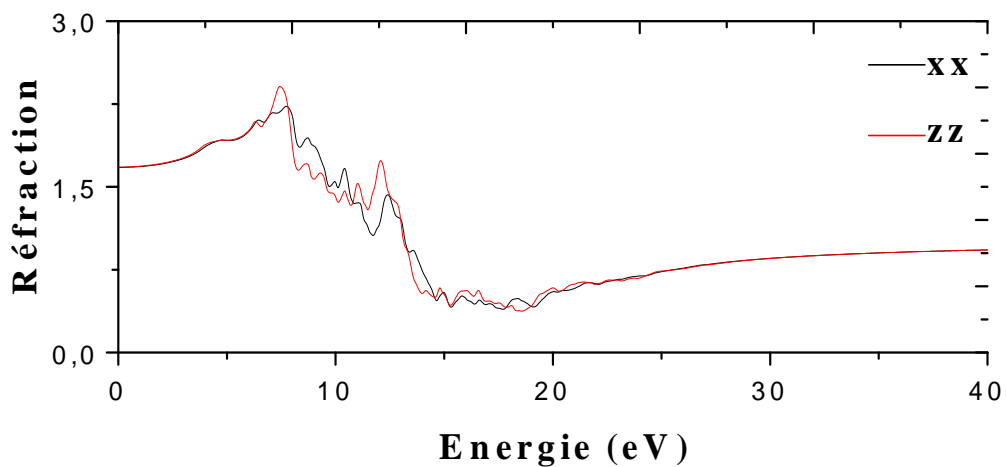


FIGURE V.22 : Réfraction du composé binaire GaN.

Chapitre V : Les Propriétés du Composé Binaire GaN et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

Discussion :

On peut différencier deux types de variations :

- ❖ La dispersion normale où l'indice de réfraction croît avec l'énergie et,
- ❖ La dispersion anormale quand l'indice de réfraction décroît avec l'énergie.

Cela peut être interprété par les mêmes raisons citées dans le chapitre précédent. On peut noter une succession de pics dans les deux sens de polarisation et une anisotropie importante.

Les différents indices de réfraction obtenus sont schématisés dans la figure V.23 pour les composés ternaires GaVN, GaMnN, GaFeN et GaCoN.

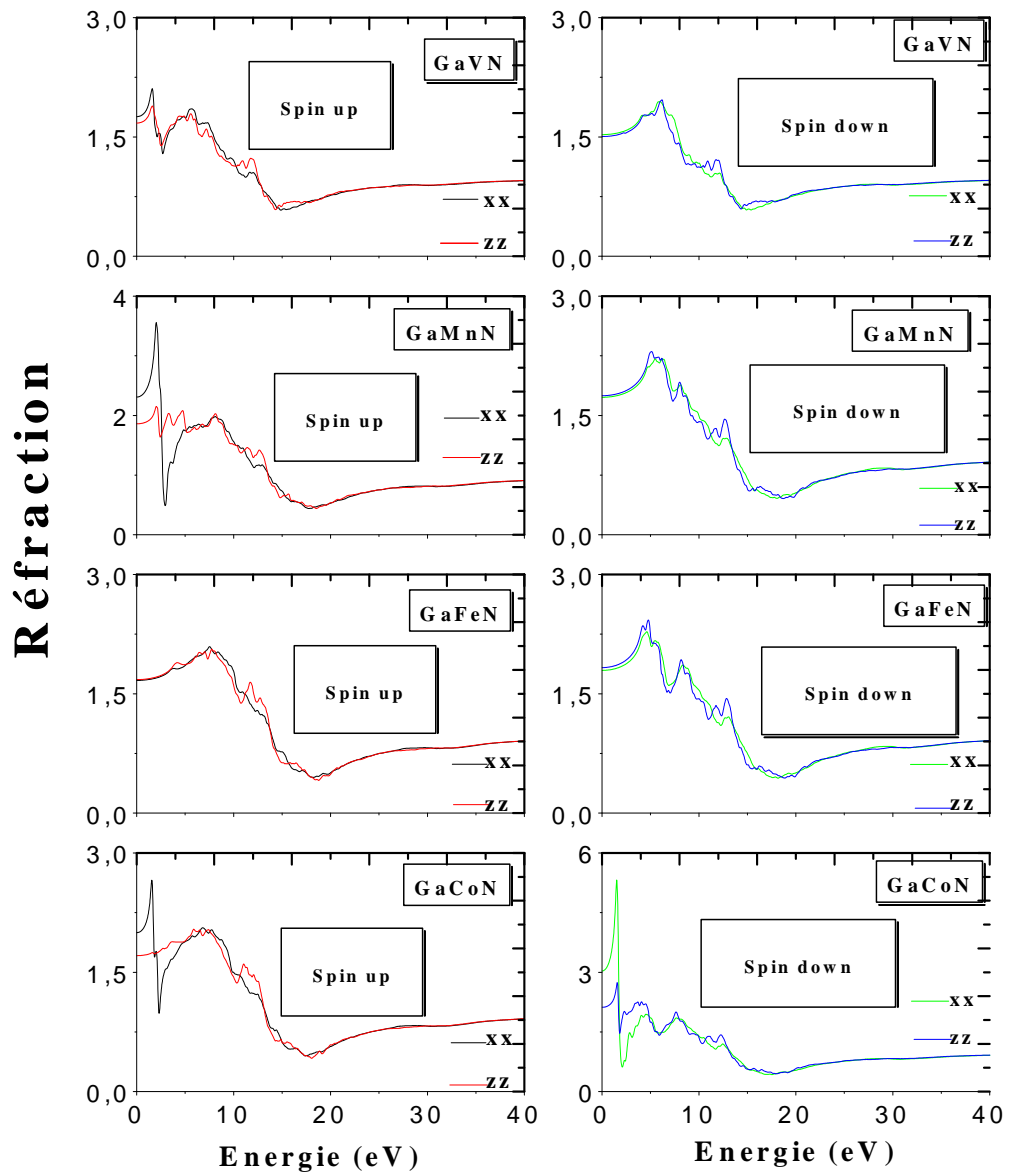


FIGURE V.23 : Réfraction des composés ternaires GaVN, GaMnN, GaFeN et GaCoN.

Discussion :

Les spectres font apparaître un comportement anisotrope qui dépend essentiellement de l'orientation du spin. Nous remarquons à partir des graphes, que pour les composés GaVN, GaMnN et GaCoN, l'anisotropie est importante dans le sens haut des spins. Cependant, elle y est dans les deux sens, pour les composés ternaire GaCoN. Cela peut être lié aux propriétés électroniques de ces matériaux.

Chapitre V : Les Propriétés du Composé Binaire GaN et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

Le pic existant dans les basses fréquences dans la fonction diélectrique, est toujours visible dans la réfraction et atteint sa valeur maximale pour le composé ternaire GaMnN.

Les valeurs statiques de l'indice de réfraction et de la biréfringence, sont reportées dans le tableau V.4.

Composé	$n^{\perp}(0)_{up}$	$n^{\perp}(0)_{dn}$	$n^{\parallel}(0)_{up}$	$n^{\parallel}(0)_{dn}$	$\Delta n(0)_{up}$	$\Delta n(0)_{dn}$
GaN	1.676	1.676	1.679	1.679	0.003	0.003
GaVN	1.75	1.52	1.67	1.50	-0.08	-0.02
GaMnN	2.30	1.72	1.85	1.74	-0.45	0.02
GaFeN	1.66	1.79	1.67	1.82	0.01	0.03
GaCoN	1.99	3.03	1.70	2.11	-0.29	-0.92

TABLEAU V.4 : les valeurs des indices de réfraction $n(0)$ et de la biréfringence $\Delta n(0)$.
 $(\Delta n(0) = n^{\parallel}(0) - n^{\perp}(0))$.

D'après le tableau les trois composés ternaires GaVN, GaMnN et GaCoN sont uniaxes négatifs. Le GaFeN est uniaxe positif.

V. 5. 3. Coefficient d'Absorption

La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du composé binaire GaN est schématisée sur la figure V.24.

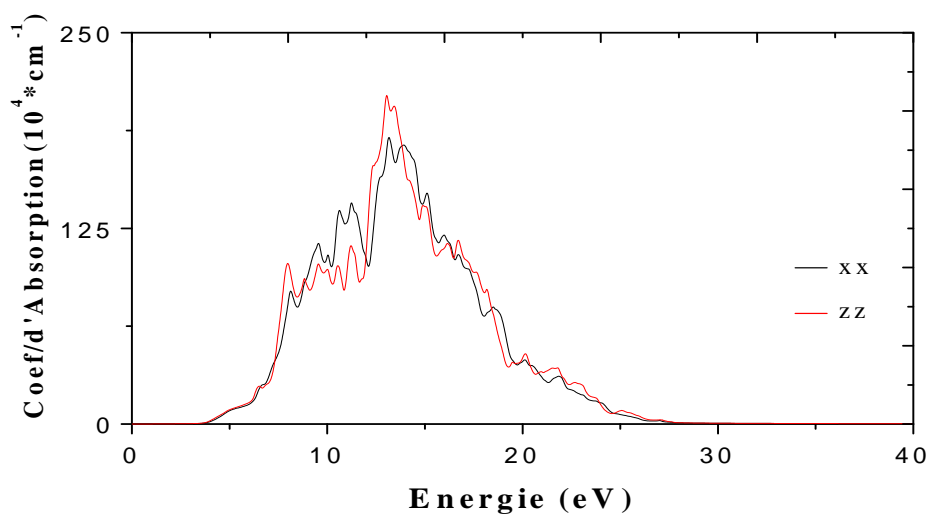


FIGURE V.24 : Coefficient d'Absorption du composé binaire GaN.

Chapitre V : Les Propriétés du Composé Binaire GaN et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

Discussion :

Dans presque toute la gamme d'énergie étudiée, on peut constater un comportement anisotrope du composé. On peut noter également une succession de pics plus ou moins importants à partir du premier point critique qui représente la bande interdite du matériau et qui donne le seuil des transitions optiques directes entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction.

Les pics caractérisant l'absorption, sont situés à :

- 6.87 eV, 7.98 eV, 8.83 eV, 10.54 eV, 11.22 eV et 13.04 eV pour la polarisation extraordinaire.
- 8.12 eV, 9.53 eV, 10.62 eV, 11.25 eV et 13.15 eV pour la polarisation ordinaire. Elles sont causées par les transitions inter-bandes.

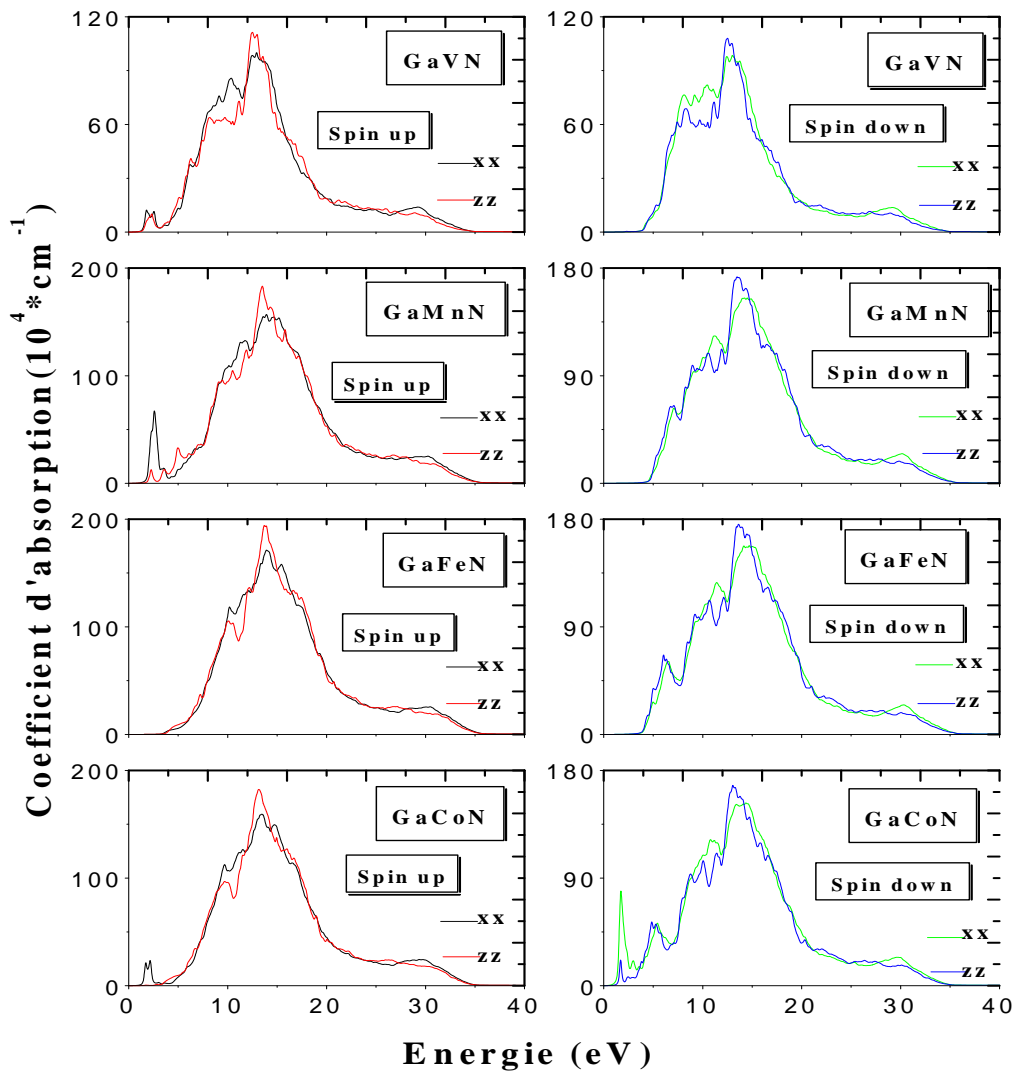


FIGURE V.25 : Coefficient d'Absorption des composés ternaires GaVN, GaMnN, GaFeN et GaCoN.

La figure ci dessus donne les coefficients d'absorption des composés ternaires GaVN, GaMnN, GaFeN et GaCoN. Comme pour les autres propriétés électroniques, l'absorption dans ces matériaux dépend de la polarisation et de l'orientation du spin.

On peut détecter un nouveau pic dans la région des basses énergies dans tous les composés ternaires sauf dans le GaFeN. Ce pic est dû aux transitions inter-bandes entre l'état (3d) de l'impureté et l'état (2p) de l'anion. Ce phénomène, appelé « l'absorption des charges libres », a déjà été expliqué dans le chapitre précédent. Il permet l'application de ces composés comme des capteurs en optoélectronique.

Chapitre V : Les Propriétés du Composé Binaire GaN et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

L'absorption maximale des composés ternaires atteint :

- 111.3 *10⁴cm⁻¹ pour le GaVN,
- 183.2 *10⁴cm⁻¹ pour le GaMnN,
- 193.7*10⁴cm⁻¹ pour le GaFeN et
- 182.38*10⁴cm⁻¹ pour le GaCoN.

V. 6. Propriétés Magnétiques

L'adjonction de propriétés ferromagnétiques à des structures semi-conductrices permet de manipuler non seulement les porteurs de charge électrique (électrons, trous), comme dans l'électronique classique, mais aussi leur spin (spintronique), comme nous l'avons vu dans le chapitre II. Dans ce but, nous avons calculé les différents moments magnétiques existant dans chaque matériau. Le tableau V.5 regroupe les résultats trouvés de tous les matériaux étudiés dans cette section.

Le moment magnétique total du composé binaire GaN, a été estimé à 0.005 μ_B , ce qui est pratiquement nul, vu que le composé est un semi-conducteur pur. Les composés ternaires, présentent un moment magnétique total considérable et cela est dû à l'introduction de l'impureté métallique. Il faut noter que même si la valeur du moment magnétique total du composé ternaire GaMnN est de 4 μ_B , il reste toujours semi-conducteur, donc l'existence d'un moment magnétique n'entraîne pas forcément un comportement ferromagnétique.

Le moment magnétique total est dû principalement à l'impureté métallique avec une légère contribution des deux atomes Ga et N, et de la région interstitielle.

Composé	μ_{total}	$\mu_{interstitiel}$	μ_{MT}	M_{Ga}	M_N
GaN	0.005	0.004	-	0.0001	0.0001
GaVN	2	0.45	1.43	0.013	0.004
GaMnN	4	0.61	3.15	0.015-0.019	0.006-0.029
GaFeN	5	0.64	3.54	0.01-0.02	0.14-0.16
GaCoN	3	0.52	2.43	0.01-0.03	0.007-0.010

TABLEAU V.5 : Moments Magnétiques en Magnéton de Bohr (μ_B), du composé binaire GaN et quelques uns de ses composés ternaires. (μ_{MT} : moment magnétique du métal de transition).

V. 7. Composés Quaternaires GaFeMnN, GaCoMnN, GaCuMnN

V. 7. 1. Propriétés Structurales

L'étude de quelques composés ternaires à base de GaN, nous a montré que le composé GaMnN reste intrinsèque puisque son niveau de Fermi passe toujours dans le gap. Et ce, malgré l'introduction des états (d) de l'impureté métallique Mn qui sont situés au dessous et au dessus du niveau de Fermi. Cette problématique nous a poussée à chercher une solution qui permet de modifier ses propriétés électroniques.

De ce fait, nous avons effectué une opération de co-dopage, elle consiste à introduire un autre type d'impureté dans le composé ternaire, additivement au manganèse, le rendant ainsi quaternaire.

Nous avons utilisé une super-cellule de 16 atomes de structure wurtzite (8 atomes de gallium et 8 atomes d'azote), dans laquelle deux atomes de gallium ont été remplacés par un atome de manganèse et un des atomes suivants : Fe, Co ou Cu.

Les paramètres du réseau a et c, le module de compressibilité B et la première dérivée du module de compressibilité B' sont énumérés dans le tableau V.6.

Composé	a (Å)	c (Å)	B(Gpa)	B'
GaFeMnN	3.17498	5.10970	206.52	4.81
GaCoMnN	3.16847	5.09922	202.27	4.87
GaCuMnN	3.16424	5.09242	200.43	4.18

TABLEAU V.6. : Les paramètres du réseau des composés quaternaires GaFeMnN, GaCoMnN et GaCuMnN.

Les figures de V.26 à V.28 montrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés quaternaires GaFeMnN, GaCoMnN et GaCuMnN.

Chapitre V : Les Propriétés du Composé Binaire GaN et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

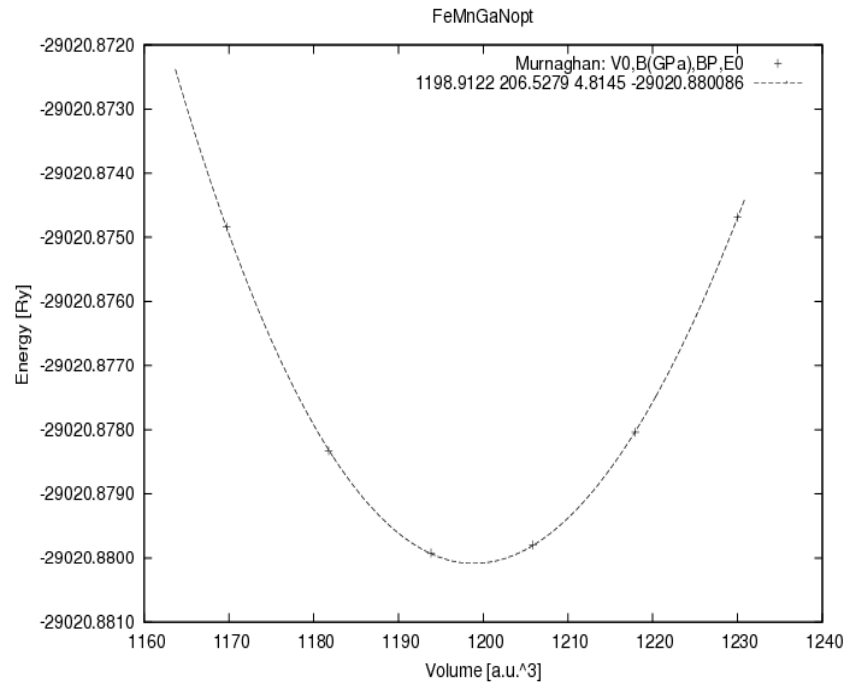


FIGURE V.26 : Variation de l'énergie totale du GaFeMnN en fonction du volume.

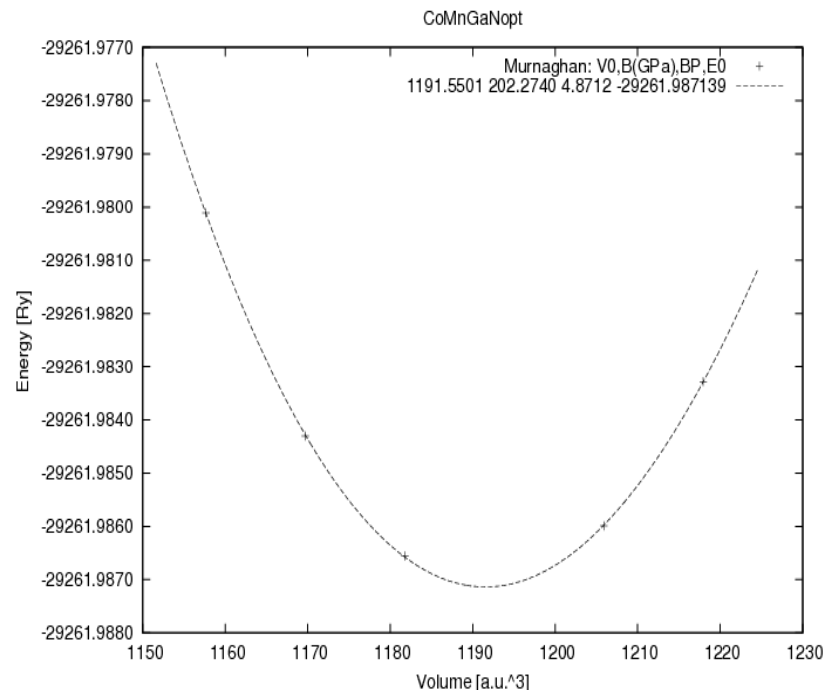


FIGURE V.27 : Variation de l'énergie totale du GaCoMnN en fonction du volume.

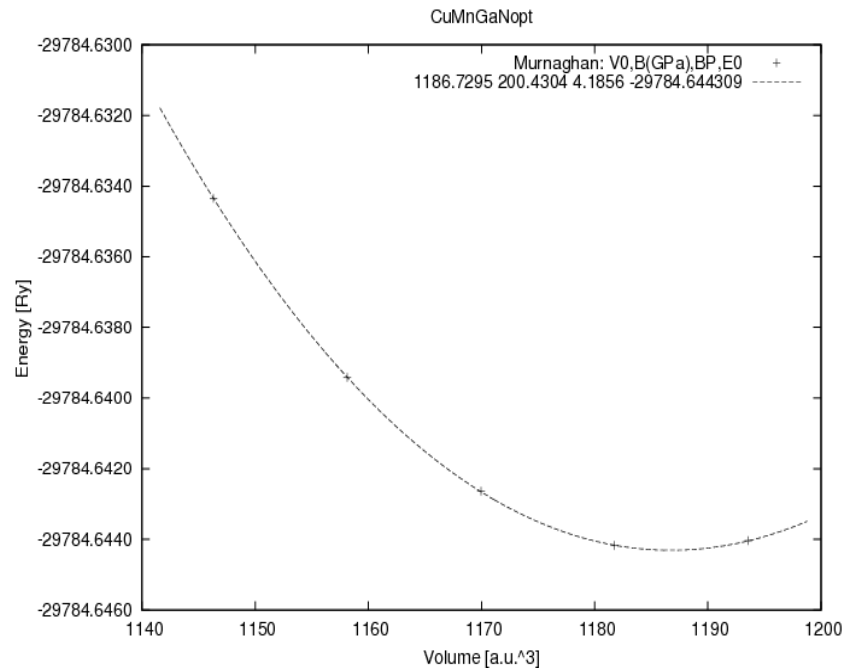


FIGURE V.28 : Variation de l'énergie totale du GaCuMnN en fonction du volume.

On peut constater une diminution des paramètres de maille par rapport au composé binaire GaN. Le composé quaternaire GaFeMnN possède le module de compressibilité le plus élevé. Il est donc le composé le plus dur parmi les autres.

V. 7. 2. Propriétés Electroniques

V. 7. 2. 1. Densité de charge

Pour visualiser la nature des liaisons, nous schématisons dans les figures V.29 à V.31, les contours de la densité de charge des trois composés quaternaires, respectivement pour le GaFeMnN, GaCoMnN et GaCuMnN, selon les deux sens du spin : haut et bas.

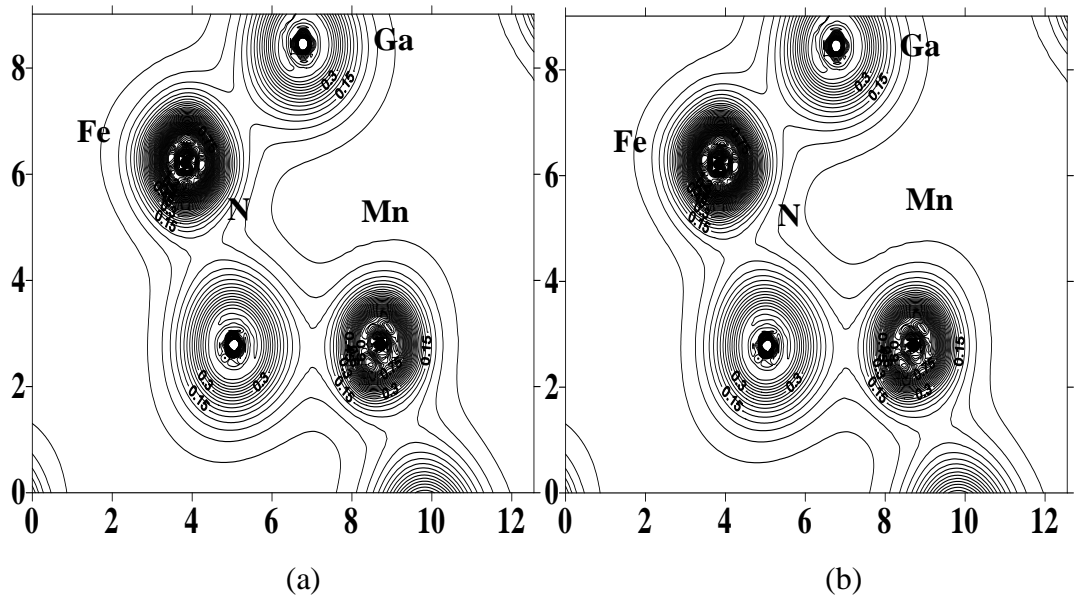


FIGURE V29. : La densité de charge du GaFeMnN pour la structure wurtzite. (a) Spin up/ (b) Spin down.

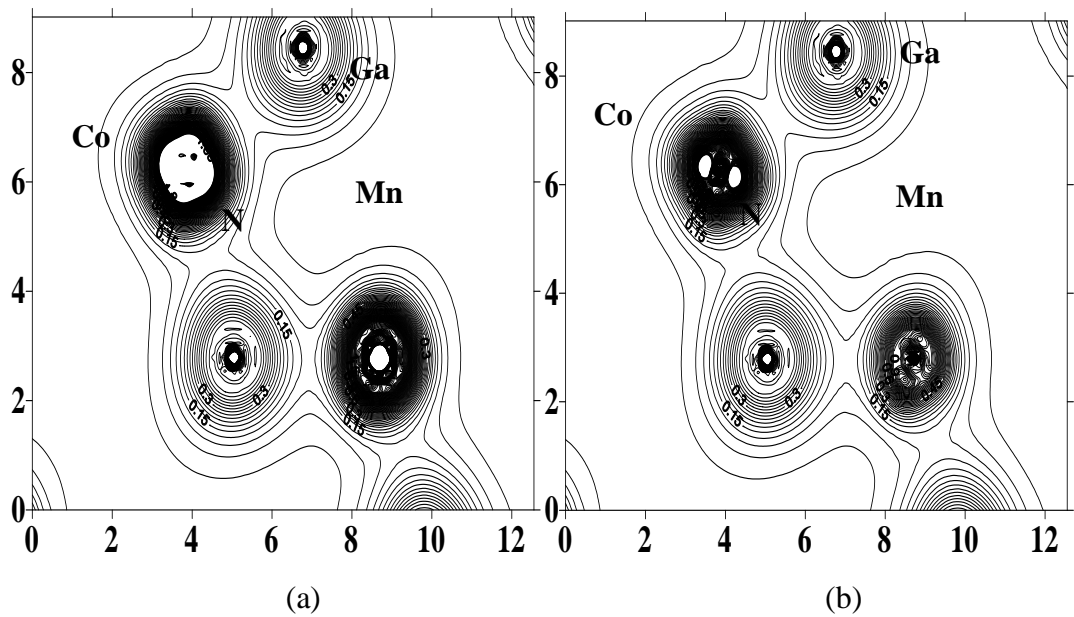


FIGURE V.30 : La densité de charge du GaCoMnN pour la structure wurtzite. (a) Spin up/ (b) Spin down.

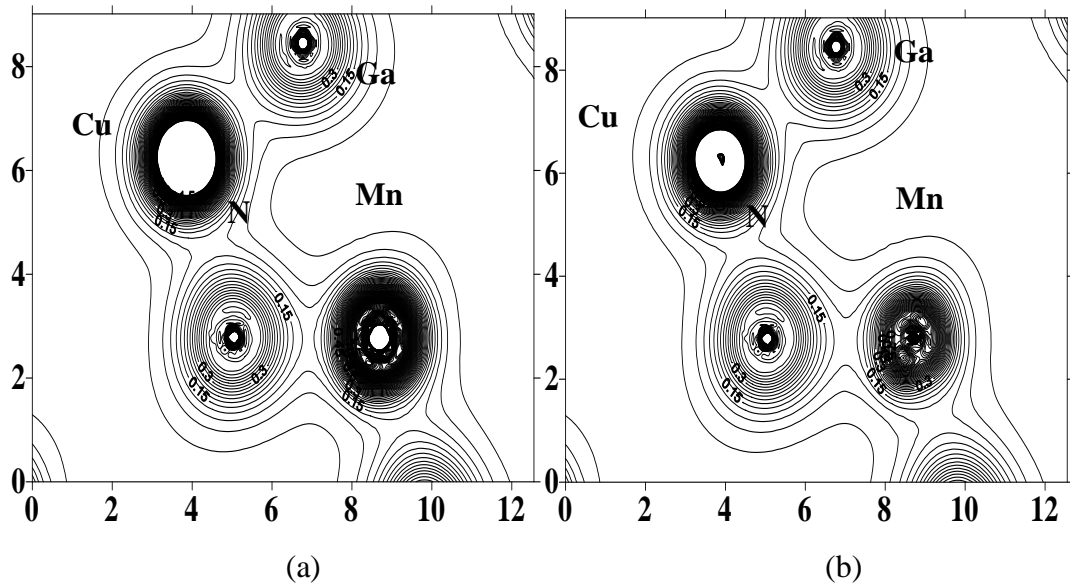


FIGURE V.31 : La densité de charge du GaCuMnN pour la structure wurtzite. (a) Spin up/ (b) Spin down.

Discussion :

La nature des liaisons pour les trois composés ne varie pas beaucoup, car tous les éléments chimiques participant dans la liaison ont des valeurs d'électronégativité qui se rapprochent. Les contours montrent que la liaison est partiellement ionique et fortement covalente pour les quatre composés quaternaires.

Suivant la participation des électrons 3d de l'impureté dans la liaison, on aperçoit toujours une légère différence dans la densité de charge selon la nature des spins (*spins up ou down*). Ainsi, pour le composé ternaire GaCuMnN par exemple, les électrons de spins minoritaires participent beaucoup plus dans la liaison par rapport à ceux de spins majoritaires.

V. 7. 2. 2. Structure de bandes

Dans les figures V.32 à V.34 nous avons schématisé les structures de bandes calculées le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin, des trois composés quaternaires GaFeMnN, GaCoMnN et GaCuMnN, respectivement.

Chapitre V : Les Propriétés du Composé Binaire GaN et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

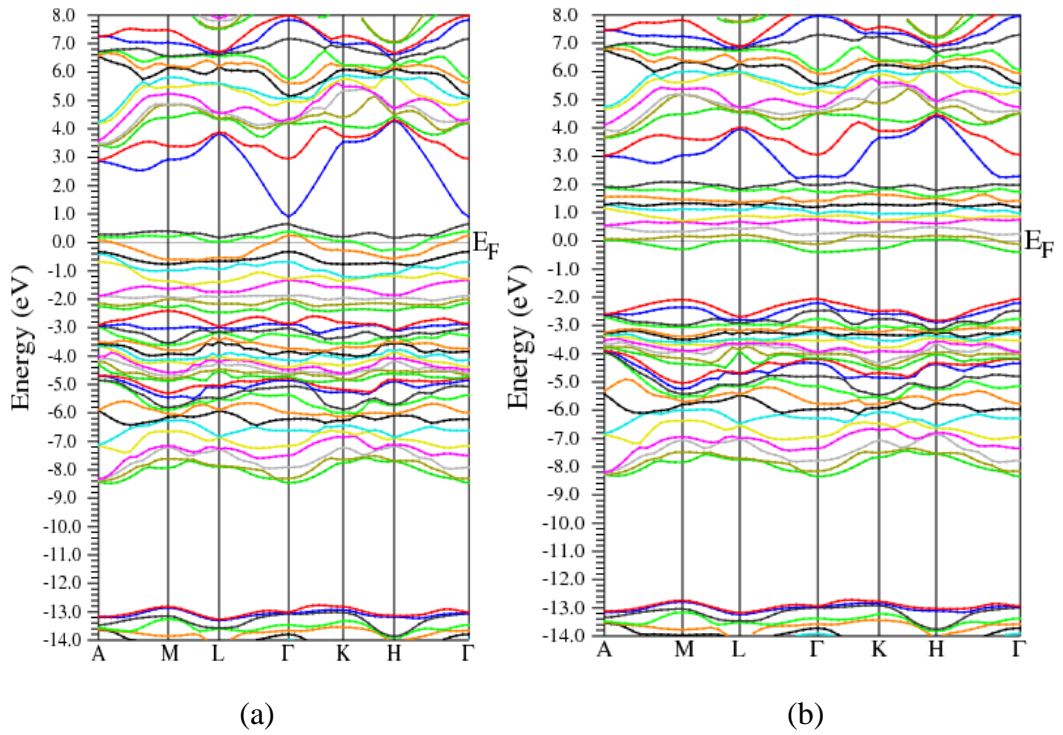


FIGURE V.32 : Structure de bandes du composé quaternaire GaFeMnN.
(a) Spin haut/ (b) Spin bas.

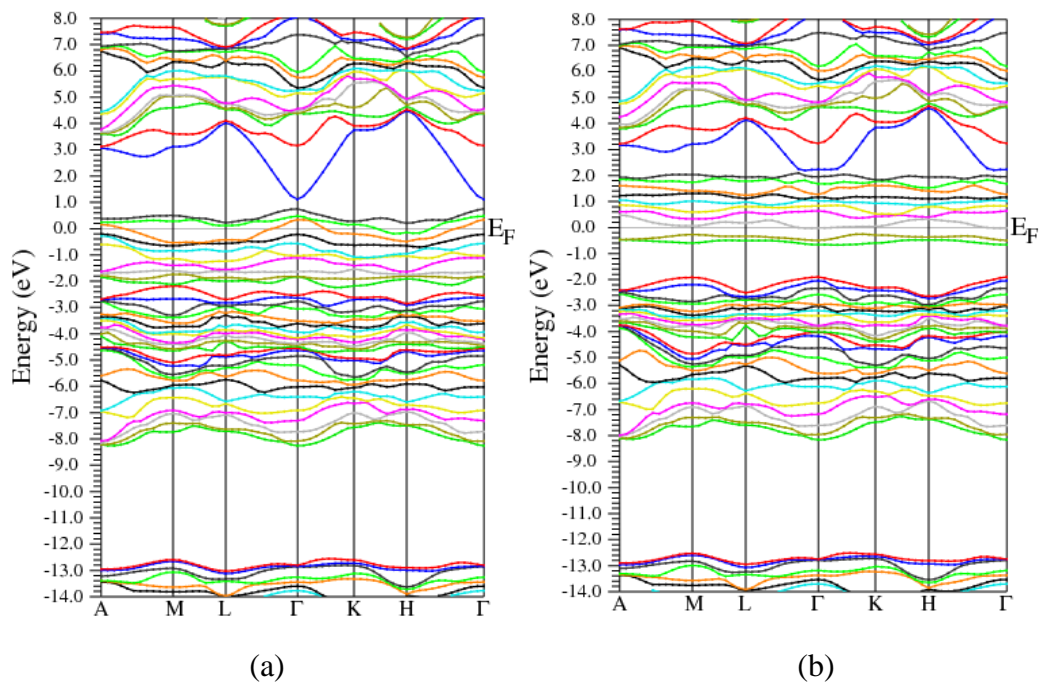


FIGURE V.33 : Structure de bandes du composé quaternaire GaCoMnN.
(a) Spin haut/ (b) Spin bas.

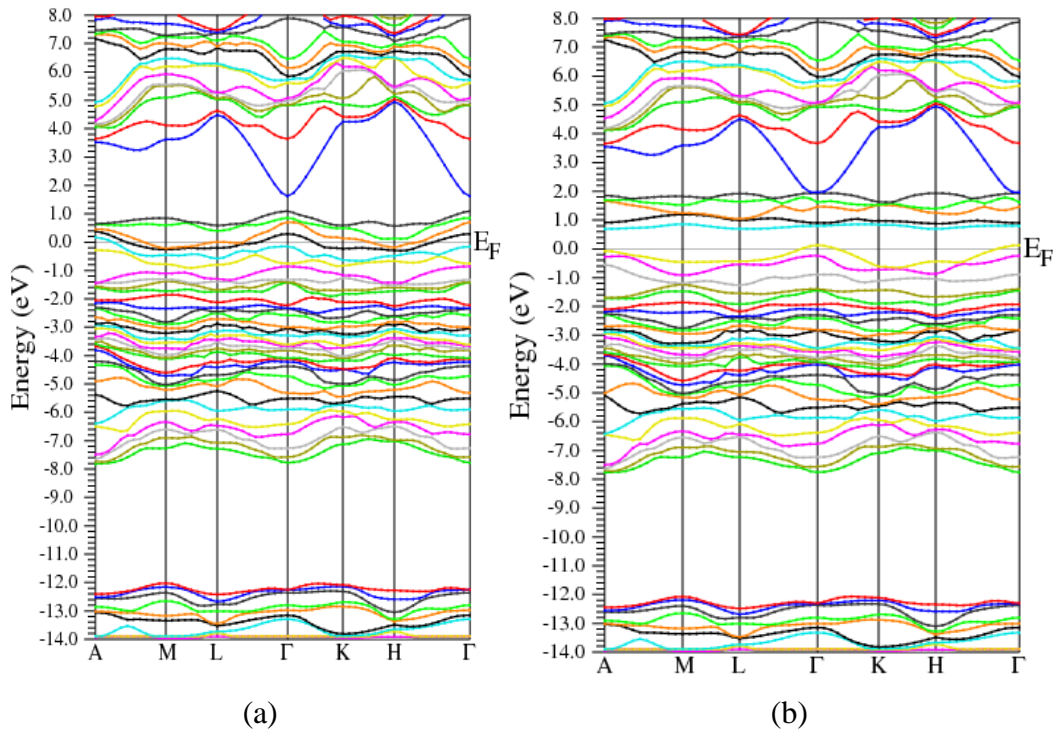


FIGURE V.34 : Structure de bandes du composé quaternaire GaCuMnN.
(a) Spin haut/ (b) Spin bas.

Discussion :

On peut constater que les trois composés possèdent un pseudo gap direct vu que le maximum de la bande valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point de haute symétrie Γ . Les propriétés électroniques du composé ternaire GaMnN, ont complètement changé après avoir introduit un autre type d'impuretés. Par conséquent, ce composé qui était isolant pour les deux sens de spins a pris un caractère métallique. Les composés quaternaires GaFeMnN et GaCoMnN ont un comportement demi-métallique puisqu'on note une contribution des spins minoritaires dans la conductivité électronique. Le GaCuMnN est lui aussi demi-métallique vu qu'il y a seulement la contribution des électrons de spins majoritaires. Cette qualité lui permet d'être un bon candidat pour la spintronique.

V. 7. 2. 3. Densité d'états

Sur les figures ci-dessous, nous représentons les densités d'états totales et partielles des trois composés quaternaires : GaFeMnN, GaCoMnN et GaCuMnN.

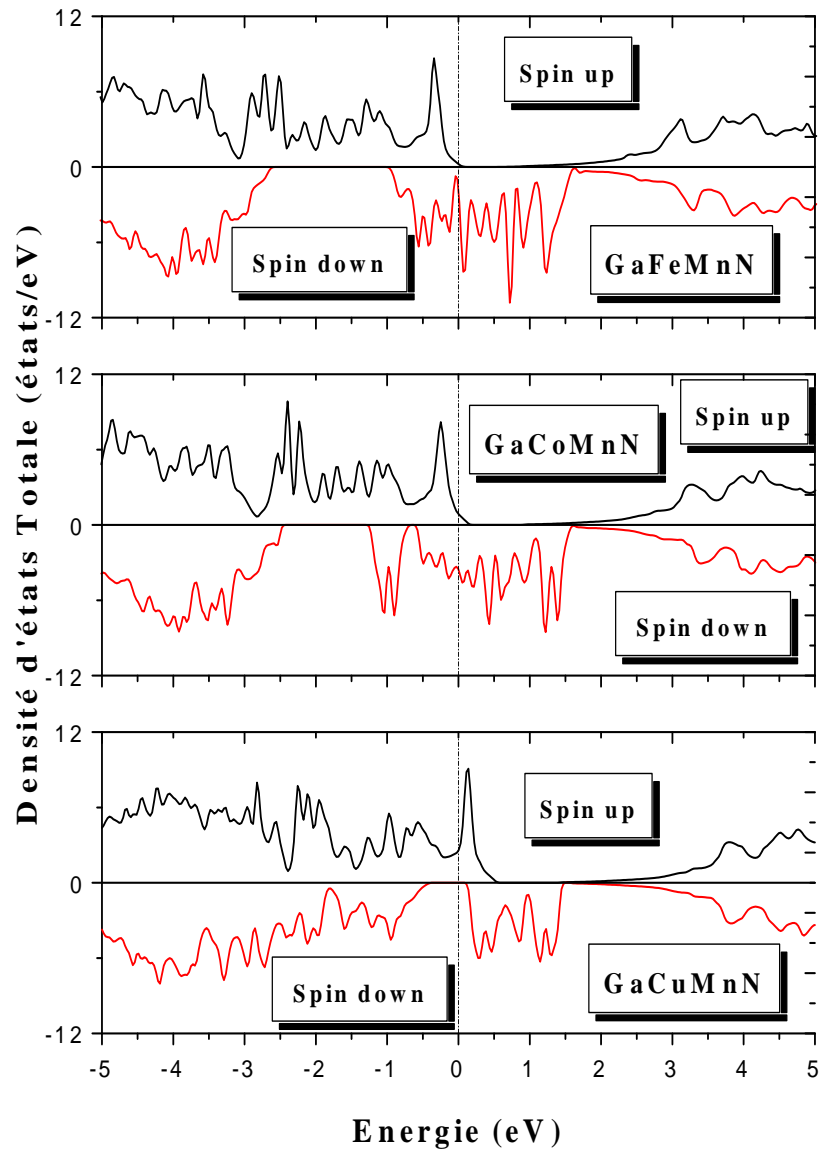


FIGURE V.35: Densité d'Etats Totale des composés quaternaires GaFeMnN, GaCoMnN et GaCuMnN ($E-E_F$).

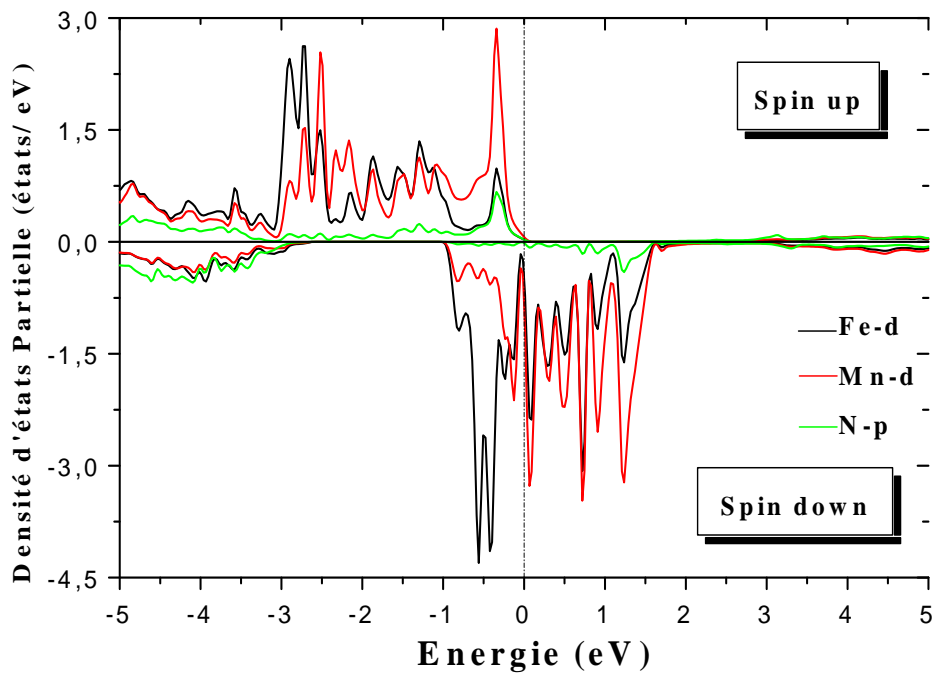


FIGURE V.36: Densité d'états partielle du GaFeMnN ($E-E_F$).

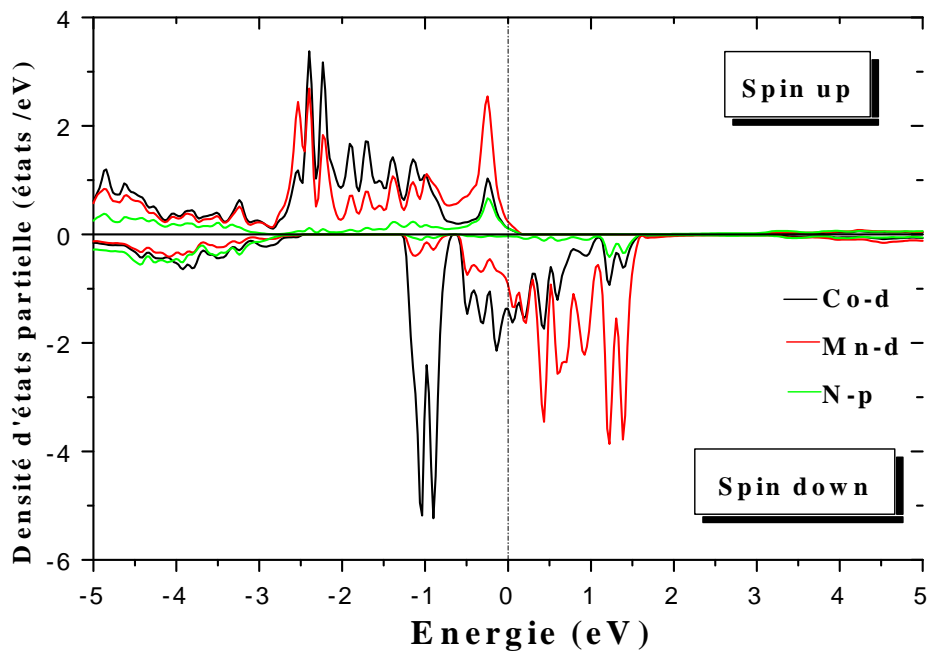


FIGURE V.37: Densité d'états partielle du GaCoMnN ($E-E_F$).

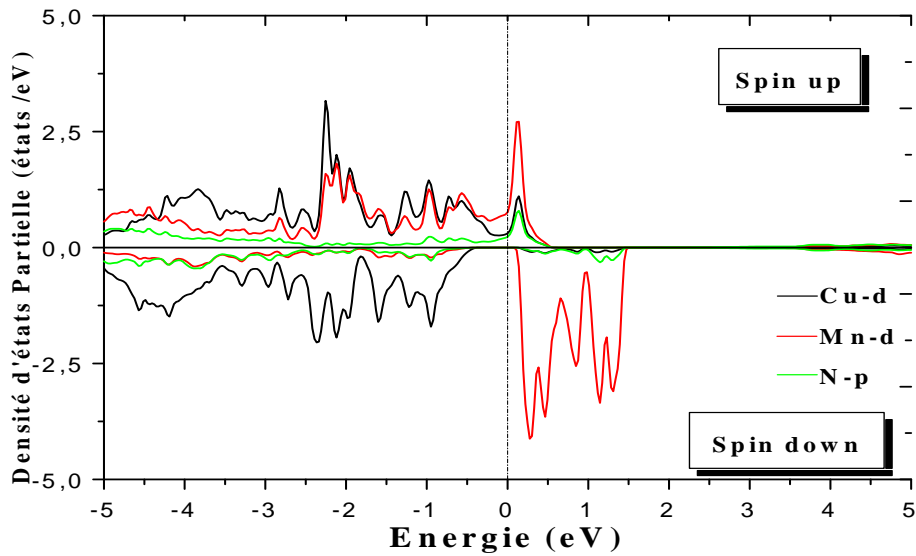


FIGURE V.38: Densité d'états partielle du GaCuMnN ($E-E_F$).

Discussion :

Nous avons signalé auparavant que le composé ternaire GaMnN était isolant et que ses états 3d étaient situés au dessus et au dessous du niveau de Fermi. Après l'introduction d'un autre type d'impuretés métalliques, on observe l'apparition de nouveaux états 3d dont lesquels passe le niveau de Fermi, ce qui par conséquent, modifie les propriétés électroniques du composé ternaire.

A partir des densités d'états partielles, on peut remarquer une forte hybridation entre les états 3d des deux impuretés et l'état p de l'anion. Cette hybridation donne un caractère ferromagnétique aux composés quaternaires.

Il faut noter que cette hybridation est beaucoup plus importante dans les composés quaternaires GaFeMnN et GaCoMnN par rapport au composé GaCuMnN.

V. 7. 3. Propriétés Optiques

V. 7. 3. 1. Fonction Diélectrique

Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, des composés quaternaires GaFeMnN, GaCoMnN et GaCuMnN, sont représentés par les figures V.39 à V.41.

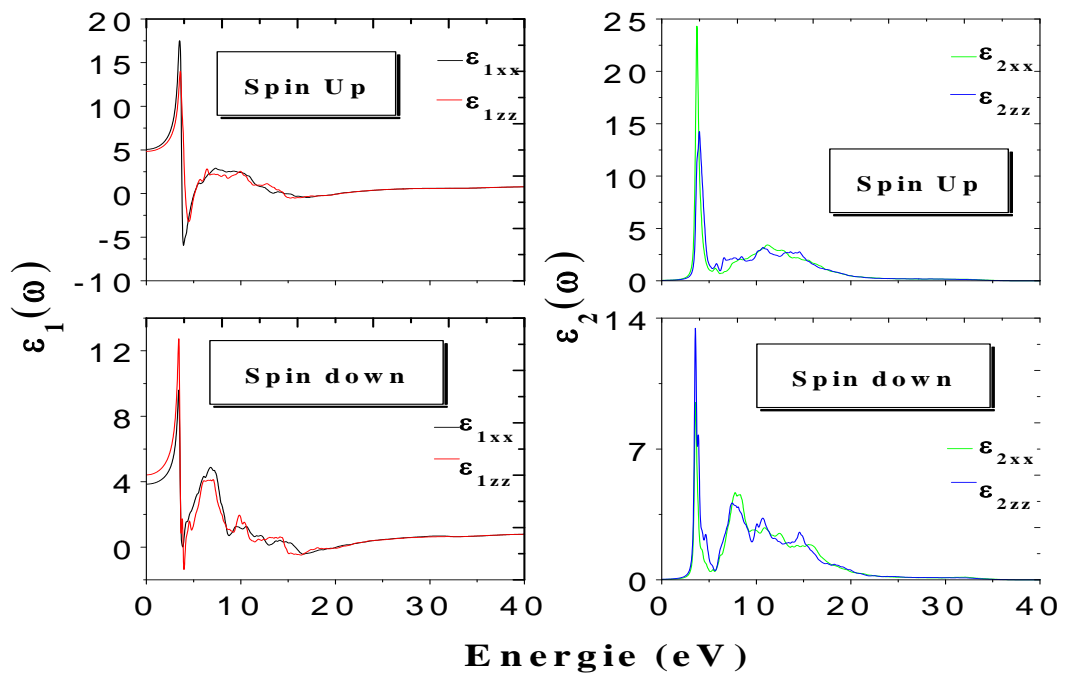


FIGURE V.39: Fonction Diélectrique complexe du GaFeMnN.

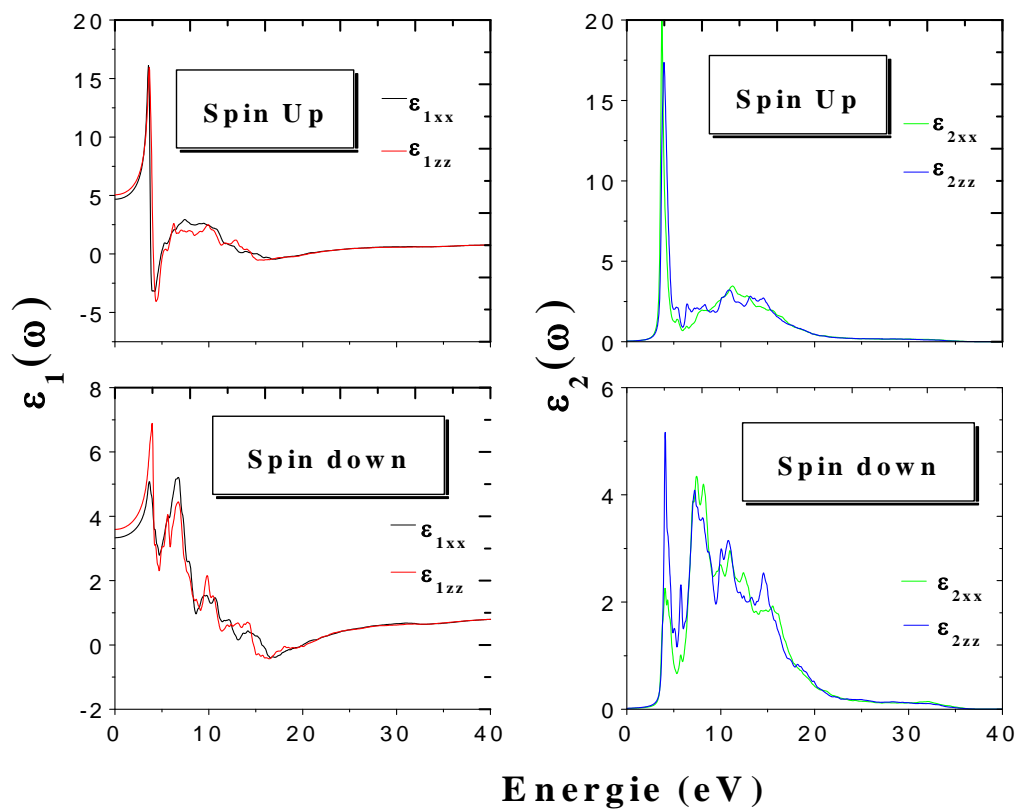


FIGURE V.40: Fonction Diélectrique complexe du GaCoMnN.

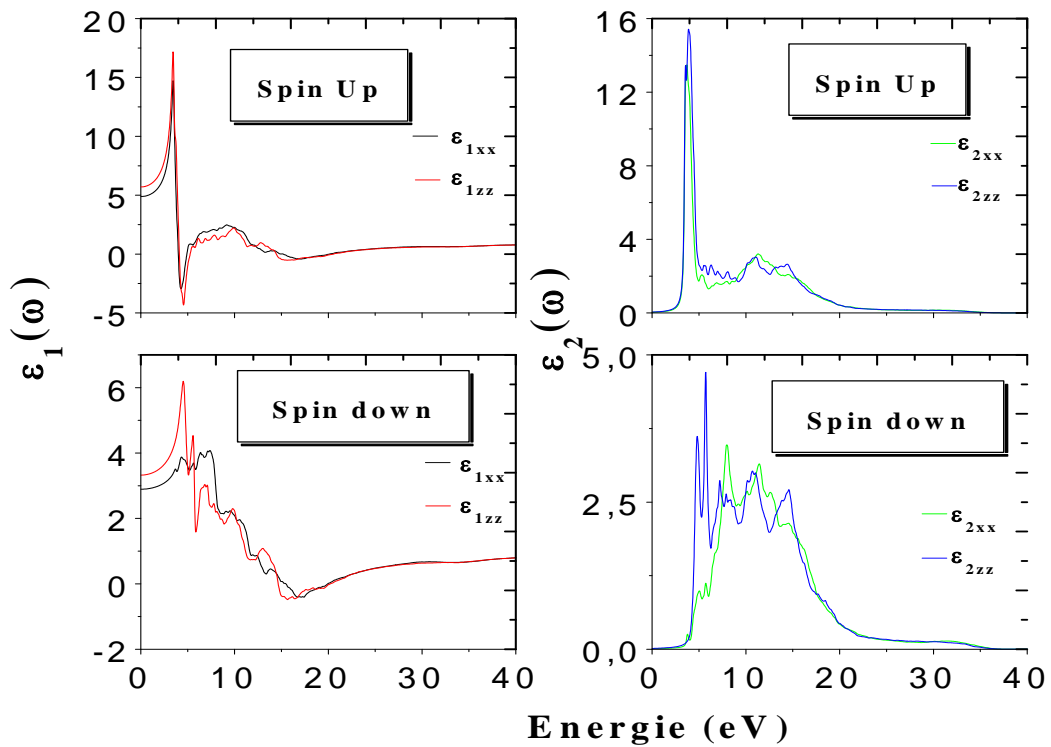


FIGURE V.41: Fonction Diélectrique complexe du GaCuMnN.

Discussion :

On observe que les spectres optiques montrent une forte anisotropie qui dépend essentiellement de la direction du spin. L'anisotropie est beaucoup plus prononcée pour les spins minoritaires pour tous les composés quaternaires.

Si on veut établir une comparaison entre les composés ternaires étudiés précédemment et les composés quaternaires, on peut observer, pour le composé quaternaire GaFeMnN à titre d'exemple, un pic important dans la région des basses énergies, contrairement au composé GaFeN, qui ne présentait aucun pic dans cette région. Ceci peut être interprété par l'addition de la seconde impureté métallique, le magnésium (Mn) qui introduit des charges libres au niveau du gap, permettant ainsi de nouvelles transitions inter-bandes.

Pour le composé GaCoMnN, on remarque clairement un pic important dans les deux sens de polarisation. Ce qui n'était pas le cas du GaCoN qui présentait un seul pic pour la polarisation ordinaire.

Chapitre V : Les Propriétés du Composé Binaire GaN et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

Dans le tableau V.7 nous rassemblons les résultats trouvés pour la fonction diélectrique statique et l'anisotropie statique pour les composés quaternaires étudiés.

Composé	$\epsilon_1^\perp(0)_{up}$	$\epsilon_1^\perp(0)_{dn}$	$\epsilon_1^\parallel(0)_{up}$	$\epsilon_1^\parallel(0)_{dn}$	$\Delta\epsilon(0)_{up}$	$\Delta\epsilon(0)_{dn}$
GaFeMnN	5.06	3.85	4.83	4.41	-0.23	0.56
GaCoMnN	4.68	3.33	5.06	3.59	0.38	0.26
GaCuMnN	4.88	2.89	5.70	3.32	0.82	0.43

TABLEAU V.7 : Fonction Diélectrique Statique et Anisotropie Statique.

V. 7. 3. 2. Coefficient d'Absorption

Les variations des coefficients d'absorption en fonction de l'énergie des composés quaternaires GaFeMnN, GaCoMnN et GaCuMnN sont schématisées respectivement dans les figures ci-dessous.

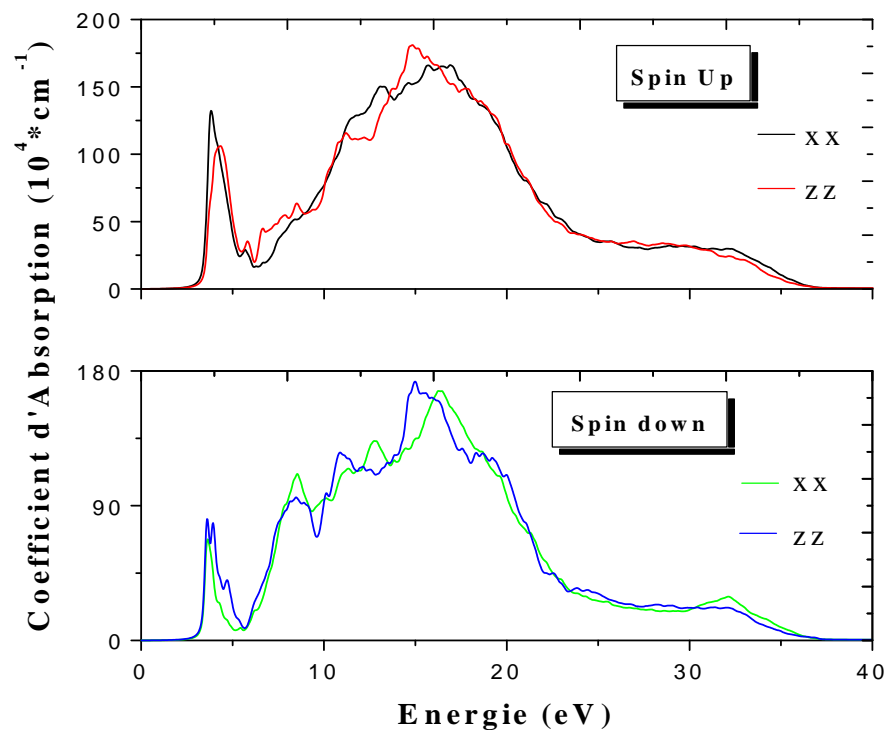


FIGURE V.42: Coefficient d'Absorption du composé quaternaire GaFeMnN.

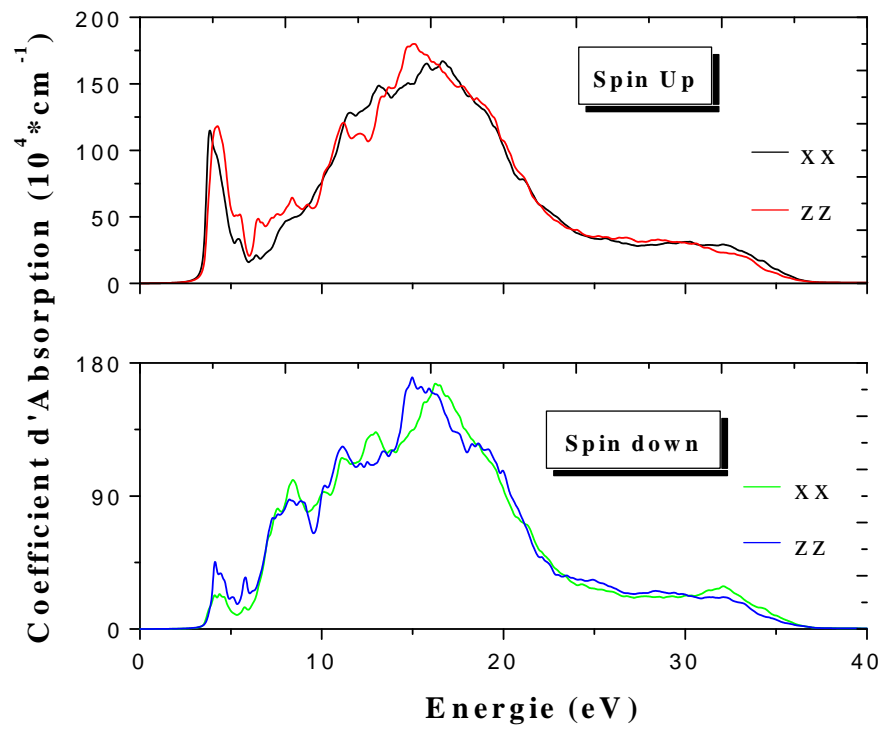


FIGURE V.43: Coefficient d'Absorption du composé quaternaire GaCoMnN.

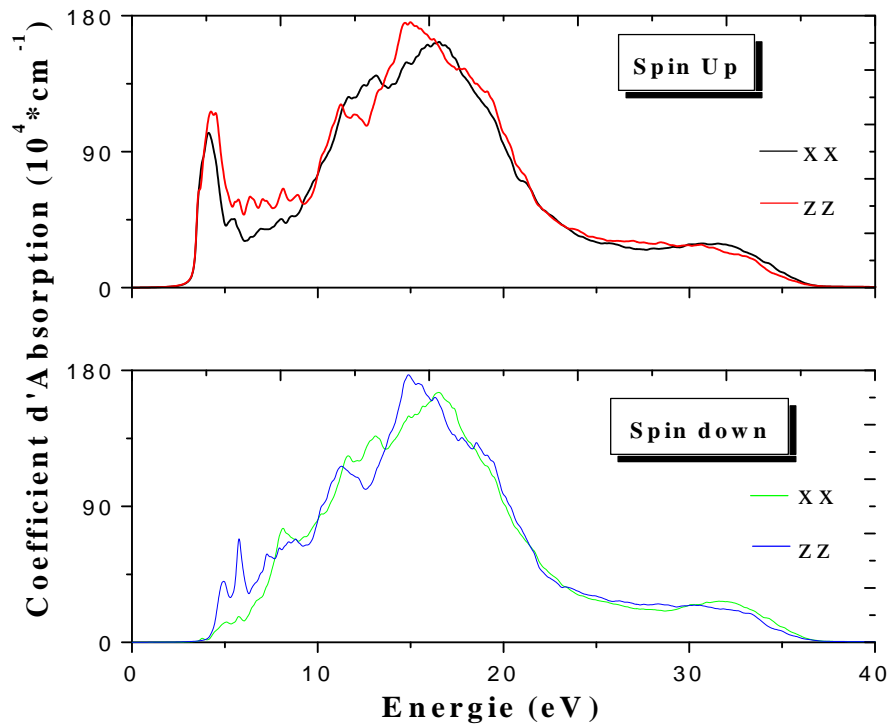


FIGURE V.44: Coefficient d'Absorption du composé quaternaire GaCuMnN.

Chapitre V : Les Propriétés du Composé Binaire GaN et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

Discussion :

A partir des spectres, on constate que l'absorption pour ces composés est différente, selon la direction de la lumière d'une part et selon l'orientation du spin d'autre part. On remarque encore que l'anisotropie est très apparente pour les trois composés.

Comme pour la fonction diélectrique, on peut noter la présence d'un pic important dans la zone des basses fréquences, pour les deux sens de polarisation de la lumière et ce, pour tous les composés quaternaires étudiés.

Ce pic est important dans les deux sens du spin pour le GaFeMnN, il l'est aussi mais selon le sens haut des spins pour les composés GaCoMnN et GaCuMnN. Cela s'explique par l'introduction d'un deuxième type d'impureté magnétique, ainsi on a des transitions inter-bandes, entre les états 3d des deux impuretés et l'état 2p de l'azote. Ce phénomène suppose une application de ces composés comme un capteur à deux fréquences différentes dans cette zone.

L'absorption atteint sa valeur maximale à :

$181 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$	pour	GaFeMnN,
$178 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$	pour	GaCoMnN,
$177 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$	pour	GaCuMnN.

V. 7. 3. 3. Indice de Réfraction

Sur les figures V.45, V.469 et V.47, nous schématisons les variations des différents indices de réfraction obtenus pour les composés quaternaires GaFeMnN, GaCoMnN et GaCuMnN.

Les spectres font apparaître un comportement anisotrope qui dépend essentiellement du sens du spin. On peut constater à partir des graphes, que pour tous les composés, l'anisotropie est importante dans les deux sens du spin. Le pic existant dans les basses fréquences dans toutes les propriétés optiques vues précédemment, est toujours visible dans la réfraction.

Les valeurs maximales de l'indice de réfraction sont atteintes pour les énergies sont de 3.60 eV, 3.63 eV et 3.46 pour GaFeMnN, GaCoMnN et GaCuMnN respectivement.

Les valeurs statiques de l'indice de réfraction et de la biréfringence, sont reportées dans le tableau V.8.

Composé	$n^{\perp}(0)_{up}$	$n^{\perp}(0)_{dn}$	$n^{\parallel}(0)_{up}$	$n^{\parallel}(0)_{dn}$	$\Delta n(0)$	
					up	dn
GaFeMnN	2.25	1.96	2.19	2.10	-0.06	0.14
GaCoMnN	2.16	1.82	2.24	1.89	0.08	0.07
GaCuMnN	2.21	1.70	2.38	1.82	0.17	0.12

TABLEAU V.8 : les valeurs des indices de réfraction $n(0)$ et de la biréfringence $\Delta n(0)$.
 $(\Delta n(0) = n^{\parallel}(0) - n^{\perp}(0))$.

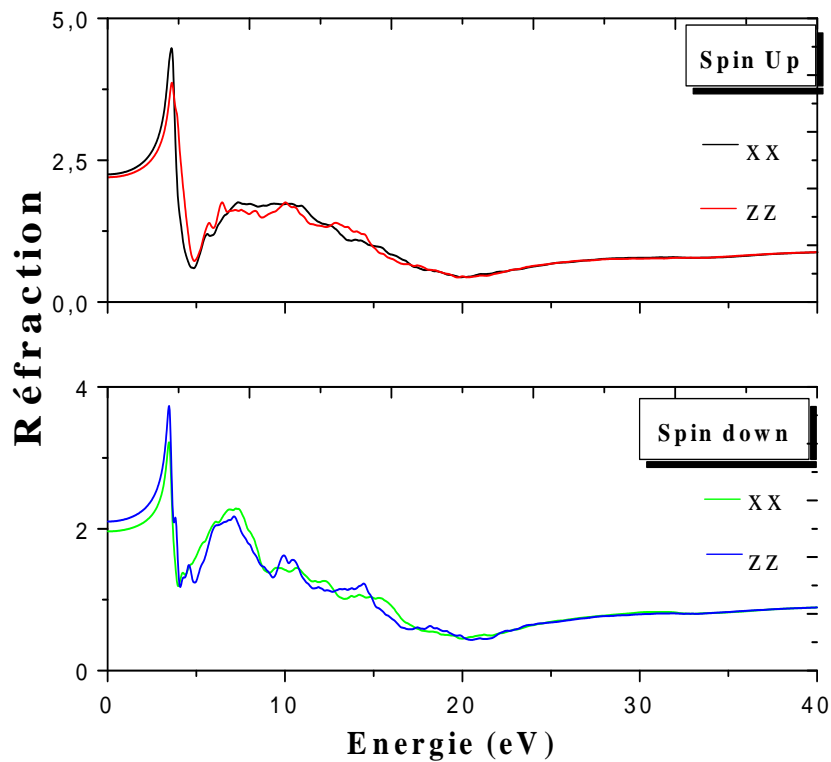


FIGURE V.45: Indice de Réfraction du composé quaternaire GaFeMnN.

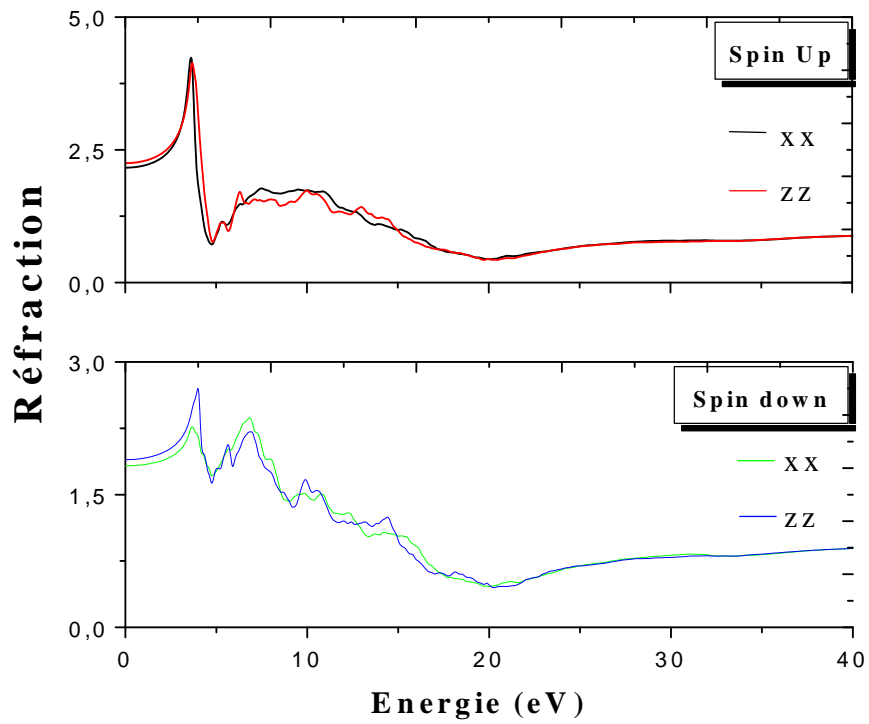


FIGURE V.46: Indice de Réfraction du composé quaternaire GaCoMnN.

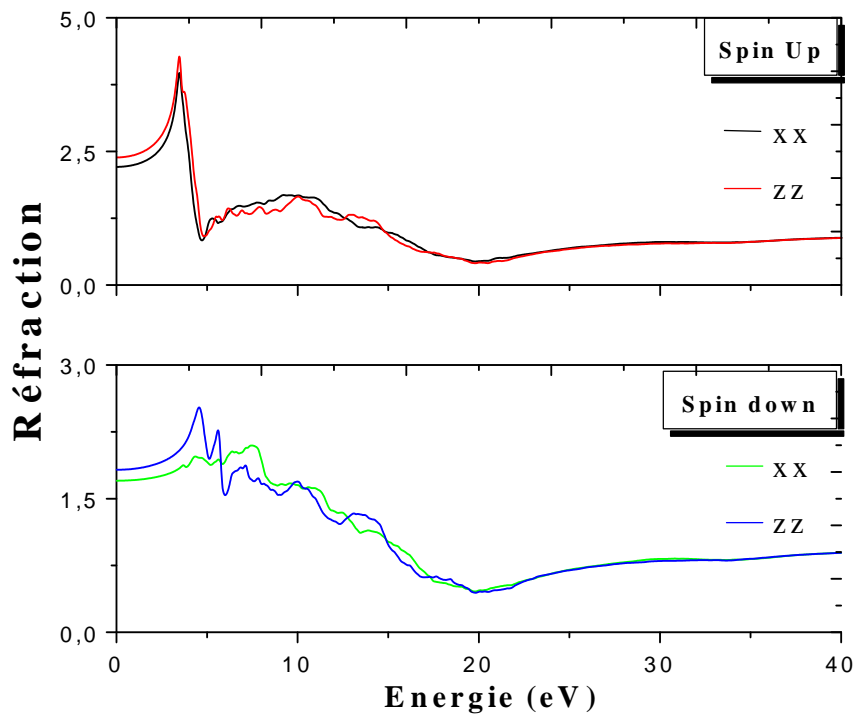


FIGURE V.47: Indice de Réfraction du composé quaternaire GaCuMnN.

V. 8. Propriétés Magnétiques

Pareillement aux composés ternaires, nous avons calculé les différents moments magnétiques de chaque super-cellule des trois matériaux quaternaires étudiés dans cette section. On constate une augmentation du moment magnétique total, sauf pour le cas du composé GaCuMnN, où la valeur du moment magnétique total a diminué, et cela est dû probablement à la nature du cuivre qui est un métal diamagnétique et son interaction avec le manganèse qui est paramagnétique qui a entraîné cette diminution. Le tableau V.9 regroupe les différents résultats trouvés pour ces matériaux.

Composé	μ_{total}	$\mu_{interstitiel}$	μ_{Mn}	μ_{MT}	M_{Ga}	M_N
GaFeMnN	7.3	0.96	2.82	2.96	0.017-0.029	0.034-0.115
GaCoMnN	6	0.77	2.88	1.88	0.02	0.016-0.109
GaCuMnN	2	0.24	2.49	-0.36	0.009	-0.09-0.0026

TABLEAU V.9 : Les valeurs calculées des moments magnétiques en magnéton de Bohr (μ_B), des composés quaternaires avec μ_{MT} désignant le moment magnétique du métal de transition.

V-9 Conclusion

Au cours de ce chapitre, les propriétés du GaN ont été énoncées, idem pour les composés dérivés par dopage d'un et de deux métaux pour en faire des composés ternaires et quaternaires. Nous avons mis en avant les différentes caractéristiques, tant structurales, électriques, magnétiques et optiques pour l'ensemble des composés.

Le nitrure de gallium, de nature différente avec le sulfure de zinc (de type II-VI, alors que le GaN est un semi-conducteur de type III-V), possède certaines similitudes comme, dans d'autre cas, d'importantes différences avec le ZnS. Ceci montre l'intérêt de notre travail avec un autre composé, qui nous confirme bien que, chaque élément possède ses propres caractéristiques et que, chaque application nécessite un matériau spécifique.

L'éventail des propriétés autour du GaN étant défini, nous avons pu présenter succinctement les modifications des propriétés par l'introduction d'impuretés métalliques. L'état ferromagnétique des composés ternaires, le comportement anisotropique ainsi que

Chapitre V : Les Propriétés du Composé Binaire GaN et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

« l'absorption des charges libres » sont confirmés, ce qui laisse présager de nombreuses applications en spintronique, dans le domaine des dispositifs émetteurs de lumière et des capteurs en optoélectronique. Enfin, l'observation d'une énergie de cohésion négative pour tous les composés, indique l'existence réelle de ces composés.

On retiendra également, comme pour le ZnS, que les résultats trouvés sont en bon accord avec les valeurs expérimentales (sauf pour les valeurs des paramètres du réseau et la largeur du gap qui sont légèrement sous-estimées) et avec d'autres calculs théoriques.

L'étude du composé ternaire GaMnN après introduction d'un quatrième élément, montre un changement clair du composé, il passe d'un caractère isolant à celui métallique, ce qui permet à ces éléments quaternaires d'être de bons candidats pour la spintronique.

Références bibliographiques

- [1] P. Wang et al. Solid-State Electronics. **54**, 283 (2010).
- [2] Y. Lei et al. Solid-State Electronics. **82**, 63 (2013).
- [3] Z. Guo et al. Sensors and Actuators B. Chemical. **176**, 241 (2013).
- [5] M. J. Shin et al. Materials Letters. **91**, 191 (2013).
- [6] K. M. A. Saron et al. Journal of Luminescence. **134**, 266 (2013).
- [7] W. W. Wang et al. Materials Science in Semiconductor Processing. **16**, 58 (2013).
- [8] J. Hwang et al. Journal of Crystal Growth. **370**, 109 (2013).
- [9] Z. C. Feng et al. Thin Solid Films. **529**, 269 (2013).
- [10] S. Narita et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. **717**, 1 (2013).
- [11] T. P. Chow. Microelectronic Engineering. **83**, 112 (2006).
- [12] S. Cheng et al. International Journal of Thermal Sciences. **66**, 63 (2013).
- [13] R. P. Tompkins et al. Solid-State Electronics. **79**, 238 (2013).
- [14] M. W. Ha et al. Solid-State Electronics. **81**, 1 (2013).
- [15] K. H. Lee et al. Microelectronic Engineering. **104**, 105 (2013).
- [16] S. Zhou et al. Optics & Laser Technology. **47**, 127 (2013).
- [17] J. Moon et al. proceedings MRS fall meeting. **E6-1**, 119 (2004).
- [18] J.M. Wheeler et al. International Journal of Plasticity. **40**, 140 (2013).
- [19] M. Zhao et al. Materials Science and Engineering: B. **178**, 465 (2013).
- [20] S. K. Bose. Solid State Communications. **159**, 1021 (2013).
- [21] D. Won et al. Journal of Crystal Growth. **377**, 51 (2013).
- [22] K. M. A. Saron et al. Materials Chemistry and Physics. **139**, 459 (2013).
- [23] P. Herfurth et al. Electron Device Letters. IEEE. **34**, 496 (2013).
- [24] K. Son et al. Nanoscience and Nanotechnology Letters. **2**, 89 (2010).
- [25] W. G. Scheibenzuber et al. J. Appl. Phys. **109**, 093106 (2011).
- [26] S. Nakamura et al. Appl. Phys. Lett. **64**, 1687 (1994).
- [27] H. Ohno. Science. **281**, 951 (1998).
- [28] T. Dietl et al. Science. **287**, 1019 (2000).
- [29] R. Vidyasagar et al. Materials Research Bulletin. **47**, 4467 (2012).
- [30] V. Sharma et al. journal of Magnetism and Magnetic Materials. **324**, 786 (2012).
- [31] K. Biswas et al. Appl. Phys. Lett. **89**, 132503 (2006)
- [32] H. K. Seong et al. J Nanosci Nanotechnol. **9**, 6772 (2009)..

Chapitre V : Les Propriétés du Composé Binaire GaN et de ses Composés Ternaires et Quaternaires

- [33] G. Q. Huang et al. Journal Of Applied Physics. **111**, 043907 (2012).
- [34] C. X. Gao et al. Journal of the Korean Physical Society. **54**, 633 (2009).
- [35] Z. Sofe et al. International Journal of Nanotechnology. **9**, 8 (2012).
- [36] X. W. Zhang et al. Journal Of Applied Physics. **109**, 074313 (2011).
- [37] Y. Wei et al. Solid State Communications. **148**, 234 (2008).
- [38] E. A. Choi et al. Physica B: Condensed Matter. **401–402**, 319 (2007).
- [39] G. X. Chen et al. Solid State Communications. **151**, 139 (2011).
- [40] M. Zając et al. Journal of Alloys and Compounds. **456**, 324 (2008).
- [41] S. Gupta et al. Journal of Crystal Growth. **310**, 5032 (2008).
- [42] S. C. Lee et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. **310**, e732 (2007).
- [43] F. Mei et al. Journal of Crystal Growth. **353**, 162 (2012).
- [44] A. G. García et al. Computational Materials Science. **55**, 171 (2012).
- [45] M. Souissi et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. **324**, 2739 (2012).
- [46] K. G. Stamplecoskie et al. Nano Lett. **8**, 2674 (2008).
- [47] C. G. Liang and J. Zhang. Chin. J. Semicond. **20**, 89 (1999).
- [48] H. Schulz and K.H. Thiemann. Solid State Commun. **23** (1977) 815.
- [49] A. Polian et al. J. Appl. Phys. **79**, 3343 (1996).
- [50] C. Deger et al. Appl. Phys. Lett. **72**, 2400 (1998).
- [51] A. Mahmood et al. Superficies y Vacío. **9**, 259 (1999).
- [52] G. Q. Huang et al. Journal Of Applied Physics. **111**, 043907 (2012)
- [53] G. Yao et al. Chemical Physics Letters. **529**, 35 (2012).
- [54] M. Levinshtein and S. Rumyantsev. « Properties of Advanced Semiconductor Materials ». Wiley Interscience (2001).
- [55] G. Yao et al. Optical Materials. **34**, 1593 (2012).
- [56] R.W. Godby et al. Phys. Rev. B. **37**, 10156 (1988).

Conclusion Générale

C'est par la richesse de leur comportement vis-à-vis des sollicitations auxquelles ils sont soumis, que les semi-conducteurs sont les matériaux clé des techniques actuelles. Sous l'effet de champs électriques ou magnétiques ou d'ondes lumineuses, les semi-conducteurs produisent une réaction symptomatique précise qui en fait des éléments de premier choix (outils de communication, robotique, par exemple). Parmi ceux-ci, nous nous sommes penchés, plus précisément, sur de nouvelles structures composées de semi-conducteurs. Cette thèse a permis l'étude de la structure électronique et des propriétés optiques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) de type II-VI et III-V.

L'étude de ces matériaux constitue un thème de recherche à la fois bien défini et très vaste. Un de nos objectifs est de traiter en profondeur ces principaux matériaux, leurs propriétés physiques, électroniques, magnétiques ainsi que leurs applications en optoélectronique. La multiplicité des paramètres qui peuvent intervenir ainsi que la diversité des combinaisons offrent de larges perspectives de développement.

La présentation de la spintronique au chapitre 2 souligne les principaux enjeux physiques à surmonter pour manipuler les spins électroniques dans des applications innovantes à base de semi-conducteurs. Dans cette partie, nous avons introduit brièvement quelques concepts de base utilisés dans la suite de notre travail et, de montrer les perspectives d'ouverture de cette nouvelle voie de l'électronique. Tout en soulignant la grosse tâche à mettre en œuvre par les chercheurs pour arriver à l'intégrer dans l'électronique traditionnelle.

Après un bref historique, on a exposé la réalisation, par l'injection de courant spin-polarisé dans les semi-conducteurs, de ces nouveaux composants les DMS, aussi proches que possible des semi-conducteurs usuels et présentant des propriétés magnétiques très couplées aux propriétés électroniques. Des paramètres fondamentaux sur les interactions magnétiques et les propriétés optiques des matériaux, ainsi qu'un certain nombre d'équations utiles sont dégagés. Les diverses méthodes de résolution approchée (Born et Oppenheimer, approximation des électrons libres Hartree-Fock) de l'équation de Schrödinger électronique et de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide sont rappelées.

Les méthodes *ab initio* basées sur la Théorie de la Fonctionnelle Densité sont décrites au chapitre 3. Par ailleurs, cette partie du travail donne un aperçu des diverses implémentations utilisées. Nous exposons la *LDA*, la *LSDA* (approximation de la densité

locale polarisée en spin) qui utilise le potentiel d'échange-corrélation du gaz d'électrons homogène pour décrire l'énergie du système étudié, puis enfin la *GGA*. Cette fonctionnelle est insuffisante pour décrire l'état fondamental des composés à électrons fortement corrélés tels que les DMS dopés par des métaux de transition. Pour décrire l'état fondamental de ces composés, on a inclut donc la présentation des concepts théoriques relatifs aux approches connues sous le nom d'analyse topologique (Ondes planes APW, ondes planes augmentées LAPW et orbitales «*muffin-tin*» FP-LAPW).

La dernière partie du chapitre porte sur la description du code de calcul Wien2k, La précision des calculs réalisés avec ce logiciel permet une attribution non ambiguë pour décrire les fonctions d'onde de Kohn et Sham et des approches d'analyse topologique. Ce programme Wien2k repose sur un traitement des charges et constitue un code complet pour le calcul des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des solides, il nous a permis de ressortir les résultats donnés pour les composés binaires ZnS et GaN et les éléments ternaires et quaternaires dérivés, respectivement en chapitre quatre et cinq.

A partir des méthodes et approximation exposées en chapitre trois, nous avons présenté les principales propriétés du ZnS, des matériaux ternaires et quaternaires dérivés par dopage d'impuretés simples et doubles. L'étude de ces composés en chapitre quatre a donné des résultats forts intéressants. On a commencé par mettre l'accent sur les nombreuses applications potentielles du ZnS, puis par dopage avec des métaux de transition (*DMS*), nous avons montré que ce type de dispositifs, pourraient améliorer les performances du semi conducteur binaire pour des applications en spintronique et en optoélectronique.

Nos simulations sur l'étude des propriétés structurales dévoilent des résultats en bon accord entre les mesures expérimentales et les calculs théoriques cités en littérature. Le plus intéressant était de trouver des valeurs négatives pour l'énergie de cohésion, ce qui signifie que le composé peut être réalisable. L'examen des structures de bandes d'énergie calculées relève que le ZnS est un semi conducteur à bande interdite directe, même si une légère différence théorie-expérience est notée sur la valeur calculée du gap.

Le type de covalence partiellement ionique a été observé sur l'élément binaire ZnS et les composés ternaires dérivés. Pour ces derniers, nous avons calculé leurs structures de bandes pour les deux états de spin *up* et *down*, avec l'apparition de nouveaux états autour du niveau de Fermi, un caractère métallique a été noté (à l'exception du ZnMnS).

En ce qui concerne les propriétés optiques, notamment pour le coefficient d'absorption, on a constaté pareillement aux propriétés électroniques, qu'il existe une influence considérable selon la direction du spin. On constate également l'apparition d'un pic

important dans la région des basses énergies pour l'ensemble des composés ternaires (sauf pour le ZnMnS), ce pic n'apparaît pas dans le composé binaire ZnS : ce qui augure à une application de ces composés comme des capteurs en optoélectronique.

L'étude de l'indice de réfraction et de la biréfringence montre la possibilité de trouver des applications dans la fabrication de composants optiques, pouvant contrôler l'état de polarisation de la lumière.

La singularité constatée du composé ternaire ZnMnS à rester intrinsèque nous pousse, pour une exploitation en optoélectronique, à introduire un co-dopant métallique, le nouveau composé quaternaire issu est de nouveau observé : si les propriétés élastiques ont peu varié, par contre sur les propriétés électroniques, un changement radical est remarqué. D'isolant, l'élément co dopé du ZnMnS, particulièrement par dopage en Cu et Co, les deux éléments quaternaires (ZnCoMnS et ZnCuMnS) prennent un caractère métallique.

Le chapitre cinq reprend, pareillement au ZnS, une étude complète du composé binaire GaN et de ses dérivées ternaires et quaternaires. Les avancées obtenues grâce au développement de la filière GaN permettent d'envisager ce composé comme matière première pour d'autres familles de composants, particulièrement les composants électroniques fonctionnant à haute puissance. Le GaN a permis également le développement d'un marché de composés optoélectroniques : DELs, diodes Laser et photodiodes ou les diodes Schottky.

La procédure des calculs reste identique à celle utilisée pour l'étude du ZnS. Par des méthodes numériques, calculs de premiers principes basés sur la DFT, l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), implémentés dans le code Wien2k. Nous avons simulé l'évolution du matériau et effectué des calculs sur le potentiel d'échange et de corrélation.

Un premier résultat principal remarqué est la valeur négative de l'énergie de cohésion pour tous les composés, ce qui augure à l'existence réelle de ces matériaux. Par contre, la valeur du gap du GaN reste bien inférieure à la valeur expérimentale, mais reste en bon accord avec d'autres calculs théoriques. Les valeurs des paramètres du réseau, différemment du module de compressibilité, sont également sous-estimées (très légèrement) par rapport aux valeurs expérimentales.

L'état ferromagnétique des composés ternaires est confirmé par l'existence d'une forte hybridation entre les états (d) de l'impureté magnétique et les états (p) de l'anion N. Cette observation laisse présager de nombreuses applications en spintronique.

L'étude comparative des composés ternaires des deux types de semi-conducteurs (ZnS et GaN) relève que chaque matériau a ses propriétés propres. En effet, nous avons vu que,

contrairement au composé ternaire ZnFeS, présentait un pic important dans la région des basses énergies, le GaFeN et le ZnMnS ne comportait pas cette particularité dans cette région. Le nitrure de gallium dopé au Mn (GaMnN) lui, possède cet important pic.

Dans presque toute la gamme d'énergie étudiée, les spectres font apparaître un comportement anisotrope qui dépend essentiellement de l'orientation du spin. Ce comportement est beaucoup plus accentué pour les composés GaVN, GaMnN et GaCoN. Ce qui permet l'application de ces composés comme des capteurs en optoélectronique.

De même que pour le ZnMnS, le composé ternaire GaMnN montre un caractère intrinsèque, son niveau de Fermi passe toujours dans le gap, malgré l'introduction des états (d) de l'impureté métallique Mn qui sont situés au dessous et au dessus du niveau de Fermi.

Sa modification par un co dopage afin de changer ses propriétés électroniques, pour une éventuelle exploitation en spintronique, s'est avérée utile. Ce composé qui était isolant pour les deux sens de spins a pris un caractère métallique.

Pour les composés quaternaires, à partir des densités d'états partielles, on a montré une forte hybridation entre les états 3d des deux impuretés et l'état p de l'anion. Cette hybridation atteste de leurs caractères ferromagnétiques.

Les spectres optiques attestent d'une forte anisotropie qui dépend essentiellement de la direction du spin. De là, on constate que l'absorption, pour ces composés, est différente selon la direction de la lumière d'une part et, selon l'orientation du spin d'autre part. Ce phénomène suppose une application de ces composés comme un capteur à deux fréquences différentes dans cette zone.

Nous pensons que, par cette multitude de résultats, ce mémoire apporte un ensemble d'aboutissements originaux. Les objectifs visés au début de ce travail ont été atteints et, même largement dépassés. Toutefois, certains résultats obtenus doivent être approfondis au moyen d'expériences à développer au niveau du laboratoire. Un effort particulier devra être porté sur cet aspect, qui constitue un domaine de recherche très ouvert. Notons enfin, que les travaux présentés dans ce manuscrit ont donné lieu à six publications internationales [1-6].

Références bibliographiques

- [1] A. Abbad, W. Benstaali, H.A. Bentounes, S. Bentata, A. Belaidi, “First-principles calculations of magnetic, electronic and optical properties of binary GaN and ternary CrGaN, CuGaN”. *Computational Material Sciences* 70 (2013) 19-23.
- [2] A. Abbad, S. Bentata, H.A. Bentounes, W. Benstaali, B.Bouadjemi, “Study of electronic and magnetic properties of binary zinc sulfide and ternary manganese -and iron- substituted alloy”. *Material Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 576-581.
- [3] W. Benstaali, S. Bentata, A. Abbad, A. Belaidi, “Ab-initio study of magnetic, electronic and optical properties of ZnSe doped-transition metals”. *Material Science in Semiconductor Processing*. 16 (2013) 231-237
- [4] W. Benstaali, S. Bentata, H.A. Bentounes, A. Abbad, B. Bouadjemi, “Influence of Ni-Ni Separation on the optoelectronic and magnetic properties of Ni-doped cadmium sulphide”. *Material Science in Semiconductor Processing* 17 (2014) 53-58.
- [5] A.Abbad, H.A.Bentounes, W.Benstaali, A.Belaidi, “First-principles study on electronic and magnetic properties of N mono-doped and (N, Co) co-doped ZnO”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 326 (2013) 28-30.
- [6] B. Bouadjemi, S. Bentata, A. Abbad, W. Benstaali, B.Bouhafs, “Half-metallic ferromagnetism in PrMnO₃ perovskite from first principles calculations”. *Solid State Communication* 168 (2013) 6-10.



COMMUNICATIONS

1- W.Benstaali, S. Bentata, A. Abbad

« Magnetic Properties of ZnS Doped Mn: ab initio study ». ICCMMP 2012, May 13-14/2012, Amsterdam. Netherland.

2- A. Abbad, H.A.Bentounes, W.Benstaali, A. Belaidi

« Theoretical investigation on electronic and magnetic properties of (Co, N) codoped ZnO ». JSDOCFST-14 May 2012. Mostaganem. Algeria.

3- W.Benstaali, S. Bentata, A. Abbad

« Electronic, Magnetic and Optical Properties of Co Doped ZnO ». DSL 2012, Istanbul-Turkey, 25-29 June 2012.

4- A. Abbad, H.A.Bentounes, W.Benstaali, A. Belaidi

« Electronic and Optical Properties of Co doped GaN ». ICMSE 2013, Dubai 30-31 January 2013

5- H.A. Bentounes, A. Abbad, W.Benstaali

« Magnetic and Electronic Properties of ZnO Doped TM (TM = Fe, Mn) ». ICMSE 2013, Dubai 30-31 January 2013

6- W.Benstaali, S. Bentata, A.Abbad, B.Bouadjemi

« Electronic and Magnetic Study of Fe doped ZnS ». ICIET\2013, Kuala-Lumpur, Malaysia, 14-15 February 2013.

7- A.Abbad, W.Benstaali, H.A. Bentounes, S. Bentata

« First Principles Prediction of Half Metallic and Ferromagnetism in Ternary ZnFeS ». DSL 2013, Madrid, Spain, 24-27 June 2013.

8- W.Benstaali, S.Bentata, A.Abbad, H.A.Bentounes, and B.Bouadjemi

« Optoelectronic Properties of Ni doped Cadmium Sulfide ». ICMSE 2014, Dubai, January 30-31.2014.

9- S.Bentata, W.Benstaali, A.Abbad, H.A.Bentounes, and B.Bouadjemi

« Investigation On electronic and magnetic Properties Of Transition Metals doped Zinc Selenide ». ICMSE 2014, Dubai, January 30-31.2014.

10- B.Bouadjemi, S.Bentata, W.Benstaali and A.Abbad

« Evidence Of Half-metallicity in Cubic PrMnO_3 perovskite». ICMSE 2014, Dubai, January 30-31.2014.

11- B.Bouadjemi, S.Bentata, T.Lantri, W.Benstaali, A.Zitouni and A.Abbad

« Half-metallic ferromagnetism in cubic PrMnO_3 Perovskite ». E-MRS 2014 Spring Meeting, Lille, France, May 26th-30st

12- B.Bouadjemi, S.Bentata, T.Lantri, A.Abbad, S.Benotmane and B.Bouhafis

« Optoelectronic properties of Orthorhombic NdMnO_3 perovskite via modified Becke – Johnson potential». E-MRS 2014 Spring Meeting, Lille, France, May 26th-30st

13- A.Abbad, H.A.Bentounes, W.Benstaali

« Dielectric Function and Absorption Phenomena in GaCuMnN Quaternary Compound ». ICNN 2014, Toronto, CANADA, June 16-17.2014.

14- W.Benstaali, S.Bentata, A.Abbad, and B.Bouadjemi

« Electronic and Magnetic Properties of Transition metal doped CdS by first principle calculations ». ICP 2014, Toronto, CANADA, June 16-17.2014.

PUBLICATIONS

- 1) A.Abbad, H.A.Bentounes, W.Benstaali, A.Belaidi, “First-principles study on electronic and magnetic properties of N mono-doped and (N, Co) co-doped ZnO”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 326 (2013) 28-30
- 2) W. Benstaali, S. Bentata, A. Abbad, A. Belaidi, “Ab-initio study of magnetic, electronic and optical properties of ZnSe doped-transition metals”. *Material Science in Semiconductor Processing*. 16 (2013) 231-237
- 3) A. Abbad, W. Benstaali, H.A. Bentounes, S. Bentata, A. Belaidi, “First-principles calculations of magnetic, electronic and optical properties of binary GaN and ternary CrGaN, CuGaN”. *Computational Material Sciences* 70 (2013) 19-23.
- 4) A. Abbad, S. Bentata, H.A. Bentounes, W. Benstaali, B.Bouadjemi, “Study of electronic and magnetic properties of binary zinc sulfide and ternary manganese - and iron- substituted alloy”. *Material Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 576-581.
- 5) B. Bouadjemi, S. Bentata, A. Abbad, W. Benstaali, B.Bouhafs, “Half-metallic ferromagnetism in PrMnO₃ perovskite from first principles calculations”. *Solid State Communication* 168 (2013) 6-10.
- 6) W. Benstaali, S. Bentata, H.A. Bentounes, A. Abbad, B. Bouadjemi, “Influence of Ni-Ni Separation on the optoelectronic and magnetic properties of Ni-doped cadmium sulphide”. *Material Science in Semiconductor Processing* 17 (2014) 53-58.