

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA
BADJI MOKHTAR – ANNABAUNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة

Année / 2023

Faculté des Sciences
Département de Physique

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat

THÈSE

Étude de différentes propriétés (structurales, électroniques, optiques, thermodynamiques et magnétiques) des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

Option :

Études des Surfaces et Interfaces de la Matière Condensée

Par :

AKROUD Karima

Directeur de thèse Prof. KADRI Med Tahar Univ. Badji Mokhtar – Annaba

Co-Directeur de thèse Prof. BELKHIR Hafid Univ. Badji Mokhtar – Annaba

Devant le jury

Présidente : TRIKI Houria Prof. Univ. Badji Mokhtar – Annaba

Examineurs : ALIOUA Kamel Prof. Univ. Souk-ahras

YANDJAH Louardi MCA Univ. Souk-ahras

Membre invité : ZANAT Kamel Prof. Univ 8 Mai 1945 Guelma

À

Mes chers parents, le symbole de tendresse, de courage et d'affection

Mon mari Saïd et ma petite fille Assil

Mes frères et mes sœurs sans oublier ses enfants

tous mes amis et mes collègues

toute personne m'a encouragé de près ou de loin

Merci d'être toujours là pour moi.

A. Karima

REMERCIEMENTS

Je suis extrêmement reconnaissant envers le Tout-puissant d'avoir éclairé ma voie et de m'avoir doté du courage, de la volonté et de la patience nécessaires pour achever mes études.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de recherche "LESIMS" (Laboratoire d'Étude des Surfaces et Interfaces de la Matière Solide) de département de physique, sous la direction de Monsieur BELKHIR Hafid, Professeur à l'université de BADJI Mokhtar de Annaba. J'exprime ma gratitude particulière envers lui pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, de ses qualités humaines et de sa disponibilité constante.

Je tiens à remercier chaleureusement Dr. KADRI Mohamed Tahar, mon directeur de thèse, pour la confiance qu'il a placée en moi, ses encouragements et ses nombreux conseils tout au long de ce travail. Je suis reconnaissante pour ses qualités humaines et scientifiques.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur ZANAT Kamel, Professeur à l'université de 08 MAI 1945 de Guelma, de m'avoir enseigné l'utilisation du code VASP. Je le remercie également pour ses conseils enrichissants, son soutien humain et ses encouragements, ainsi que pour avoir accepté de participer en tant que membre invité de cette thèse.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers le directeur du laboratoire LPG de l'université de Guelma, Monsieur le Professeur BADIS Bennecer, pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire et pour m'avoir permis d'utiliser leurs clusters et le code VASP.

Je suis profondément honorée que Madame TRIKI Houria, Professeur à l'université de Annaba, ait accepté de présider le jury de cette thèse.

J'aimerais également adresser mes sincères remerciements à Messieurs ALIOUA Kamel, Professeur à l'université de Souk-ahras, et YANDJAH Louardi, Maître à conférence A à l'université de Souk-ahras, d'avoir accepté d'être les examinateurs de cette thèse.

Enfin, je tiens à exprimer ma sincère gratitude envers tous les membres du laboratoire "LESIMS" de l'université de BADJI Mokhtar de Annaba.

ABSTRACT

This study investigates the structural, electronic, and magnetic properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ ($x = 0.125, 0.25, 0.5$) using first-principles calculations based on density functional theory (DFT) and the DFT+U method, which incorporates on-site repulsion. The influence of the Coulomb U parameter on accurately predicting the stable magnetic order is observed. By employing the DFT+U method, we determine that the ferromagnetic (FM) ordering is the ground state for both concentrations of 12.5 % and 25 %. Without the correction of the on-site repulsion U-term, the semi-local DFT functionals fail to yield accurate results. This failure serves as evidence of the correlated nature of Fe-3d electrons. These findings align well with experimental observations. Furthermore, an increase in the Fe concentration to 50 % results in a transition of the magnetic ground state from FM to an antiferromagnetic (AF) phase. To calculate the unfolded band structure of the $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ supercell with $x = 0.125$ in both FM and AF phases, we utilized the Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) method. Notably, the location of Fe-3d states in the calculation of the unfolded band structure agrees closely with recent resonance photoemission spectroscopy (RPES) experimental results. Our investigation reveals the significant role of hole carriers at the Fermi level (E_F). Additionally, we discuss the guidelines to predict the stability of ferromagnetism in Fe-doped GaSb FMS.

Keywords :

Diluted magnetic semiconductors (DMSs), Ferromagnetic semiconductors (FMSs), DFT+U, Spintronic, HSE, Magnetic properties.

RÉSUMÉ

Dans cette étude, nous avons examiné les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ ($x = 0.125, 0.25, 0.5$) en utilisant des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la DFT+U. Nous avons observé que le paramètre de Coulomb U joue un rôle crucial dans la prédiction de l'état magnétique stable correct. Grâce à la méthode DFT+U, nous avons déterminé que l'état fondamental magnétique pour les concentrations de 12,5 % et 25 % est de nature ferromagnétique (FM), tandis que la DFT seule a échoué à prédire cet état en l'absence de correction du terme de répulsion sur site U . Cette limitation des fonctionnelles DFT semi-locales reflète la nature corrélée des électrons 3d-Fe, et ce résultat est en accord avec les observations expérimentales. Lorsque la concentration en Fe atteint 50 %, l'état fondamental magnétique passe de FM à antiferromagnétique (AF). Nous avons également utilisé la méthode de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) pour calculer la structure de bande dépliée de la supercellule de $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ pour $x = 0.125$, dans les phases FM et AF. La localisation des états 3d-Fe dans le calcul de la structure de bande dépliée a montré une bonne concordance avec les résultats expérimentaux récents de spectroscopie de photoémission par résonance (RPES). Nous avons constaté que les porteurs de trous jouent un rôle crucial au niveau de Fermi E_F . Enfin, nous avons discuté des règles empiriques permettant de prédire la stabilité du ferromagnétisme dans les composés $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ dopés au fer.

Mots clés :

Semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs), Semi-conducteurs ferromagnétiques (FMSs), DFT+U, Spintronique, HSE, Propriétés magnétiques.

في هذا العمل تم فحص الخصائص التركيبية والإلكترونية والمغناطيسية لـ $Ga_{1-x}Fe_xSb$ من أجل $(x=0.125, 0.25, 0.5)$ ، باستخدام حسابات المبادئ الأولى على أساس نظرية دالة الكثافة (DFT) و $DFT + U$. وجدنا أن معامل كولوم U يلعب دورًا مهمًا في التنبؤ بالترتيب المغناطيسي المستقر الصحيح. باستخدام طريقة $DFT + U$ ، وجد أن ترتيب المغناطيسية الحديدية (FM) هو الحالة الأساسية المغناطيسية لتركيزات 12.5% و 25%، حيث فشل DFT دون تصحيح لمصطلح التناظر في الموقع. هذا الفشل في وظائف DFT شبه المحلية هو بصمة الطبيعة المرتبطة للإلكترونات ثلاثية الأبعاد. هذه النتيجة تتفق جيدًا مع الملاحظات التجريبية. تؤدي زيادة تركيز الحديد إلى 50% إلى تغيير الحالة الأساسية المغناطيسية من طور FM إلى طور المقاومة المغناطيسية (AF). استخدمنا طريقة Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) لحساب بنية النطاق غير المطوية للخلايا الفائقة لـ $Ga_{1-x}Fe_xSb$ لـ $x = 0.125$ ، في كل من مرحلتي FM و AF. أظهر توطين حالات $Fe-3d$ في حساب بنية النطاق المكشوف توافقًا جيدًا مع النتائج التجريبية الحديثة من التحليل الطيفي للانبعاث الضوئي بالرنين (RPES). وجدنا أن حاملات الثقوب لها دور مهم على مستوى فيرمي E_F . تمت مناقشة القواعد الأساسية للتنبؤ باستقرار المغناطيسية الحديدية في أشباه الموصلات المغناطيسية GaSb المشبعة بالحديد.

الكلمات الدالة المفتاحية:

أشباه الموصلات المغناطيسية المخففة، أشباه الموصلات المغناطيسية، $DFT+U$ ، سبينترونيكس، HSE، الخصائص المغناطيسية.

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre 01	1
1 INTRODUCTION GÉNÉRALE	2
Chapitre 02	7
2 THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ	8
2.1 Introduction	8
2.2 L'équation à plusieurs corps	8
2.3 Les approximations de bases	10
2.3.1 Approximation de Bhorn-Oppenheimer	10
2.3.2 Approche de Hartree	10
2.3.3 Approximation de Hartree-Fock	12
2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité	12
2.4.1 Modèle de Tomas-Fermi	13
2.4.2 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn	13
2.4.3 Les équations de Kohn-Sham	14
2.4.4 La résolution des équations de Kohn-Sham	16
2.5 Les effets d'échange et de corrélation électronique	16
2.5.1 Approximation de la densité locale (LDA)	16
2.5.2 Approximation de la densité de spin locale (LSDA)	17
2.5.3 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	18
Chapitre 03	20
3 APPROCHE PSEUDO-POTENTIEL	21
3.1 Introduction	21
3.2 Qu'est-ce qu'un pseudo-potentiel ?	21
3.3 Pseudo-potentiel à norme conservée :	22
3.3.1 La méthode de Troullier-Martins :	23
3.4 Pseudo-potentiel à norme relaxée :	24
3.5 La méthode PAW :	24
3.5.1 Principe de la méthode PAW :	24
3.5.2 L'équation maîtresse de la méthode PAW :	24
3.5.3 Détermination des coefficients de développement en ondes partielles : les fonctions projecteurs :	26
3.5.4 Les états de cœur dans la méthode PAW	27
Chapitre 04	29
4 LA SPINTRONIQUE ET LEURS APPLICATIONS	30
4.1 Introduction	30
4.2 La magnétorésistance géante (GMR) :	31
4.3 La magnétorésistance tunnel (TMR) :	32
4.3.1 Exemples d'applications :	33
4.3.2 Spin FET :	34
4.3.3 Spin LED :	34
4.4 Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs) :	35

4.4.1	Introduction :	35
4.4.2	Les semiconducteurs ferromagnétiques :	35
4.4.3	Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs) :	36
4.4.4	Les interactions magnétiques dans les DMSs :	38
4.4.5	Interactions entre porteurs localisés et délocalisés :	38
4.5	Interactions entre ions magnétiques :	39
4.5.1	L'échange direct :	40
4.5.2	le super-échange :	40
4.5.3	le double échange :	40
4.5.4	les interactions RKKY :	41
4.6	Modèles décrivant l'origine du ferromagnétisme dans les DMS :	42
4.6.1	Modèle de Dielt :	42
4.6.2	Modèle de Zener :	43
4.6.3	Modèle de polarons magnétiques :	43
4.7	État de l'art et motivation de la thèse :	44
4.7.1	Semi-conducteurs magnétiques dilués III-V :	44
4.8	Propriétés du GaSb :	46
4.8.1	Structure cristalline :	46
4.8.2	Propriétés électroniques :	48
Chapitre 05		51
5	RÉSULTATS ET DISCUSSION	52
5.1	Étude du semi-conducteur hôte (GaSb) :	52
5.1.1	Détails de calcul :	52
5.1.2	Tests de convergence :	53
5.1.3	Propriétés structurales :	54
5.1.4	Propriétés électroniques :	55
5.2	Étude des semi-conducteurs magnétiques dilués (Ga, Fe)Sb :	58
5.2.1	Détails de calcul :	58
5.2.2	Etude par la DFT du (Ga, Fe)Sb :	60
5.2.3	Étude par la DFT+U du (Ga, Fe)Sb :	63
5.2.4	Etude par la HSE du (Ga, Fe)Sb :	67
Chapitre 06		72
6	CONCLUSION GÉNÉRALE	73

TABLE DES FIGURES

Figure 3.1	Illustration schématisée le pseudo potentiel de tout- électrons (lignes continues), pseudo-potentiel (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes.	22
Figure 3.2	Décomposition de l'espace physique en région de cœurs et en région interstitielle.	25
Figure 3.3	Représentation schématique de l'équation maîtresse de la méthode PAW.	26
Figure 4.1	Principe de fonctionnement d'une vanne de spin (couches ferromagnétiques (FM) séparées par une barrière métallique non magnétique (NM)) utilisant l'effet de la magnétorésistance géante (GMR). Lorsque le spin des électrons qui traversent ce système est orienté dans le même sens que l'aimantation du matériau, on obtient un état de faible résistance. Par contre, si le spin des électrons et l'aimantation du matériau ont une orientation antiparallèle, la résistance est plus importante [10].	31
Figure 4.2	Représentation des cellules mémoires constituées d'une jonction tunnel magnétique (MTJ).	32
Figure 4.3	Architecture d'une mémoire MRAM construite à partir des MTJ connectées à un réseau de lignes conductrices appelées « bit » line et « word » line.	33
Figure 4.4	Représentation schématique d'un spin FET [24].	34
Figure 4.5	Diode électroluminescente Spin LED (Spin Light Emitting Diode).	35
Figure 4.6	Différents types de semi-conducteurs d'après H. Ohno [33].	36
Figure 4.7	Positions approximatives des niveaux d'énergie des atomes magnétiques donneurs et accepteurs par rapport aux sommets des bandes de conduction et de valence. À gauche semi-conducteurs du groupe II-VI, à droite semi-conducteurs du groupe III-V (D'après Dietl et <i>al.</i> [38, 39]).	37
Figure 4.8	Températures de Curie estimées pour différents semi-conducteurs de type <i>p</i> avec un dopage 5% de Mn et de 3.5×10^{20} trous par cm^3 (d'après Dietl et <i>al.</i> [32]).	38
Figure 4.9	Représentation schématique du double échange de Zener. Cas de deux ions Mn^{3+} et Mn^{4+} séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{3+} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron à l'ion Mn^{4+} . Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles.	41
Figure 4.10	Schéma qui représente la polarisation de spin et l'élargissement de la bande dans le mécanisme de double échange.	41
Figure 4.11	Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement <i>d</i> de l'ion magnétique situé en site n_0 . \uparrow et \downarrow représentent l'orientation des moments magnétiques.	42
Figure 4.12	Illustration des interactions d'échange indirect entre les moments magnétiques localisés Mn^{2+} de spin $S = 5/2$, couplés antiferromagnétiquement avec les porteurs itinérants de spin $S = 1/2$	42

Figure 4.13	Polarons magnétiques. L'électron forme une orbite hydrogénoïde et forme une paire avec les ions magnétiques du système [52].	44
Figure 4.14	Représentation schématique de la structure cristallographique Zinc blende.	45
Figure 4.15	Le diagramme de bande interdite en fonction de la constante de réseau des alliages III-V [56].	48
Figure 5.1	la structure zinc blende du semiconducteur intrinsèque GaSb.	53
Figure 5.2	Variation de l'énergie totale du GaSb en fonction de la constante de réseau dans la phase zinc blende, calculée par PBE (a) et HSE06 (b). . .	55
Figure 5.3	structure de bande d'énergie du composé binaire GaSb, calculée par PBE (a), TB-mBJ (trait plein) et HSE06 (trait pointillé) (b).	56
Figure 5.4	TDOS et PDOS du GaSb, calculées par PBE.	57
Figure 5.5	Structure supercellulaire pour $Ga_{1-x}Fe_xSb$ pour $x=0.125$ (a) (b) et (c), $x = 0,25$ (d) et (e) et $x = 0,50$ (f) en vue de dessus. Les atomes de Sb croisés sont au-dessus et les atomes de Sb normaux sont en dessous des plans (GaFe).	59
Figure 5.6	La constante de réseau (a) de $Ga_{1-x}Fe_xSb$ en fonction de la concentration en Fe (x), calculée par les fonctionnelles semi-locales PBE et HSE06. Les lignes droites sont un guide pour les yeux. La ligne en pointillé correspond aux données d'ajustement des résultats expérimentaux de [10].	60
Figure 5.7	Les TDOS et PDOS non magnétiques (NM) de $Ga_{1-x}Fe_xSb$ pour $x=0.125$.	61
Figure 5.8	Les TDOS et PDOS de $Ga_{1-x}Fe_xSb$ pour $x=0.125$, calculées par DFT (GGA-PBE) dans la phase AF (a) et la phase FM (b). PDOS est représenté pour un seul atome de Fe.	63
Figure 5.9	La configuration magnétique stable des atomes de Fe dans les structures d'arrangement atomique : (a) Aarrg (1) et (c) Aarrg (3) ont un couplage FM et (b) Aarrg (2) et (d) Aarrg (6) ont un couplage AF pour (Ga, Fe)Sb. Nous avons conservé les notations de la figure 5.5.	65
Figure 5.10	(a) Forme polyèdre des environnements Sb-Fe. Atomes Sb supérieurs, désignés comme type 1 (Sb_{T1}) et atomes de Sb inférieurs, désignés comme type 2 (Sb_{T2}). (b) Les deux types d'ordre magnétique FM et AF en spin de type dimère (spin dimer-like) à travers Sb_{T1} ($Fe^\uparrow - Sb_{T1} - Fe^\uparrow$) ou ($Fe^\downarrow - Sb_{T1} - Fe^\downarrow$) et configurations de quatuors de spin (spin quartets) à travers Sb_{T2} ($Fe^\uparrow - Sb_{T2} - Fe^\downarrow$).	66
Figure 5.11	TDOS et PDOS calculés de $Ga_{1-x}Fe_xSb$ pour $x = 0,125$ dans Aarrg (3) par DFT+U pour les phases FM et AF. Pour cet Aarrg, la phase FM est l'état fondamental. PDOS est représenté pour un seul atome de Fe. . . .	67
Figure 5.12	La structure de bande dépliée de la supercellule pour $Ga_{1-x}Fe_xSb$ à $x = 0,125$ dans l'Aarrg (3). (a) La phase AF et (b) spin-up ou spin majoritaire et (c) spin-down ou spin minoritaire de la phase FM. La ligne pointillée horizontale représente E_F . Les lignes pointillées représentent les structures de bande du semi-conducteur GaSb vierge, calculées par la fonctionnelle hybride HSE06. L'état fondamental du système est la phase FM.	68
Figure 5.13	Les structures de bande dépliées de la supercellule pour $Ga_{1-x}Fe_xSb$ ($x=0.125$) dans l'Aarrg (2). (a) La phase AF et (b) spin-up ou spin majoritaire et (c) spin-down ou spin minoritaire de la phase FM. Les lignes pointillées représentent les structures de bande du semi-conducteur GaSb vierge, calculées par la fonctionnelle hybride HSE06. L'état fondamental du système est la phase AF.	69

LISTE DES TABLEAUX

Table 4.1	Intégrales d'échange sp-d pour divers DMS [39].	39
Table 4.2	Quelques grandeurs physiques du GaSb [56].	47
Table 5.1	valeurs du paramètre du réseau a_0 (Å), module de compressibilité B_0 (GPa) et sa dérivée B'_0 du GaSb à l'équilibre.	55
Table 5.2	Valeurs du gap énergétique E_g du GaSb	55
Table 5.3	Le moment magnétique (Mag. Mom.) et les énergies totales pour les phases FM (E_{FM}) et AFM (E_{AFM}) calculés par les méthodes DFT et DFT + U pour différentes distances entre les ions Fe dans (Ga, Fe)Sb avec la concentration (12,5 %, 25 % et 50 %). Les valeurs d'énergie en gras, pour DFT+U, sont les configurations magnétiques stables.	62

ACRONYMS

DFT Density Functional Theory

GGA Generalized Gradient Approximation

LDA Local Density Approximation

TB-mBJ Tran and Blaha modified Beck and Jonson

PAW Projector augmented wave

PBE Perdew–Burke–Ernzerhof

HSE Heyd-Scuseria-Ernzerhof

CHAPITRE 01

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le développement de dispositifs capables de stocker et de traiter des informations sans recourir au courant électrique représente l'un des défis majeurs dans les domaines de l'électronique et des technologies de l'information. Pour relever ce défi, une nouvelle discipline de recherche utilise la propriété intrinsèque des électrons, appelée spin, pour le traitement et l'enregistrement de l'information [1]. Contrairement à la charge électrique, le spin offre un degré de liberté supplémentaire pour les technologies de l'information, ce qui a donné naissance à un nouveau domaine de la physique de l'état solide connu sous le nom d'électronique de spin ou spintronique.

La spintronique, également connue sous le nom d'électronique de spin ou de magnéto-électronique [2], est une technologie émergente qui exploite l'influence du spin sur la conduction électrique. Contrairement à l'électronique traditionnelle qui se base uniquement sur la charge des porteurs, la spintronique utilise également l'état de spin des porteurs, à savoir leur orientation "up" ou "down". Cette nouvelle approche a vu le jour en 1988 suite à la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) [3, 4]. L'adoption de cette technologie dans les domaines de la microélectronique et de la nanotechnologie a eu un impact significatif sur l'industrie informatique. Les capacités de stockage des disques durs ont considérablement augmenté, tout comme la vitesse de traitement des données. De plus, la spintronique a permis de réduire la consommation d'énergie tout en améliorant les performances des dispositifs. Grâce à ces avancées, de nouvelles perspectives se dessinent dans le domaine de l'informatique, notamment avec la possibilité de concevoir des ordinateurs plus rapides et plus économes en énergie, ainsi que des applications plus sophistiquées.

Le concept de spintronique repose sur l'utilisation de matériaux ferromagnétiques pour manipuler la mobilité des électrons. Cette influence a été initialement suggérée par Mott en 1936 [5], puis démontrée expérimentalement et théorisée dans les années 1960 [6, 7]. Les premières applications pratiques de cette influence ont été découvertes en 1986 avec la découverte du couplage d'échange entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique, réalisée par Grünberg, Schreiber et d'autres chercheurs. En 1988, deux équipes indépendantes ont fait une avancée majeure en découvrant la magnétorésistance géante (GMR) dans des multicouches Fe/Cr. Albert Fert de l'Université de Paris Sud - Orsay [8] et Peter Grünberg du Centre de recherche de Jülich en Allemagne [9] ont joué un rôle essentiel dans cette découverte.

La spintronique présente des applications majeures dans l'industrie électronique, notamment dans les domaines de la lecture des disques durs grâce à la magnétorésistance géante (GMR - Giant MagnetoResistance) et de la magnétorésistance tunnel (TMR - Tunnel MagnetoResistance), ainsi que dans l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM - Magnetic Random Access Memory) utilisées dans les ordinateurs.

De nos jours, la spintronique recherche activement de nouveaux matériaux capables de relever divers défis technologiques nécessaires à la création de dispositifs novateurs. Parmi ces matériaux, les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS - Diluted Magnetic Semiconductors) suscitent un intérêt considérable et font l'objet de nombreuses études. Le contrôle de la densité de porteurs et de la température de Curie ferromagnétique (T_c) a été proposé comme une méthode efficace pour concevoir des dispositifs basés sur la spintronique. Les DMS jouent un rôle crucial dans l'injection d'électrons polarisés en spin dans les semi-conducteurs, une

tâche qui ne peut être réalisée avec des métaux [10]. Ces facteurs justifient des recherches intensives depuis de nombreuses années afin de découvrir une classe de DMS présentant une température de transition ferromagnétique (température de Curie, T_C) supérieure à la température ambiante.

Les semi-conducteurs dopés au manganèse (Mn) ont été les DMS les plus étudiés dans le domaine de la spintronique, à la fois expérimentalement [11-15] et théoriquement [16-18]. Cependant, ces semi-conducteurs ferromagnétiques (FMS) présentent encore trois problèmes majeurs qui restent non résolus. Tout d'abord, la fabrication de FMS de type n à base de Mn est impossible car les atomes de Mn agissent en tant qu'accepteurs dans les semi-conducteurs III-V. Malgré une concentration élevée de trous dans la plupart des systèmes (de l'ordre de $10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), il n'est pas possible de réaliser des FMS de type n. Deuxièmement, la température de Curie de ces FMS reste bien inférieure à la température ambiante. Par exemple, dans les systèmes tels que (Ga, Mn)As, la température de Curie est de 200 K, tandis que dans (In, Mn)As, elle est de 90 K [19, 20]. Même dans les systèmes utilisant des co-dopants de charge et de spin séparés, comme (Ba, K)(Zn, Mn)2As2 (230 K) et (Ba, K)F(Zn, Mn)As (30 K) [14, 15], la température de Curie reste relativement basse. En outre, des recherches récentes ont été menées sur les semi-conducteurs ferromagnétiques (FMS) dopés avec du fer (Fe) ou du gallium (Ga), en raison de leur potentiel en tant que matériaux magnétiques à haute température. Dans une étude préliminaire, Hai et al. [22] ont fabriqué un nouveau FMS (In, Fe)As en dopant des semi-conducteurs III-V avec du fer par épitaxie par jet moléculaire à basse température (LT-MBE). Ils ont découvert que ce matériau dopé au fer présentait des propriétés magnétiques prometteuses pour obtenir des FMS avec une température de Curie élevée (T_C). Dans une étude expérimentale ultérieure, ces mêmes chercheurs ont réussi à développer un semi-conducteur ferromagnétique (FMS) de type p, à savoir le $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$, fortement dopé avec du fer (Fe), également par épitaxie par jet moléculaire à basse température (LT-MBE). Ils ont observé une augmentation de la température de Curie (T_C) avec l'augmentation de la concentration en Fe (x). À une concentration de Fe de $x = 0,14$, la valeur de T_C était de 140 K [23], tandis qu'une valeur estimée de 400 K a été rapportée pour la même concentration [25]. Les résultats ont démontré que les valeurs de T_C augmentaient avec la concentration en Fe, atteignant 230 K pour $x = 0,20$ [24], 300 K et 340 K pour $x = 0,23$ et $x = 0,25$ respectivement [26], et 320 K pour $x = 0,30$ [27]. Ces résultats suggèrent que les semi-conducteurs dopés au fer (Fe) ou au gallium (Ga) présentent un potentiel prometteur pour le développement de matériaux magnétiques à haute température. Cependant, une recherche supplémentaire est nécessaire pour mieux comprendre les mécanismes sous-jacents de ces matériaux et améliorer leurs performances. Ces investigations permettront d'approfondir notre compréhension des propriétés magnétiques de ces semi-conducteurs dopés et de les exploiter pleinement dans le contexte de la spintronique et d'autres applications technologiques.

Le mécanisme du ferromagnétisme dans les semi-conducteurs ferromagnétiques (FMS) demeure sujet à controverse, en particulier en ce qui concerne la structure de bande détaillée du matériau et la position du niveau de Fermi (E_F) [28]. Cette incertitude découle de deux interprétations contradictoires : (i) le niveau de Fermi se situe dans la bande de valence (VB), où les bandes d'impuretés (IB) induites par le dopage magnétique se fondent avec la bande du matériau hôte du semi-conducteur, ou (ii) le niveau de Fermi se trouve dans la bande d'impuretés (IB), qui se situe dans la bande interdite et est séparée de la bande hôte du semi-conducteur [29, 30]. Ces deux interprétations sont liées à des mécanismes de couplage magnétique tels que le double échange (DE) et/ou le couplage RKKY, ainsi que l'échange (s)p-d de Zener, qui ont été proposés comme origines magnétiques responsables de l'ordre ferromagnétique à longue distance dans les DMS [13, 16, 31, 32]. Récemment, certains de ces mécanismes ont été considérés comme étant les deux faces d'une même pièce, tels que le couplage RKKY

et le double échange [17, 18]. Par conséquent, afin de clarifier certains des problèmes liés à l'origine du ferromagnétisme dans les semi-conducteurs hôtes de la famille III-V (FMS), des calculs précis de la structure de bande détaillée des FMS à différents niveaux de dopage sont nécessaires. Ces calculs permettront de mieux comprendre les mécanismes sous-jacents du ferromagnétisme et d'éclairer le rôle de la structure de bande dans ces matériaux.

Dans cette étude, nous avons réalisé des calculs de première principe afin de déterminer la structure électronique du semi-conducteur intrinsèque GaSb et du semi-conducteur magnétique dilué (DMS) fortement dopé en fer $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$. L'objectif était de comprendre les mécanismes du ferromagnétisme dans les DMS de type p (Ga, Fe)Sb. Nous avons utilisé quatre fonctionnelles différentes pour la corrélation d'échange (PBE, PBE+U, HSE06 et TB-mBJ) afin d'obtenir des résultats précis sur les propriétés magnétiques et semi-conductrices. Nos résultats ont montré que la fonctionnelle semi-locale PBE+U, qui corrige la répulsion Coulombienne sur site, était la plus appropriée pour les propriétés magnétiques, tandis que la fonctionnelle hybride HSE06 était préférable pour déterminer les bords de bande avec précision.

Notre thèse est composée de six chapitres détaillés qui se présentent comme suit :

Le premier chapitre est une introduction générale qui présente le contexte de l'étude et les questions de recherche abordées.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des méthodes *ab initio* utilisées pour nos calculs, ainsi qu'aux outils théoriques associés, tels que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les approximations utilisées pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation dans le cadre de cette théorie sont également expliquées.

Le troisième chapitre aborde la méthode de calcul utilisée, notamment les pseudo-potentiels (PP) et les Projector Augmented Waves (PAW). Une description détaillée du code VASP utilisé pour nos calculs est également fournie.

Le quatrième chapitre offre un aperçu du rôle du spin en électronique (spintronique) et présente des informations générales sur les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Une revue de la littérature sur les DMS de type III-V est également incluse pour justifier et expliquer l'intérêt et la motivation de cette thèse.

Le cinquième chapitre présente les résultats obtenus et propose des interprétations des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé ternaire $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ pour différentes concentrations x .

Enfin, le dernier chapitre est une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail de recherche.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J M. Daughton, S.V. Molnar, M L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, *Science* 294 (2001) 1488.
- [2] G. A. Prinz, *J. Magn. Magn. Matter*, 200 (1999) 57.
- [3] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2472.
- [4] G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 4828.
- [5] N.F. Mott, *Proc. Roy. Soc. A* 153 (1936) 699.
- [6] A. Fert et I. A. Campbell, *Phys. Rev. Lett.* 21 (1968) 1190, *J. Physique* 32 (1971) C1-46, *J. Phys. F* 6 (1976) 849.
- [7] B. Loegel et F. Gautier, *J. Phys. Chem. Sol.* 32 (1971) 2723.
- [8] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petro, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett* 61 (21) (1988) 2472.
- [9] G. Binasch, P.A. Grunberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 4828.
- [10] G. Schmidt, D. Ferrand, L.W. Molenkamp, A.T. Filip, B.J. Van Wees, *Phys. Rev. B* 62 (2000) R4790.
- [11] Ohno H, Munekata H, Penney T, von Molnar S and Chang L L 1992, *Phys. Rev. Lett.* 68 2664–7
- [12] Oiwa A, Katsumoto S, Endo A, Hirasawa M, Iye Y, Ohno H, Matsukura F, Shen A and Sugawara Y 1997, *Solid State Commun.* 103 209–13
- [13] Akai H 1998, *Phys. Rev. Lett.* 81 3002–5
- [14] Zhao K, Chen B, Zhao G, Yuan Z, Liu Q, Deng Z, Zhu J and Jin C 2014, *Chin. Sci. Bull.* 59 2524–7
- [15] Chen B et al 2016, *Sci. Rep.* 6 1–9.
- [16] Dietl T and Ohno H 2014, *Rev. Mod. Phys.* 86 187–251
- [17] Glasbrenner J K, Žutić I and Mazin I I 2014, *Phys. Rev. B* 90 140403
- [18] Azouz Y, Benhamida M and Zanat K 2022, *J. Magn. Magn. Mater.* 559 169518
- [19] Chen L, Yang X, Yang F, Zhao J, Misuraca J, Xiong P and von Molnár S 2011, *Nano Lett.* 11 2584–9
- [20] Schallenberg T and Munekata H 2006, *Appl. Phys. Lett.* 89 042507
- [21] Burch K S, Shrekenhamer D B, Singley E J, Stephens J, Sheu B L, Kawakami R K, Schiffer P, Samarth N, Awschalom D D and Basov D N 2006, *Phys. Rev. Lett.* 97 087208
- [22] Hai P N, Anh L D, Mohan S, Tamegai T, Kodzuka M, Ohkubo T, Hono K and Tanaka M 2012, *Appl. Phys. Lett.* 101 182403.
- [23] Tu N T, Hai P N, Anh L D and Tanaka M 2014, *Appl. Phys. Lett.* 105 132402
- [24] Tu N T, Hai P N, Anh L D and Tanaka M 2015, *Phys. Rev. B* 92 144403
- [25] Goel S, Anh L D, Ohya S and Tanaka M 2019, *Phys. Rev. B* 99 014431
- [26] Tu N T, Hai P N, Anh L D and Tanaka M 2016, *Appl. Phys. Lett.* 108 192401

- [27] Goel S, Anh L D, Tu N T, Ohya S and Tanaka M 2019, *Phys. Rev. Materials* 3 084417
- [28] Tanaka M 2020, *Japan. J. Appl. Phys.* 60 010101
- [29] Ohya S, Takata K and Tanaka M 2011, *Nat. Phys.* 7 342–7
- [30] Sriharsha K, Anh L D, Tu N T, Goel S and Tanaka M 2019, *APL Mater.* 7 021105
- [31] Sato K et al 2010, *Rev. Mod. Phys.* 82 1633–90
- [32] Zener C 1951 Interaction between the d-shells in the transition metals. II. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure *Phys. Rev.* 82 403–5

CHAPITRE 02

Théorie de la fonctionnelle de la densité

2.1 INTRODUCTION

La physique de la matière condensée et la science des matériaux s'intéressent à la compréhension et à l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant entre eux. Cependant, étant donné le grand nombre de systèmes à N-corps en physique du solide, il est pratiquement impossible de résoudre analytiquement un système d'équations à plusieurs particules fortement interagissant. Cela conduit les physiciens à développer des approximations et des méthodes numériques pour étudier ces systèmes complexes.

Pour décrire les propriétés d'un matériau, il est essentiel de comprendre les interactions entre ses électrons et ses ions, y compris leurs propriétés électroniques, structurales et magnétiques. Cependant, ces interactions sont si complexes que la mécanique classique seule n'est pas suffisante pour les décrire. C'est pourquoi les physiciens se tournent vers la mécanique quantique, qui permet de prendre en compte les effets quantiques et les interactions à distance entre les particules. L'une des approches utilisées est l'approximation de champ moyen, qui consiste à remplacer le problème complexe des interactions entre N particules par un problème à 1 ou 2 corps. Dans cette approche, on considère avec précision le mouvement d'une ou deux particules, tandis que l'action des autres particules est remplacée par une action moyenne, généralement représentée par un champ électrique moyen. Cela permet de simplifier le problème et de rendre les calculs plus réalisables, tout en tenant compte des interactions importantes entre les particules. L'approximation de champ moyen est largement utilisée en physique de la matière condensée et en science des matériaux pour étudier les propriétés des matériaux à l'échelle atomique et subatomique. Cependant, il est important de noter que cette approche comporte des limites et des simplifications, et qu'elle doit être utilisée avec précaution pour obtenir des résultats précis et fiables.

2.2 L'ÉQUATION À PLUSIEURS CORPS

Un corps cristallin est un système complexe composé d'atomes ou de molécules en interaction, comprenant des noyaux et des électrons. Pour décrire ces systèmes, la mécanique quantique non relativiste utilise l'équation de Schrödinger. Il est important de présenter l'équation de Schrödinger exacte, également appelée "équation à plusieurs corps", pour commencer à comprendre ce formalisme. Cette équation est utilisée pour décrire l'évolution des fonctions d'onde des particules quantiques dans le temps. Cependant, en raison de la complexité de ces systèmes, il est souvent nécessaire de simplifier cette équation en utilisant différentes approximations afin de la rendre solvable. En mécanique quantique, le traitement de ce "problème à plusieurs corps" consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger, qui est donnée par [1] :

$$\hat{H}_T \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t) = i \frac{\partial \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)}{\partial t} \quad (1)$$

L'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps, noté \hat{H}_T , représente l'énergie totale du système, englobant les interactions entre les différentes particules constituant le système.

- La fonction d'onde, $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$, est une fonction qui dépend de toutes les coordonnées des noyaux, des électrons et du temps.

- Les notations \vec{R}_I et \vec{r}_i désignent respectivement les coordonnées des noyaux et des électrons.

Dans un souci de simplicité notationnelle, les coordonnées de spin n'ont pas été introduites. Toutefois, il est important de noter que la fonction d'onde $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i)$ dépend également des degrés de liberté des spins électroniques.

Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger devient indépendante du temps, ce qui permet de simplifier son expression :

$$\hat{H}_T \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) = E \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) \quad (2)$$

L'énergie du système décrit par la fonction d'onde $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i)$ est représentée par la grandeur E .

Dans cette équation, l'opérateur hamiltonien total, noté \hat{H}_T , représente la somme de l'opérateur d'énergie cinétique totale, \hat{T}_T , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes pour un système composé de M noyaux et N électrons en interaction.

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T \quad (3)$$

L'équation suivante permet d'exprimer précisément l'opérateur hamiltonien total non-relativiste, qui décrit l'énergie cinétique des particules dans un système quantique :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (4)$$

Cette équation comprend les termes \hat{T}_n , \hat{T}_e , \hat{V}_{n-e} , \hat{V}_{e-e} et \hat{V}_{n-n} , qui représentent respectivement les éléments suivants, exprimés en unités SI : L'opérateur \hat{T}_n représente l'énergie cinétique des M noyaux de masse M_n .

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e}$$

: \hat{T}_e représente l'énergie cinétique des N électrons de masse m_e .

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}$$

: \hat{V}_{n-e} représente l'interaction coulombienne attractive entre les noyaux et les électrons.

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

: Interaction coulombienne répulsive électron-électron

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$

: Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau Soit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$

(5)

La résolution d'un problème impliquant plusieurs corps est intrinsèquement complexe et requiert des simplifications pour obtenir des solutions numériques fiables. Ainsi, plusieurs approximations sont couramment employées afin de rendre le problème plus abordable et d'obtenir des résultats satisfaisants.

2.3 LES APPROXIMATIONS DE BASES

2.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [2] est largement utilisée pour simplifier le problème complexe des interactions entre les noyaux et les électrons. Cette approximation repose sur la supposition que les mouvements des noyaux et des électrons peuvent être traités indépendamment en raison de leur grande différence de masse. Selon cette approximation, la relaxation électronique est considérée comme instantanée par rapport aux mouvements des noyaux, ce qui permet de considérer les positions des noyaux comme fixes. Ainsi, la fonction d'onde totale du système peut être exprimée comme le produit de deux fonctions d'onde distinctes : une fonction d'onde pour les noyaux, notée $\Phi(\vec{R})$, et une fonction d'onde pour les électrons, qui dépend paramétriquement des positions des noyaux, notée $\psi_R(\vec{r})$.

$$\psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R})\psi_R(\vec{r}) \quad (6)$$

Pour simplifier le problème à (M+N) corps, nous avons choisi de nous concentrer uniquement sur le mouvement des N électrons dans le potentiel externe créé par les noyaux. Cette approche permet de considérer l'interaction électron-phonon de manière adiabatique, où les noyaux sont considérés comme immobiles par rapport aux électrons.

La double simplification de cette approximation de Born-Oppenheimer conduit à l'obtention d'un nouvel hamiltonien.

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + (\hat{V}_{n-n} = \hat{V}_{ext} = C^{ste}) \quad (7)$$

Soit [1] :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \left(\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} = C^{ste} \right) \quad (8)$$

Le terme d'énergie cinétique nucléaire, qui est indépendant des électrons, est négligé ($\hat{T}_n = 0$) dans cette approximation.

En conséquence, l'hamiltonien est entièrement constitué de contributions électroniques, à la fois mono-électroniques (\hat{T}_e et \hat{V}_{n-e}) et bi-électroniques (\hat{V}_{e-e}).

La fonction d'onde totale du système est déterminée par les coordonnées de tous les électrons, et il n'est pas possible de la séparer en contributions individuelles pour chaque particule en raison de leurs interactions mutuelles. Les électrons se repoussent les uns les autres, ce qui entraîne un mouvement interdépendant, également connu sous le nom de mouvement corrélé. Afin d'obtenir des solutions numériques fiables et efficaces, plusieurs approches approximatives ont été développées.

2.3.2 Approche de Hartree

Dans l'approximation de Hartree, l'interaction électrique entre chaque électron et tous les autres est remplacée par une interaction avec un champ moyen généré par les noyaux et tous

les autres électrons. Cette approximation permet de traiter chaque électron comme évoluant de manière indépendante dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. Mathématiquement, cela peut être exprimé par :

$$H = \sum_i H_i \quad (9)$$

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U^{\text{ion}}(r) + U^{\text{él}}(r) \quad (10)$$

On a :

$$U^{\text{ion}}(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \quad (11)$$

est le potentiel électrostatique attractif des noyaux nus fixés aux points du réseau de Bravais.

$$U^{\text{él}}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (12)$$

est le **potentiel de Hartree**.

La fonction d'onde du système électronique est exprimée comme le produit des fonctions d'onde individuelles de chaque électron, et l'énergie totale du système électronique est la somme des énergies de tous les électrons :

$$\psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\dots\psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (13)$$

$$E = E_e = E_1 + E_2 + \dots + E_N \quad (14)$$

Avec

$$H_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (15)$$

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (16)$$

La densité de charge totale s'écrit :

$$\rho(\mathbf{r}) = -e \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (17)$$

En remplaçant (17) dans (12) et (10) dans (15), on arrive à l'équation à un électron :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \psi_i(\mathbf{r}) + \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \int d\mathbf{r}' |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (18)$$

En pratique, la résolution des équations non linéaires (18) pour les fonctions d'onde et les énergies à un électron se fait par une méthode itérative appelée approximation de **champ autocohérent**.

Dans la méthode de Hartree, l'antisymétrie de la fonction d'onde totale des électrons, qui est essentielle pour les fermions, est négligée, conduisant à une lacune connue sous le nom de "manque d'échange". Pour remédier à cette limitation, la méthode de Hartree-Fock a été développée. Cette méthode tient compte de l'effet de l'échange en utilisant une fonction d'onde antisymétrique pour décrire l'état quantique du système. Ainsi, l'antisymétrie des fonctions d'onde électroniques est correctement prise en compte, ce qui permet de mieux décrire les propriétés électroniques des systèmes. [4, 5].

2.3.3 Approximation de Hartree-Fock

Les travaux de Fock [4,5] ont démontré que la fonction d'onde de Hartree ne satisfait pas le principe de Pauli, car elle ne tient pas compte de l'antisymétrie requise pour les fermions. Afin de remédier à cette lacune, il est nécessaire d'introduire le concept de spin des particules et d'utiliser une fonction d'onde antisymétrique. Ainsi, la méthode de Hartree-Fock permet de prendre en compte l'effet du spin en utilisant une fonction d'onde antisymétrique pour décrire l'état quantique du système. Cette approche plus rigoureuse permet de respecter le principe de Pauli et d'obtenir des résultats plus précis pour les propriétés électroniques des systèmes étudiés.

$$\psi(r_1 s_1, r_2 s_2, \dots, r_N s_N) = \psi_1(r_1 s_1) \psi_2(r_2 s_2) \dots \psi_N(r_N s_N) \quad (19)$$

On peut obtenir par permutation des $r_j s_j$:

$$\psi = \psi_1(r_1 s_1) \psi_2(r_2 s_2) \dots \psi_N(r_N s_N) - \psi_1(r_2 s_2) \psi_2(r_1 s_1) \dots \psi_N(r_N s_N) + \dots \quad (20)$$

Ce produit antisymétrique peut être exprimé sous la forme d'un *déterminant de Slater*, qui est une combinaison linéaire des fonctions d'onde individuelles des électrons, où l'antisymétrie est garantie par la permutation des coordonnées électroniques.

$$\psi(r_1 s_1, \dots, r_N s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1 s_1) & \psi_1(r_2 s_2) \dots & \psi_1(r_N s_N) \\ \psi_2(r_1 s_1) & \psi_2(r_2 s_2) \dots & \psi_2(r_N s_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_N(r_1 s_1) & \psi_N(r_2 s_2) \dots & \psi_N(r_N s_N) \end{vmatrix} \quad (21)$$

Cette méthode est basée sur une approche variationnelle, où les équations de Hartree-Fock sont obtenues en minimisant l'énergie totale du système par rapport aux variations des fonctions d'onde des électrons. Les équations de Hartree-Fock, qui sont des équations auto-cohérentes, sont données par :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) + U^{\text{ion}}(r) \psi_i(r) + U^{\text{él}}(r) \psi_i(r) - \sum_j \int dr' \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_j^*(r') \psi_i(r') \psi_j(r) \delta_{s_i s_j} = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (22)$$

Le dernier terme à gauche de l'équation (22) est appelé le terme de Fock ou terme d'échange. Il représente l'effet de l'échange quantique entre les électrons et est crucial pour tenir compte de l'antisymétrie de la fonction d'onde électronique. Il convient de noter que cette approximation est valable uniquement dans le cas des gaz d'électrons libres, où le potentiel périodique est nul ou constant. De plus, on suppose que les fonctions d'onde électroniques, ψ_i , peuvent être approximées par un ensemble d'ondes planes orthonormales.

2.4 THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), développée par les physiciens Thomas et Fermi, propose d'exprimer les propriétés de l'état fondamental d'un système en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ ou de la densité de spin $\rho_\sigma(r)$. Cependant, cette théorie a montré certaines limitations. Pour remédier à ces limitations, les théorèmes de Hohenberg, Kohn et Sham [6, 7] ont été introduits. Ces théorèmes permettent de prendre en compte de manière plus précise l'énergie cinétique ainsi que l'énergie d'échange et de corrélation, ce qui améliore la précision des prédictions de la DFT.

2.4.1 Modèle de Tomas-Fermi

Les physiciens Thomas et Fermi ont apporté une contribution importante à la théorie de la fonctionnelle de densité en proposant une approche novatrice. Ils ont suggéré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons inhomogène dans son état fondamental peut être exprimée en termes de densité électronique au point singulier, plutôt que de travailler avec une fonction d'onde à plusieurs électrons ($\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$). Cette densité électronique est représentée par $\rho(r)$ et l'énergie totale est notée $E_0 \equiv E_0(\rho)$ [8]. Pour trouver la densité électronique qui minimise l'énergie totale, il est nécessaire de minimiser la fonctionnelle sur l'ensemble des densités possibles $\rho(r)$.

Dans ce modèle, nous examinons un gaz d'électrons homogène dans lequel la densité électronique $\rho(r)$ varie lentement dans l'espace. Dans ce contexte, nous pouvons établir que la densité d'énergie cinétique au point r est proportionnelle à $\rho^{\frac{5}{3}}(r)$. En utilisant cette relation de proportionnalité, nous pouvons définir une fonctionnelle qui englobe à la fois l'énergie cinétique, l'énergie d'interaction noyau-électron et l'interaction électron-électron [9].

$$E_V[\rho] = a \int dr \rho^{\frac{5}{3}}(r) + \int dr V(r) \rho(r) + b \int dr dr' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} \quad (23)$$

Avec $a = (3^{\frac{5}{3}} \pi^{\frac{4}{3}} \hbar^2) / (10m)$ et $b = e^2 / (8\pi\epsilon_0)$.

Le minimum de l'énergie totale E_V pour des densités électroniques $\rho(r)$ satisfaisant la condition $\int dr \rho(r) = N$ est obtenu en résolvant l'équation $\delta E_V[\rho] - \mu \int dr \rho(r) = 0$. Dans cette équation, μ représente un multiplicateur de Lagrange. On trouve l'équation suivante :

$$\frac{5}{3} a \rho^{\frac{2}{3}}(r) + V(r) + 2b \int dr' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} - \mu = 0 \quad (24)$$

Le troisième terme correspond au potentiel de Hartree $V_H(r)$, qui est lié à la densité électronique $\rho(r)$ par l'équation $\rho(r) = -\frac{\epsilon_0}{e^2} \nabla^2 V_H(r)$. Cette relation nous permet d'obtenir [9] :

$$\epsilon_0 \nabla^2 V_H(r) = \frac{e^2}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{2}{3}} [\mu - V(r) - V_H(r)]^{\frac{3}{2}} \quad (25)$$

L'équation de Thomas-Fermi est une équation différentielle permettant de déterminer le potentiel de Hartree $V_H(r)$.

Bien que la méthode de Thomas-Fermi ait été une approche pionnière, elle est généralement considérée comme relativement approximative pour la plupart des applications. En effet, elle ne fournit pas une estimation précise de l'énergie cinétique et ne tient pas compte de l'effet crucial de l'énergie d'échange. Pour surmonter ces limitations, une méthode plus précise et exacte a été développée par Hohenberg, Kohn et Sham, connue sous le nom de méthode de Hohenberg-Kohn-Sham [6, 7].

2.4.2 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

Selon le premier théorème de Hohenberg-Kohn, l'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons interagissant dans un potentiel extérieur peut être exprimée sous la forme d'une fonctionnelle universelle $F[\rho_0]$ de la densité électronique de l'état fondamental ρ_0 , indé-

pendante du potentiel extérieur. L'expression de cette énergie inclut également l'intégrale de la densité électronique ρ_0 pondérée par le potentiel externe $V(r)$ [6] :

$$E_V[\rho_0] = F[\rho_0] + \int dr V(r) \rho_0(r) \quad (26)$$

Dans cette équation, $F[\rho_0]$ représente une fonctionnelle universelle de la densité électronique ρ_0 , ce qui signifie qu'elle ne dépend pas du potentiel externe V . La densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$ est la distribution spatiale des électrons dans cet état.

Le deuxième théorème énonce que si nous considérons la densité électronique $\rho(r)$ comme une variable dans l'expression de $E_V[\rho]$, alors l'énergie de l'état fondamental $E_V[\rho_0]$ peut être obtenue en minimisant $E_V[\rho]$ sur l'ensemble de toutes les densités possibles. Cela peut être exprimé mathématiquement par l'équation suivante :

$$E_V[\rho_0] = \min_{\rho} E_V[\rho] \quad (27)$$

Ces deux théorèmes confirment que la méthode des fonctionnelles de densité est une approche valide pour l'étude des systèmes électroniques. Le théorème 1 démontre l'existence d'une fonctionnelle énergie universelle qui peut être exprimée en termes de la densité électronique, indépendamment du potentiel externe. Le théorème 2 montre que l'énergie de l'état fondamental peut être obtenue en minimisant cette fonctionnelle énergie sur l'ensemble des densités possibles. Ces résultats confirment la pertinence et l'applicabilité de la méthode des fonctionnelles de densité dans la description des systèmes quantiques.

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn ont marqué une avancée majeure en améliorant la théorie de la fonctionnelle de densité pour mieux prendre en compte l'énergie cinétique et l'énergie d'échange. Cependant, ces théorèmes ne fournissent pas de méthode de résolution explicite. Pour remédier à cela, l'approche de Kohn-Sham a été développée. Cette approche reprend les concepts des théorèmes de Hohenberg-Kohn et les reformule de manière à permettre l'utilisation d'approximations spécifiques. Ainsi, elle fournit un cadre pratique pour résoudre les équations et obtenir des résultats numériques pour les systèmes électroniques.

2.4.3 Les équations de Kohn-Sham

L'approche développée par Kohn et Sham repose sur deux approximations clés qui transforment les théorèmes de Hohenberg-Kohn en une théorie utilisable dans la pratique [7].

La première approximation consiste à transformer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cela permet d'exprimer la densité électronique en minimisant une fonctionnelle spécifique :

$$E_{V_{eff}}[\rho] = T_0[\rho] + \int dr V_{eff}(r) \rho(r) \quad (28)$$

$T_0[\rho]$ représente l'énergie cinétique des électrons non-interactifs, tandis que $V_{eff}(r)$ est le potentiel effectif de Kohn-Sham qui prend en compte les interactions entre les électrons.

Étant donné que les électrons sont considérés comme des particules indépendantes, nous pouvons résoudre l'équation de Schrödinger pour une seule particule afin d'obtenir la fonction d'onde et les énergies électroniques [9] :

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{eff}(r) \right] \psi_{\lambda}(r) = \epsilon_{\lambda} \psi_{\lambda}(r) \quad (29)$$

et calculer la densité en utilisant cette approche (le facteur 2 prend en compte le spin des électrons) :

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{\lambda} |\psi_{\lambda}(\mathbf{r})|^2 \quad (30)$$

La densité ρ est obtenue en minimisant la fonctionnelle (28), ce qui conduit à :

$$\frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \mu_{\text{eff}} = 0 \quad (31)$$

Nous pouvons maintenant réécrire la fonctionnelle d'énergie des électrons en interaction de la manière suivante :

$$\begin{aligned} E_V[\rho] &= T_0[\rho] + \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho] \\ &= T_0[\rho] + \int d\mathbf{r} \left[V(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_H[\rho(\mathbf{r})] \right] \rho(\mathbf{r}) + E_{xc}[\rho] \end{aligned} \quad (32)$$

Dans l'équation (32), nous avons extrait du terme $F[\rho]$ l'énergie cinétique non interactive $T_0[\rho]$ ainsi que l'énergie coulombienne classique. Le reste de la fonctionnelle, notée $E_{xc}[\rho]$, est appelée "énergie d'échange-corrélation". Ce terme englobe toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif, c'est-à-dire : $E_{xc}[\rho] = (T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})]) + (V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] - V_H[\rho(\mathbf{r})])$. La densité ρ est également une minimisante de la fonctionnelle (32), ce qui signifie que pour une densité donnée, la fonctionnelle atteint une valeur minimale lorsque cette densité est utilisée :

$$\frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V(\mathbf{r}) + V_H[\rho(\mathbf{r})] + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} - \mu = 0 \quad (33)$$

En combinant les équations (31) et (33), en éliminant le terme $\delta T_0[\rho]/\delta \rho(\mathbf{r})$, nous obtenons une nouvelle expression [9].

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (34)$$

Les équations (29), (30) et (34) sont connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham. Elles représentent un ensemble d'équations auto-cohérentes qui doivent être résolues simultanément. Ces équations remplacent le problème complexe de détermination de la densité et de l'énergie dans l'état fondamental d'un système à N-particules par un ensemble équivalent d'équations auto-cohérentes à une particule. Cela signifie que la solution pour chaque électron est obtenue en tenant compte du potentiel effectif déterminé par les autres électrons, et ce processus itératif se poursuit jusqu'à convergence.

Une deuxième approximation est introduite dans la méthode de Kohn-Sham en formulant l'énergie cinétique en utilisant une approche basée sur les orbitales. Cela signifie que l'énergie cinétique est exprimée en termes des orbitales de Kohn-Sham plutôt que de la densité électronique. Cette approximation permet de simplifier le calcul de l'énergie cinétique en le ramenant à un ensemble d'équations orbitales à résoudre pour chaque électron. En utilisant cette approche, l'énergie cinétique est calculée de manière plus précise et est mieux adaptée pour capturer les effets de la localisation électronique et des interactions électroniques.

$$T_0[\rho] = 2 \sum_{\lambda} \langle \psi_{\lambda} | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} | \psi_{\lambda} \rangle \quad (35)$$

Où ψ_λ sont les spins orbitaux. En utilisant (29), (30) et (34), nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} T_0[\rho] &= 2 \sum_{\lambda} \langle \psi_\lambda | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{\text{eff}} | \psi_\lambda \rangle - 2 \sum_{\lambda} \langle \psi_\lambda | V_{\text{eff}} | \psi_\lambda \rangle \\ &= 2 \sum_{\lambda} \epsilon_\lambda - \int dr [V(r) + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)]] \rho(r) \end{aligned} \quad (36)$$

Ainsi, l'énergie de l'état fondamental devient d'après l'équation (32) [9] :

$$E_V[\rho] = 2 \sum_{\lambda} \epsilon_\lambda - \int dr \left[\frac{1}{2} V_H \rho(r) + V_{xc}[\rho(r)] \right] \rho(r) + E_{xc}[\rho] \quad (37)$$

2.4.4 La résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham nécessite un processus itératif appelé "cycle auto-cohérent" pour obtenir une solution auto-consistante. Les orbitales de Kohn-Sham peuvent être exprimées sous la forme suivante :

$$\psi_\lambda = \sum C_{\lambda\alpha} \psi_\alpha(r) \quad (38)$$

Les $\psi_\alpha(r)$ sont les fonctions de bases et $C_{\lambda\alpha}$ sont les coefficients de développement.

Le cycle auto-cohérent : C'est une méthode itérative utilisée pour résoudre les équations de Kohn-Sham de manière auto-cohérente. Il implique plusieurs étapes : la construction d'une densité de charge initiale, la détermination du potentiel associé, la résolution des équations de Kohn-Sham, le mélange de la charge obtenue avec la charge initiale pour obtenir une nouvelle charge initiale. Ce processus est répété jusqu'à ce qu'un critère de convergence prédéfini soit atteint.

2.5 LES EFFETS D'ÉCHANGE ET DE CORRÉLATION ÉLECTRONIQUE

Les interactions entre électrons peuvent être classées en deux catégories : l'échange et la corrélation.

L'effet d'échange découle du principe de Pauli, qui stipule que deux électrons ne peuvent pas occuper le même état quantique avec le même spin. Cela entraîne une antisymétrie de la fonction d'onde électronique, qui est prise en compte dans la théorie Hartree-Fock par le déterminant de Slater. L'effet d'échange est donc lié à l'antisymétrie de la fonction d'onde et à l'interdiction des états où deux électrons occupent le même état quantique.

Les effets de corrélation sont le résultat des interactions coulombiennes répulsives entre les électrons. Ces interactions sont décrites par une fonction dépendant de la distance entre les électrons. Les effets de corrélation sont principalement dus aux interactions entre les électrons de cœur dans les atomes ou les molécules. Contrairement à l'effet d'échange, les effets de corrélation ne dépendent pas du spin des électrons, mais plutôt de leur charge.

En résumé, l'effet d'échange est lié à l'antisymétrie de la fonction d'onde électronique et à la violation du principe de Pauli, tandis que les effets de corrélation sont dus aux interactions coulombiennes répulsives entre les électrons. Ces deux effets jouent un rôle essentiel dans la description des propriétés électroniques des systèmes quantiques.

2.5.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la LDA (Local Density Approximation) [10, 11], un système non homogène est traité comme localement homogène. Cette approximation repose sur la connais-

sance de la fonction $\epsilon_{xc}(n)$, qui représente l'énergie d'échange-corrélation par particule pour un gaz homogène de densité n . La partie d'échange, $\epsilon_x(n)$, est calculée à l'aide de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [12], tandis que la partie de corrélation, $\epsilon_c(n)$, est estimée à partir de calculs Monte Carlo quantiques réalisés par David M. Ceperly et Berni J. Alder (CA) [13]. Ces résultats sont ensuite paramétrés sous différentes formes.

En utilisant ces informations, nous pouvons définir une fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation locale, $E_{xc}[\rho]$, qui dépend de la densité électronique ρ . Cette fonctionnelle est utilisée pour calculer l'énergie totale du système électronique en interaction. L'approximation de la LDA offre une méthode pratique pour prendre en compte les effets d'échange et de corrélation dans les calculs de propriétés électroniques des systèmes quantiques.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d\mathbf{r} \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) \quad (39)$$

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{d}{dn} [n \epsilon_{xc}(n)]_{n=\rho(\mathbf{r})} \quad (40)$$

d'où :

$$\epsilon_x(n) = -\frac{3^{\frac{4}{3}}}{16\pi^{\frac{4}{3}}} \frac{e^2}{\epsilon_0} n^{1/3} \equiv -an^{1/3}, \quad (41)$$

de sorte que

$$E_x^{LDA}[\rho] = -a \int d\mathbf{r} \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}), \quad V_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{4}{3} a \rho^{\frac{1}{3}}(\mathbf{r}) \quad (42)$$

2.5.2 Approximation de la densité de spin locale (LSDA)

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et nécessite une extension de l'approximation LDA à l'approximation LSDA (Local Spin Density Approximation). Dans cette approximation, nous prenons en compte la possibilité que les densités de spin $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ et $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ ne soient pas égales, ce qui peut se produire en présence d'un champ magnétique H . Ainsi, l'équation de Schrödinger à une particule (30) est remplacée par deux équations distinctes pour les spins $\sigma = \uparrow$ et $\sigma = \downarrow$ [9] :

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \mu_{\beta} \sigma H + V_{eff,\sigma}(\mathbf{r}) \right] \psi_{\lambda\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\lambda\sigma} \psi_{\lambda\sigma}(\mathbf{r}), \quad (43)$$

L'équation (30) devient :

$$\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\epsilon_{\lambda\sigma} < \epsilon_F} |\psi_{\lambda\sigma}(\mathbf{r})|^2, \quad (44)$$

et le potentiel effectif (34) devient :

$$V_{eff,\sigma}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc,\sigma}[\rho(\mathbf{r})], \quad (45)$$

où $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$. Dans le cadre de l'approximation de la LDA, nous exprimons le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(\mathbf{r})$ en utilisant cette densité totale des spins :

$$V_{xc,\sigma}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{d}{dn} [n \epsilon_{xc}(n)]_{n=\rho_{\sigma}(\mathbf{r})} \quad (46)$$

Nous sommes maintenant confrontés à un système d'équations couplées auto-cohérentes, car l'équation (43) pour $\sigma = \uparrow$ dépend de ρ_{\uparrow} à travers $V_{\text{eff},\uparrow}(r)$ et vice versa. À titre informatif, nous présentons une paramétrisation obsolète basée sur des calculs numériques [9].

$$V_{\text{xc},\sigma}^{\text{LDA}}[\rho(r)] = -\frac{1.222\text{Ry}}{r_s} \left[\beta(r_s) \pm \frac{1}{3} \frac{\delta(r_s)\zeta}{1 \pm 0.297\zeta} \right] \quad (47)$$

Dans ces équations, le paramètre r_s caractérise la densité totale au point r selon $\frac{4}{3}\pi(r_s a_0)^3 = 1/\rho(r)$, où a_0 est le rayon de Bohr. Le paramètre $\zeta = [\rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r)]/\rho(r)$ décrit la polarisation de spin, tandis que le signe $+(-)$ s'applique selon la composante de spin (\uparrow ou \downarrow). Les fonctions β et δ sont définies comme suit :

$$\beta(r_s) = 1 + 0.0545r_s \ln\left(1 + \frac{1.14}{r_s}\right) \quad (48)$$

$$\delta(r_s) = 1 - 0.035r_s + \frac{1.36r_s}{1 + 10r_s} \quad (49)$$

2.5.3 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA) est une amélioration de l'approche de la LDA qui prend en compte la non-uniformité et la non-localité du gaz d'électrons réel. Cette approche repose sur l'introduction du gradient de la densité électronique, ce qui permet de considérer chaque région non uniforme du gaz comme localement non uniforme. Ainsi, la contribution de $E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être calculée de manière cumulative en tenant compte de chaque portion non uniforme du gaz.

Ceci signifie que la fonctionnelle GGA peut être écrite sous une forme qui prend en compte de manière cumulative les contributions locales provenant de différentes régions du gaz électronique non uniforme :

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}[\rho] \approx \int d\mathbf{r} \epsilon_{\text{xc}}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \rho(\vec{r}) \quad (50)$$

dans laquelle $\epsilon_{\text{xc}}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ correspond à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons qui interagissent les uns avec les autres dans un environnement où la densité électronique varie localement. Différentes approches analytiques ont été proposées pour paramétriser cette fonction, notamment les paramétrisations de Langreth et Mehl [14], Lee, Yang et Par (LYP) [15], Becke (B88) [16], Perdew et Wang (PW91) [17], et Perdew, Burke et Ernzerhof [18].

L'approximation GGA est réputée pour ses améliorations par rapport à la LDA, notamment dans la description des systèmes magnétiques où les variations importantes de densité électronique sont mieux prises en compte.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* 79 (1926) 361.
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87 (1927) 457.
- [3] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24 (1928) 89.
- [4] V. Fock, *Z. Phys.* 61 (1930) 126.
- [5] V. Fock, *Z. Phys.* 62 (1930) 795.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 137 (6) (1965).
- [8] John M. Wills and Olle Eriksson, *Los Alamos Science* 26, 128 (2000)
- [9] Bernard Giovannini, *Cours de physique du solide avancée III IV, propriétés des métaux*, 2002
- [10] T. Starkloff and J.D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 5212.
- [11] G. Kresse, J. Hafner, R.J. Needs, *J. Phys. Condens. Matter* 4 (1992) 7451.
- [12] P.M.A. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 26 (1930) 376.
- [13] D.M. Ceperly, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [14] D.C. Langreth, M.J. Meht, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 1809.
- [15] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [16] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [17] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [18] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.

CHAPITRE 03

Approche pseudo-potentiel

APPROCHE PSEUDO-POTENTIEL

3.1 INTRODUCTION

L'ensemble des propriétés physiques des solides dépendent principalement des électrons de valence plutôt que des électrons de cœur, car les premiers jouent un rôle clé dans les réactions chimiques. L'approche des pseudo-potentiels (PP) offre une description quantique des interactions électroniques en se concentrant uniquement sur les électrons de basse énergie. Cela permet de réduire considérablement les ressources informatiques nécessaires pour les calculs théoriques de la structure électronique de la matière. Plusieurs méthodes ont été développées dans ce cadre et sont implémentées dans des codes de calcul tels que CASTEP [1], SIESTA [2], ABINIT [3], VASP [4].

3.2 QU'EST-CE QU'UN PSEUDO-POTENTIEL ?

L'approximation de Born-Oppenheimer nous permet de négliger les variables associées aux noyaux des atomes, mais il reste encore à traiter le grand nombre d'électrons, ce qui complexifie les calculs. Une solution possible pour surmonter ce problème est l'utilisation de la méthode du pseudo-potentiel. Le concept de base du pseudo-potentiel repose sur l'approximation du cœur gelé (frozen-core approximation) [5], qui consiste à considérer deux groupes d'électrons : les électrons de cœur, qui sont chimiquement inertes, et les électrons de valence, qui jouent un rôle essentiel dans la formation des liaisons chimiques. Dans cette approximation, les électrons de cœur et le noyau forment un potentiel effectif qui agit sur les électrons de valence, appelé pseudo-potentiel. Ce pseudo-potentiel prend en compte toutes les interactions entre le noyau et les électrons, ainsi qu'entre les électrons de cœur et les électrons de valence.

Dans la pratique, les fonctions d'onde proches du cœur ionique $\psi(r)$ sont remplacées par des fonctions d'onde fictives ou des pseudo-fonctions d'onde $\psi^{ps}(r)$. Ces pseudo-fonctions d'onde sont choisies de manière à éliminer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [6]. En dehors d'une sphère de rayon de coupure r_c autour de l'atome, l'égalité $\psi^{ps}(r) = \psi(r)$ est imposée. Cela signifie que les pseudo-fonctions d'onde sont plus lisses et moins oscillantes que les fonctions d'onde réelles. On peut ainsi définir le pseudo-potentiel comme un potentiel ionique effectif relativement doux qui n'agit que sur les électrons de valence (voir Figure 2.1).

La génération d'un potentiel se fait correctement à partir des deux caractéristiques importantes : sa douceur et sa transférabilité. Le terme douceur caractérise la possibilité de calculer l'énergie du système avec une petite valeur d'énergie de coupure E_{cut} . Plus la valeur de ce paramètre choisi est petite, plus le potentiel considéré comme doux. Le potentiel est transférable signifie que les résultats obtenus restent corrects si l'atome est placé dans un certain environnement chimique. Il faut estimer un rayon de coupure r_c convenable. Plus ce rayon sera élevé, plus les pseudo-potentiels seront lisses.

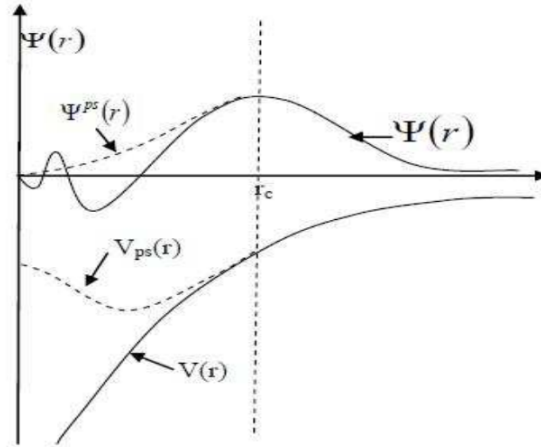


FIGURE 3.1 – Illustration schématisée le pseudo-potential de tout-électrons (lignes continues), pseudo-potential (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes.

3.3 PSEUDO-POTENTIEL À NORME CONSERVÉE :

L'introduction du principe de pseudo-potential à norme conservée représente la percée la plus significative dans le traitement des électrons de cœur. L'efficacité de ce principe a considérablement évolué, et cette évolution a été motivée par les objectifs suivants :

- Le pseudo-potential doit être le plus doux possible : nécessite évidemment un nombre réduit d'ondes planes afin de décrire les pseudo-fonctions d'ondes qui doivent être identiques aux fonctions d'ondes réels.

- Il doit être le plus transférable possible, ce qui signifie que le pseudo-potential généré pour une configuration atomique donnée doit reproduire d'autre de manière précise.

- La densité de charge construite en utilisant la pseudo-fonction doit reproduire la densité de charge de valence construite en utilisant la fonction d'onde réel avec une grande exactitude.

En 1979, Hamann, Schlüter et Chiang [7] ont proposé une méthode pour extraire des pseudo-potentials à partir des principes fondamentaux du calcul des atomes, ce qui conduit à une révolution dans ce champ.

Les caractéristiques nécessaires à la construction d'un potential à norme conservée plus efficace sont :

- Pour une configuration atomique donnée, les énergies propres de valence de la fonction d'onde tout électron et les pseudo-énergie sont égales.

- Les fonctions $\psi(r)$ et les pseudo-fonctions $\psi^{ps}(r)$ doivent être identiques au-delà d'un rayon de coupure r_c .

- L'intégration de 0 à r_c est la même pour chacune des fonctions (condition de conservation de la norme).

- Les deux types de fonctions d'ondes ont les mêmes dérivées logarithmiques et la même dérivée première par rapport à l'énergie pour tout $r \geq r_c$.

Avec le concept de conservation de la norme, la fonction d'onde réel est remplacée par une pseudo-fonction d'onde à laquelle est associé un pseudo-potential construit de telle sorte qu'il soit égale au potential à l'extérieur du rayon r_c autour de l'atome. À l'intérieur de r_c les deux types de fonctions d'ondes de valence sont différents mais leurs normes sont conditionnées pour être identiques.

3.3.1 La méthode de Troullier-Martins :

Troullier-Martins [8] ont proposé une paramétrisation pour des pseudo-potentiels à norme conservées. Cette paramétrisation est beaucoup plus simple malgré qu'elle impose des contraintes supplémentaires. Pour chaque moment orbital, les pseudo-fonctions ont la forme suivante :

$$\begin{cases} \phi_l^{ps}(r) = r^{l+1} e^{p(r)} \text{ pour } r \leq r_c^l \\ \phi_l^{ps}(r) = \phi_{nl}(r) \text{ pour } r \geq r_c^l \end{cases} \quad (51)$$

Avec

$$P(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (52)$$

Les coefficients c_n du polynôme $P(r)$ sont déterminés à partir des conditions suivantes :

- La conservation de la norme :

$$\int_{r < r_c^l} (\phi_l^{ps}(r))^2 dr = \int_{r < r_c^l} (\phi_{nl}(r))^2 dr \quad (53)$$

- L'égalité des fonctions d'ondes de valence et des pseudo-fonctions, ainsi de leurs quatre premières dérivées à $r = r_c$:

$$p(r_c^l) = \ln \left[\frac{p(r_c^l)}{r_c^{l+1}} \right] \quad (54)$$

$$p'(r_c^l) = \frac{p'(r_c^l)}{p(r_c^l)} - \frac{l+1}{r_c} \quad (55)$$

$$p''(r_c^l) = \frac{2m}{\hbar^2} (V_{\text{eff}}(r_c^l) - \varepsilon_{nl}) - \frac{2(l+1)}{r_c^l} p'(r_c^l) - [p'(r_c^l)]^2 \quad (56)$$

$$p^{(3)}(r_c^l) = \frac{2m}{\hbar^2} V'_{\text{eff}}(r_c^l) - \frac{2(l+1)}{(r_c^l)^2} p'(r_c^l) - \frac{2(l+1)}{r_c^l} p''(r_c^l) - 2p'(r_c^l) p''(r_c^l) \quad (57)$$

$$\begin{aligned} p^{(4)}(r_c^l) = & \frac{2m}{\hbar^2} V''_{\text{eff}}(r_c^l) - \frac{4(l+1)}{(r_c^l)^3} p'(r_c^l) + \frac{4(l+1)}{r_c^l} p''(r_c^l) \\ & - \frac{2(l+1)}{r_c^l} p'(r_c^l) p^{(3)}(r_c^l) - 2[p''(r_c^l)]^2 - 2p'(r_c^l) p^{(3)}(r_c^l) \end{aligned} \quad (58)$$

La courbure nulle de la pseudo-fonction écranté à l'origine :

$$c_2^2 + c_4(2l+5) = 0 \quad (59)$$

Cette approche est destinée à obtenir des pseudo-potentiels bien lisses.

3.4 PSEUDO-POTENTIEL À NORME RELAXÉE :

La conservation de la norme trouve ses limites dans l'étude des systèmes ayant des orbitales localisées (plusieurs ondes planes sont nécessaires pour les décrire au voisinage du noyau), comme dans le cas des métaux de transition, où le rayon de coupure r_c doit rester relativement faible. À cet effet, en 1990, Vanderbilt [9] a construit une nouvelle approche différente connue sous le nom de « pseudo-potentiel ultra doux », garantissant la précision des calculs en introduisant une transformation qui reformule le problème dans une base de fonctions lisses, augmentée par une fonction auxiliaire autour de chaque noyau, qui reproduit les variations abruptes de la densité. Ce changement a pour effet de réduire l'énergie de coupure nécessaire pour décrire les orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour les pseudo-potentiels à norme conservée. Comparé au pseudo-potentiel à norme conservée, le pseudo-potentiel ultra doux apporte une nette amélioration en termes de précision et de douceur des fonctions d'ondes. Cependant, cette méthode présente un inconvénient qui vient surtout des difficultés qu'il y a à les générer, et pour certaines gammes de matériaux, les pseudo-potentiels ainsi générés n'assurent pas une bonne transférabilité, ce qui est le cas des matériaux à fort moment magnétique.

Pour contourner ces inconvénients, nous avons choisi dans ce travail la méthode PAW (Projector Augmented Waves) développée par Bloch [10] avec une approche pseudo-potentiels formulée par Kress et Joubert [11].

3.5 LA MÉTHODE PAW :

3.5.1 Principe de la méthode PAW :

L'idée de la méthode PAW [10,11] est née du souci de restreindre le grand nombre de fonctions de base pour décrire une fonction d'onde typique dans un solide. Dans le contexte de PAW, la fonction d'onde est décrite en séparant l'espace en deux zones (figure 3.2) :

i) À l'intérieur des cœurs, la fonction d'onde oscille rapidement. Elle est développée sur une base d'ondes « partielles », calculées par résolution de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé.

ii) Dans la région interstitielle, la fonction d'onde est plus lisse. Elle est développée sur une base d'ondes planes.

Cependant, les fortes oscillations de la fonction d'onde réelle près du noyau atomique rendent compliqué le traitement numérique. L'idée est alors d'utiliser une transformation linéaire qui relie la fonction d'onde réelle à une pseudo fonction d'onde, plus lisse, qui rend le traitement numérique plus aisé.

Dans le code VASP, les données PAW utilisées sont standardisées. Pour une meilleure reproductibilité des calculs et ceci à travers une base de pseudo-potentiels PAW d'une part dans l'approximation GGA de type PW91 [12] appelée PAW-GGA et d'autre part dans l'approximation LDA de type Ceperley et Adler [13] paramétrisée par Perdew et Zunger [14] appelée PAW.

3.5.2 L'équation maîtresse de la méthode PAW :

On relie la fonction d'onde de Kohn-Sham mon-électronique $|\psi\rangle$ réelle à une pseudo fonction d'onde $|\tilde{\psi}\rangle$ grâce à une transformation linéaire T telle que [15] :

$$|\psi\rangle = T|\tilde{\psi}\rangle \quad (60)$$

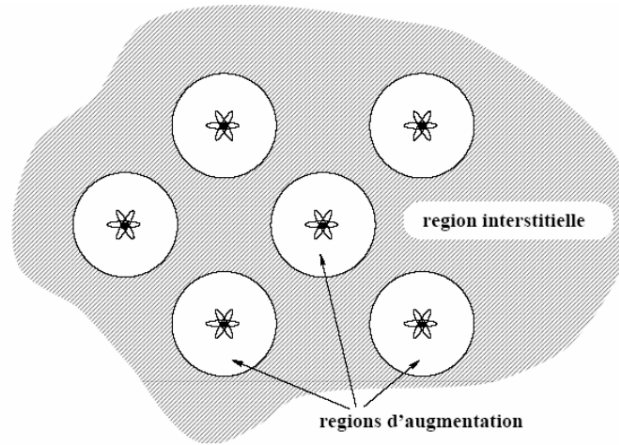


FIGURE 3.2 – Décomposition de l'espace physique en région de cœurs et en région interstitielle.

et

$$T = 1 + \sum_{\mathbf{R}} \tilde{T}_{\mathbf{R}} \quad (61)$$

Dans l'équation (61), les $\tilde{T}_{\mathbf{R}}$ sont des contributions locales, appelées corrections PAW, centrées sur un atome à la position \mathbf{R} et qui n'ont d'action qu'à l'intérieur d'une sphère $\Omega_{\mathbf{R}}$ située autour du noyau appelée sphère PAW. En dehors de la sphère PAW, l'équation (61) implique que la fonction d'onde réelle coïncide avec la pseudo-fonction d'onde. En combinant les équations (60) et (61), on obtient :

$$|\psi\rangle = \left(1 + \sum_{\mathbf{R}} \tilde{T}_{\mathbf{R}} \right) |\tilde{\psi}\rangle \quad (62)$$

À l'intérieur des sphères PAW, les corrections sont ajoutées à la pseudo fonction d'onde $|\tilde{\psi}\rangle$. Ces corrections sont notées $|\psi\rangle_{\Omega_{\mathbf{R}}}$ et $|\tilde{\psi}\rangle_{\Omega_{\mathbf{R}}}$, et sont respectivement les expressions de la fonction d'onde réelle et de la pseudo fonction d'onde à l'intérieur des sphères PAW. La fonction d'onde réelle est donc exprimée de la façon suivante :

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + |\psi\rangle_{\Omega_{\mathbf{R}}} - |\tilde{\psi}\rangle_{\Omega_{\mathbf{R}}} \quad (63)$$

À l'intérieur des sphères PAW, $|\tilde{\psi}\rangle_{\Omega_{\mathbf{R}}}$ peut être d'enveloppée sur une base de pseudo ondes partielles $|\tilde{\phi}_{\mathbf{R}L_n}\rangle$. Les indices représentent respectivement le site atomique \mathbf{R} , le moment angulaire $L = (l, m)$ et un indice additionnel n destiné à différencier plusieurs ondes partielles localisées sur un même site \mathbf{R} et possédant le même moment angulaire L . Pour la suite, nous utiliserons une notation simplifiée $|\tilde{\phi}_{\mathbf{R}L_n}\rangle \equiv |\tilde{\phi}_i\rangle$, avec $i = \mathbf{R}L_n$. On a alors :

dans la sphère PAW

$$|\psi\rangle_{\Omega_{\mathbf{R}}} = \sum_i |\phi_i\rangle c_i \quad (64)$$

Par conséquent, nous avons maintenant l'expression de la fonction d'onde réelle $|\psi\rangle$ en fonction des $|\tilde{\psi}\rangle$, $|\phi_i\rangle$ et $|\tilde{\phi}_i\rangle$:

$$|\psi_i\rangle = |\tilde{\psi}_i\rangle + \sum_i |\phi_i\rangle c_i - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i \quad (65)$$

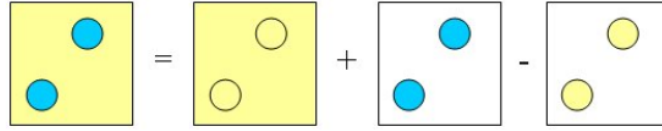


FIGURE 3.3 – Représentation schématique de l'équation maîtresse de la méthode PAW.

L'équation (65) est l'équation maîtresse de la méthode PAW. À l'extérieur des sphères PAW, les contributions locales (2^e et 3^e termes) s'annulent et la fonction d'onde réelle est égale à la pseudo fonction d'onde. À l'intérieur des sphères PAW, la fonction d'onde réelle est égale à la pseudo fonction d'onde à laquelle on ajoute une correction PAW locale. L'équation (66) peut être schématisée comme sur la figure 3.3 : la fonction d'onde réelle (à gauche de l'équation) est relativement lisse dans la région interatomique (en jaune) alors qu'elle oscille rapidement dans la région près du noyau (en bleu). Elle est alors décomposée en la somme de la pseudo-fonction d'onde, qui est lisse dans toutes les régions de l'espace et des ondes partielles à l'intérieur des sphères PAW. Cependant, comme les contributions dans les sphères PAW ont déjà été prises en compte dans la pseudo-fonction d'onde, il est nécessaire de les retrancher de la somme. Le dernier terme est donc un terme de double comptage. Une fois que la transformation T est connue, il est alors possible d'obtenir les propriétés physiques du système, par exemple une observable A , soit à partir de la fonction d'onde réelle en calculant la valeur moyenne $\langle A \rangle$ de l'opérateur A :

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle, \quad (66)$$

soit à partir de la pseudo-fonction d'onde en utilisant le pseudo opérateur $\tilde{A} = T^* A T$:

$$\langle A \rangle = \langle \tilde{\psi} | \tilde{A} | \tilde{\psi} \rangle \quad (67)$$

3.5.3 Détermination des coefficients de développement en ondes partielles : les fonctions projecteurs :

Dans l'équation (65), les coefficients c_i du développement en ondes partielles doivent être déterminés. Ils sont identiques pour les pseudo-ondes partielles et les ondes partielles réelles et sont définis comme les produits scalaires de la pseudo-fonction d'onde avec des fonctions projecteurs \tilde{p}_i :

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle \quad (68)$$

Il y a exactement un projecteur \tilde{p}_i pour chaque onde partielle (pseudo et réelle). À l'intérieur des sphères PAW, on peut donc exprimer les pseudo fonctions d'onde en termes de projecteurs :

$$|\tilde{\psi}\rangle_{\Omega_R} = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle \quad (69)$$

Dans les sphères PAW, $|\tilde{\psi}\rangle_{\Omega_R}$ doit être égale à $|\psi\rangle$, ce qui conduit à :

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | = 1, \quad (70)$$

et

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij} \quad (71)$$

En résumé, la méthode PAW définit une transformation linéaire qui établit un lien entre une fonction d'onde réelle et une pseudo fonction d'onde numériquement adaptée. Grâce à cette transformation, la fonction d'onde réelle peut être déterminée à partir de la pseudo fonction d'onde *via* la relation (65). Les trois grandeurs qui déterminent la transformation linéaire sont donc :

Les ondes partielles réelles $|\phi_i\rangle$ dans les sphères PAW qui sont obtenues en intégrant l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé.

Pour chaque onde partielle $|\phi_i\rangle$ réelle, la pseudo-onde partielle $|\tilde{\phi}_i\rangle$ qui coïncide avec $|\phi_i\rangle$ hors de la sphère PAW.

Pour chaque pseudo onde partielle, la fonction projecteur qui est localisée dans la sphère PAW et qui obéit à la relation $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$.

3.5.4 Les états de cœur dans la méthode PAW

Nous n'avons jusqu'à maintenant parlé que des fonctions d'onde de valence. Les fonctions d'onde réelles de cœur sont décomposées de la même façon que les fonctions d'onde de valence. On notera toutefois quelques différences. Tout d'abord, il n'y a pas besoin de spécifier des fonctions projecteurs pour les états de cœur et les coefficients de développement en ondes partielles valent tous 1. De plus, dans l'approximation des cœurs gelés, les états de cœur sont importés de ceux de l'atome isolé, comme dans les méthodes pseudo-potentiels. La méthode PAW tient compte de la densité de charge des états de cœur et permet ainsi d'obtenir l'énergie totale des électrons de valence et des électrons de cœur gelés. La méthode PAW offre cependant la possibilité d'optimiser les électrons de cœur durant le cycle auto-cohérent.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] <http://www.castep.org/Main/HomePage>
- [2] <http://www.icmab.es/siesta/>
- [3] <https://www.abinit.org>
- [4] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
- [5] <http://www.physique-quantique.wikibis.com/pseudo-potentiel.php>
- [6] A. Zaoui and F. El Haj Hassan, *J. Phys. : Condens. Matter* 13 253 (2001).
- [7] Bachelet, G. B., Hamann, D. R., & Schlüter, M. (1982). Pseudopotentials that work : From H to Pu. *Physical Review B*, 26(8), 4199.
- [8] N.Troullier and J.L. Martins,*Phys.Rev.B*43,1993(1991).
- [9] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 47, 10142 (1993).
- [10] P. E. Blochl, *Phys.Rev. B* 50, 17953 (1994).
- [11] G. Kresse, D. Joubert, *Phys.Rev. B* 59 1758 (1999).
- [12] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 2471 (1992).
- [13] D.M. Ceperly, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, pp 566-569, 1980.
- [14] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 45, 5048 (1981).
- [15] Boris Dorado, Etude des propriétés de transport atomique dans le dioxyde d'uranium par le calcul de structure électronique : influence des fortes corrélations, 2010, université AIX-MARSEILLE II, faculté de LUMINY, thèse, France.

CHAPITRE 04

la spintronique et les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

4.1 INTRODUCTION

L'électronique classique repose sur l'utilisation de la charge électrique des électrons pour le transport de l'information. Cependant, l'introduction du spin des électrons a ouvert la voie à une nouvelle discipline de la physique appelée "l'électronique de spin". L'électron possède en effet une propriété intrinsèque appelée spin qui peut être décrite comme une rotation de la particule sur elle-même. Cette propriété est à l'origine de nombreux phénomènes physiques, tels que l'effet Hall quantique et l'effet tunnel magnétique.

La spintronique [1, 2] est une technologie émergente qui exploite l'influence du spin des électrons sur la conduction électrique. Cette technique est basée sur l'état de spin des porteurs, qui peut être dans l'état "up" ou "down", en plus de leur charge.

La spintronique est devenue possible grâce à la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 par les chercheurs franco-allemands Albert Fert et Peter Grünberg [3, 4]. La GMR est un phénomène qui se produit lorsque les électrons traversent une couche magnétique mince et qu'ils sont soumis à l'influence du champ magnétique. Ce phénomène conduit à une variation de la résistance électrique de la couche magnétique en fonction de l'orientation du champ magnétique. L'utilisation de la GMR a permis d'augmenter considérablement la capacité de stockage des disques durs des ordinateurs, en permettant d'augmenter la densité de stockage de l'information. La spintronique a également permis le développement de nouveaux types de dispositifs, tels que les mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM), qui présentent des avantages par rapport aux mémoires traditionnelles, tels que la consommation d'énergie plus faible et une plus grande vitesse de lecture et d'écriture.

L'influence de la polarisation de spin sur la mobilité des électrons a été découverte par Mott en 1936 [5]. Dans les années 1960, des physiciens ont démontré expérimentalement et décrit théoriquement l'effet de la polarisation de spin sur les propriétés électroniques des matériaux ferromagnétiques [6, 7]. Cette découverte a ouvert la voie à de nombreuses applications dans les domaines de la mémoire magnétique, de la détection magnétique, et de la logique spintronique.

La recherche de nouveaux matériaux pour l'électronique de spin est un domaine en pleine expansion, car les matériaux actuels présentent encore des limites technologiques. Les chercheurs cherchent des matériaux qui présentent une forte polarisation de spin, une stabilité thermique et une faible dissipation d'énergie. Parmi les matériaux étudiés, on peut citer, les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS : Diluted Magnetic Semiconductors), qui présentent la particularité de pouvoir être modulés électroniquement, tout en conservant des propriétés magnétiques intéressantes. Les DMS sont des semiconducteurs dans lesquels des atomes magnétiques, tels que le manganèse ou le fer, sont insérés à faible concentration dans la matrice du semiconducteur. Ces atomes magnétiques peuvent influencer les propriétés de transport des électrons dans le matériau, en particulier la polarisation de spin. Les DMS sont donc des matériaux hybrides, alliant les propriétés des semiconducteurs et des matériaux ferromagnétiques.

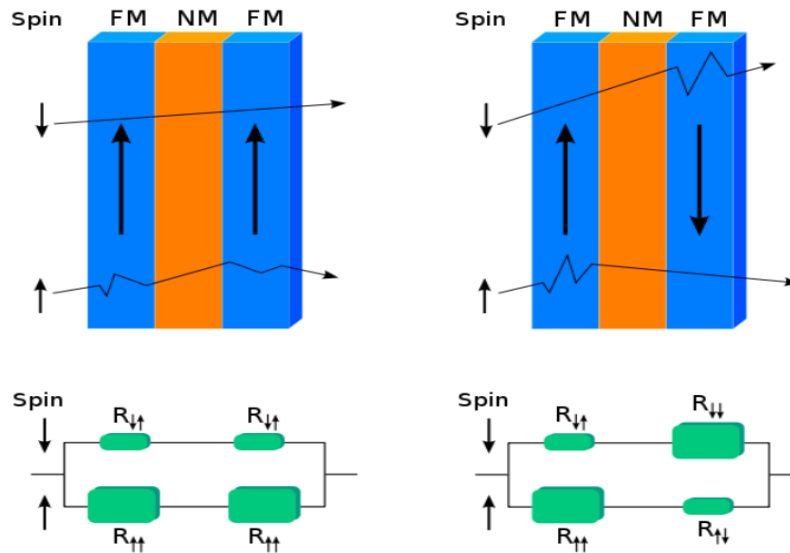


FIGURE 4.1 – Principe de fonctionnement d’une vanne de spin (couches ferromagnétiques (FM) séparées par une barrière métallique non magnétique (NM)) utilisant l’effet de la magnétorésistance géante (GMR). Lorsque le spin des électrons qui traversent ce système est orienté dans le même sens que l’aimantation du matériau, on obtient un état de faible résistance. Par contre, si le spin des électrons et l’aimantation du matériau ont une orientation antiparallèle, la résistance est plus importante [10].

4.2 LA MAGNÉTORÉSISTANCE GÉANTE (GMR) :

La spintronique a vu le jour en 1988 suite à la découverte de la magnétorésistance géante dans des multicouches constituées d’alternances de fines couches de fer et de chrome par deux équipes indépendantes : Albert Fert de l’Université de Paris-Sud Orsay [8] et Peter Grunberg du Centre de recherche de Julich en Allemagne [9]. Les chercheurs ont constaté que la résistivité électrique entre chaque couche dépendait de l’alignement relatif de l’aimantation de chacune d’entre elles, créant ainsi l’effet de magnétorésistance géante (GMR). Cette percée repose sur un empilement de multicouches métalliques, ferromagnétiques et non magnétiques. En reconnaissance de leur contribution majeure, Albert et Peter ont reçu le prix Nobel de physique en 2007 [11]. De manière phénoménologique, la magnétorésistance géante (GMR) se base sur un modèle dans lequel le courant électrique, dans un matériau ferromagnétique à basses températures, est porté par deux canaux parallèles d’électrons de spins différents (up et down) [12]. En l’absence de champ magnétique extérieur, les couches ferromagnétiques (FM) successives ont des aimantations opposées, ce qui entraîne une résistance électrique plus importante pour les multicouches. En revanche, en présence d’un champ magnétique, toutes les aimantations des couches FM sont colinéaires, ce qui réduit considérablement la résistance électrique de la structure. Ainsi, une meilleure conduction à travers les couches ferromagnétiques est obtenue par les électrons d’une direction de spin, connue sous le nom de direction de spin majoritaire (voir Figure 4.1). Lorsque le moment magnétique de toutes les couches est parallèle, la moitié des électrons sont de spin majoritaire dans toutes les couches magnétiques, ce qui induit un effet de court-circuit par un canal de conduction de faible résistance électrique. En revanche, dans la configuration antiparallèle, les électrons des deux directions de spin sont ralentis dans une couche ferromagnétique sur deux, ce qui entraîne une résistance plus importante et l’effet de court-circuit disparaît. La magnétorésistance géante a été perçue comme un nouveau phénomène très utile pour la réalisation de capteurs de champ magnétique ultrasensibles par les industriels de l’enregistrement magnétique, peu de temps

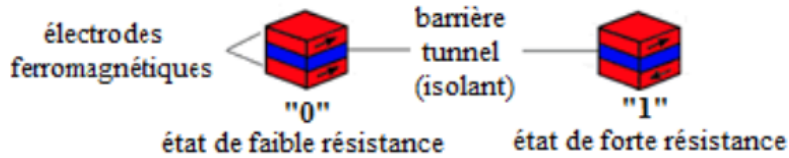


FIGURE 4.2 – Représentation des cellules mémoires constituées d'une jonction tunnel magnétique (MTJ).

après sa découverte. En particulier, les têtes de lecture de disques durs d'ordinateurs ont bénéficié de cette avancée technologique. La GMR a connu sa première application industrielle en 1998, lorsque IBM a introduit des vanes de spin dans les têtes de lecture des disques durs d'ordinateurs [13]. Ces vanes de spin sont constituées de deux couches magnétiques presque entièrement indépendantes, séparées par une couche non magnétique suffisamment épaisse pour éviter tout couplage antiferromagnétique entre les deux couches. Elles présentent une magnétorésistance géante à champ faible (quelques mT).

4.3 LA MAGNÉTORÉSISTANCE TUNNEL (TMR) :

La magnétorésistance tunnel (TMR pour Tunneling Magnetoresistance) est un effet similaire à la GMR, qui est observé dans des jonctions tunnel magnétiques (MTJ) à température ambiante. Ce phénomène a été développé par IBM-Almaden [14, 15, 16] dans le but d'améliorer la sensibilité de l'élément magnéto-résistif pour l'utiliser dans les disques durs d'ordinateurs. Les MTJ sont constituées de deux électrodes ferromagnétiques (une couche libre et une couche piégée) de coercivités magnétiques différentes, séparées par une fine couche isolante appelée barrière tunnel, dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre (voir la figure 4.2). Lorsqu'un électron est injecté perpendiculairement au plan de la jonction tunnel, il est polarisé par les couches magnétiques qu'il traverse, et peut passer à travers la barrière isolante par effet tunnel. Cette transmission tunnel n'est possible que pour certaines orientations des aimantations des deux électrodes et des spins des électrons.

La magnétorésistance dans ces composés est remarquablement trois fois plus élevée que celle observée dans la GMR, et ce, à température ambiante. Cette amélioration atteint une variation de 50

L'effet de la magnétorésistance tunnel a été observé pour la première fois en 1975 par le physicien français Michel Jullière, dans des jonctions à basse température composées d'électrodes ferromagnétiques de Fe et de Co, séparées par une fine couche semi-conductrice d'oxyde de germanium [17]. À partir de ces expériences, Jullière a déduit une dépendance de la TMR avec la polarisation p en spin des deux électrodes ferromagnétiques, proportionnelle à la différence de densités d'états à l'énergie de Fermi des spins up n_{\uparrow} et down n_{\downarrow} , telle que :

$$p = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}} \quad (72)$$

Un changement de configuration des aimantations d'un état parallèle vers un état antiparallèle entraîne donc un changement de courant électrique à travers la barrière tunnel.

Dans ce modèle de Jullière, la TMR est définie par :

$$\text{TMR} = \frac{2p_1p_2}{1 - p_1p_2} \quad (73)$$

p_j avec $j = 1$ ou 2 est la polarisation du courant dans chacune des électrodes au niveau de Fermi. Cette quantité est sans dimension et s'exprime couramment en %.

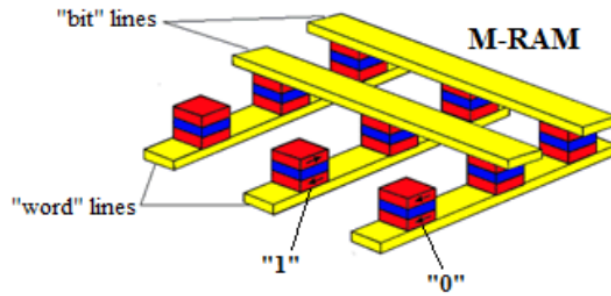


FIGURE 4.3 – Architecture d’une mémoire MRAM construite à partir des MTJ connectées à un réseau de lignes conductrices appelées « bit » line et « word » line.

Après plusieurs tentatives, ce n’est que vingt ans plus tard, en 1995, que Moodera *et al.* [18] ont pu observer une TMR conséquente à température ambiante mesurée sur une jonction de type $\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ ou $\text{NiFe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$. La TMR atteinte est 11.8% à 295K.

Cette découverte a ouvert la voie à de nombreuses applications dans les domaines des composants électroniques, notamment dans les mémoires non volatiles (MRAM), les composants logiques, les composants de radiofréquence pour les télécommunications et les capteurs hypersensibles de champs magnétiques.

4.3.1 Exemples d’applications :

4.3.1.1 Mémoires magnétiques à accès aléatoires (MRAM) :

La génération future de dispositifs spintroniques s’appuiera sur l’utilisation de la GMR en courant perpendiculaire aux couches ou de la TMR. Cette géométrie verticale permet l’intégration des MTJ dans des circuits à très haute densité de la microélectronique, en particulier les MTJ de taille submicronique qui sont utilisées dans un nouveau type de circuits de mémoire appelés MRAM (Magnetic Random Access Memory) [19, 20, 21].

La figure 4.3 illustre l’architecture d’un MRAM reposant sur des jonctions tunnel magnétiques (MTJ), où chaque point de stockage de données correspond à une MTJ située à l’intersection de lignes de « bit » et de lignes de « word ». Le stockage d’un bit s’effectue en plaçant la jonction tunnel dans l’une des deux configurations magnétiques possibles : la configuration parallèle (état de basse résistance représentant un « 0 » logique) ou la configuration antiparallèle (état de forte résistance représentant un « 1 » logique). Cette géométrie verticale permet d’insérer des MTJ de taille submicronique dans des circuits de très haute densité de la microélectronique, offrant ainsi de nouvelles possibilités pour les circuits mémoires. Le MRAM constitue un exemple d’application prometteuse de cette technologie, comme le montrent les travaux de recherche récents [19, 20, 21].

L’écriture de l’information dans la MTJ est réalisée par l’application d’un courant dans les lignes de « bit », créant ainsi deux champs magnétiques orthogonaux au niveau de la jonction, qui vont changer l’orientation de l’aimantation. Pour lire l’information stockée sur un bit, le niveau de résistance de la jonction tunnel est mesuré.

La technologie MRAM, qui utilise des jonctions tunnel magnétiques, combine les principales caractéristiques de la SRAM (mémoire vive statique) et de la DRAM (mémoire vive dynamique), telles que la vitesse et l’endurance, avec l’énorme avantage d’être non volatile, c’est-à-dire de pouvoir conserver les données en l’absence d’alimentation électrique. Avec cette mémoire, il n’est plus nécessaire de recharger les données au démarrage de l’ordinateur ou de l’appareil équipé, et la dynamique de l’aimantation permet d’atteindre une vitesse

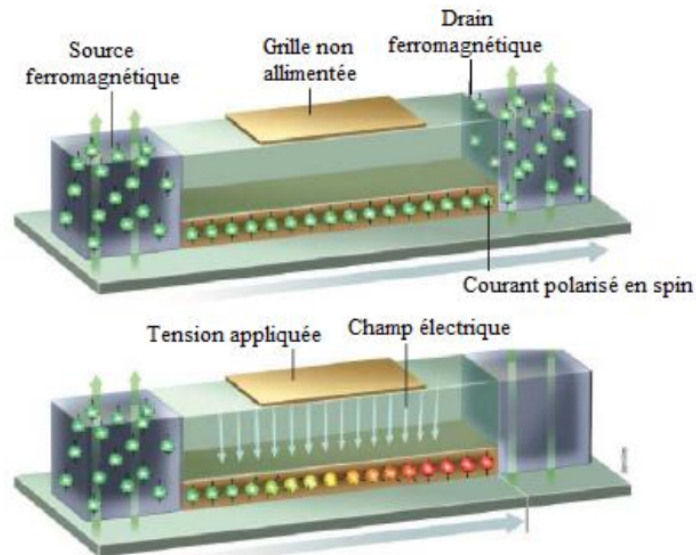


FIGURE 4.4 – Représentation schématique d'un spin FET [24].

élevée de lecture et d'écriture. La consommation d'énergie est donc plus faible que pour les mémoires classiques, telles que les DRAM ou les SRAM. Cette technologie MRAM sera donc très intéressante pour les appareils électroniques portatifs tels que les ordinateurs portables, les téléphones portables, les agendas électroniques, etc.

4.3.2 *Spin FET* :

La proposition théorique du composant Spin FET, également connu sous le nom de Spin Field Effect Transistor, a été avancée par Data et Das [22] et implique l'injection de porteurs de charge spin polarisés dans des nano-structures semi-conductrices.

Le Spin FET est composé d'une source et d'un drain en matériau ferromagnétique, séparés par un canal constitué d'une hétérostructure semi-conductrice formant un gaz d'électrons libres (voir figure 4.4). La grille métallique est isolée du canal par une couche de matériau isolant. La source, qui agit comme un injecteur de spin, envoie des électrons polarisés en spin dans le canal en direction du drain, qui agit comme un détecteur de spin.

En appliquant une tension à la grille, un champ électrique est créé dans le canal, qui peut entraîner la rotation des spins électroniques par le phénomène de prédiction de Rashba [23]. Si les spins des porteurs injectés restent orientés dans le sens de l'aimantation de la source et du drain, le courant peut passer et le transistor est en état « On ». En revanche, si les spins ne sont pas alignés, le courant ne passe pas et la résistance à l'interface augmente, entraînant le passage du transistor en état « Off ». Bien que ce dispositif soit théoriquement viable, il n'a pas encore été réalisé expérimentalement et demeure l'un des principaux défis de la recherche dans le domaine de la spintronique.

4.3.3 *Spin LED* :

Le spin LED (Light Emitting Diode) est une diode électroluminescente dotée d'un injecteur polarisant le courant en spin. Sa structure est constituée d'un injecteur de porteurs polarisés en spin et d'une zone de recombinaison des électrons et des trous formant une diode. La mesure du degré de polarisation circulaire de l'électroluminescence produite par les recombinaisons

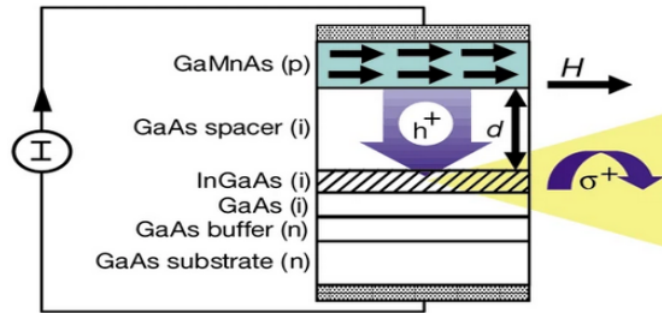


FIGURE 4.5 – Diode électroluminescente Spin LED (Spin Light Emitting Diode).

naisons radiatives permet de déduire la polarisation de spin injectée dans le semi-conducteur. La figure 4.5 présente le schéma d'un tel dispositif [25]. Les trous spin-polarisés sont injectés à travers une couche de semi-conducteur magnétique en GaMnAs. Un courant spin-polarisé est véhiculé dans la couche non magnétique en GaAs jusqu'au puits quantique en InGaAs où les trous polarisés se recombinent avec les électrons de même spin, produisant ainsi une émission de photons polarisés circulairement. Ce dispositif fonctionne en l'absence de champ magnétique pour des températures inférieures à 110K, la température de Curie de GaMnAs. Le spin LED est un élément clé de la spintronique optique et est prometteur pour des applications en télécommunications et en traitement optique de l'information.

4.4 LES SEMI-CONDUCTEURS MAGNÉTIQUES DILUÉS (DMSS) :

4.4.1 Introduction :

La création de dispositifs exploitant la propriété quantique du spin de l'électron plutôt que sa charge nécessite l'utilisation de matériaux dont les propriétés électroniques et magnétiques sont fortement couplées. Cette fonctionnalité est présente dans les matériaux ferromagnétiques dans lesquels les interactions d'échange ont une valeur significative. Ces matériaux doivent donc être ferromagnétiques avec des températures de Curie supérieures à la température ambiante. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont des alliages semi-conducteurs dans lesquels une partie de la maille est remplacée par des atomes magnétiques en substitution. Les DMS sont des matériaux de type II-VI, IV-VI, III-V ou IV, qui se distinguent par leur matrice semi-conductrice hôte dans laquelle une fraction x des cations (quelques pourcents) est substituée aléatoirement par des ions magnétiques à couche 3d (Co, Fe, V, Mn...) et 4f (Gd, Eu, Er...), partiellement remplies (voir la Figure 3.6.c).

4.4.2 Les semiconducteurs ferromagnétiques :

Dans ce type de matériaux, les propriétés ferromagnétiques et semi-conductrices coexistent. Une grande quantité d'éléments magnétiques tels que des métaux de transition ou des terres rares est introduite, de sorte que les atomes magnétiques forment un réseau cristallin bien défini avec les atomes de la matrice, comme illustré sur la figure 4.6.a. Cela permet de créer une phase parfaitement définie dans ces matériaux, également connus sous le nom de CMS (Concentrated Magnetic Semiconductors). Les principaux matériaux de cette classe sont les chalcogénures à base d'euprium EuX ($X=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$) [27], ainsi que les composés à base de chrome de structure spinelle tels que CdCr_2S_4 et CdCr_2Se_4 [28].

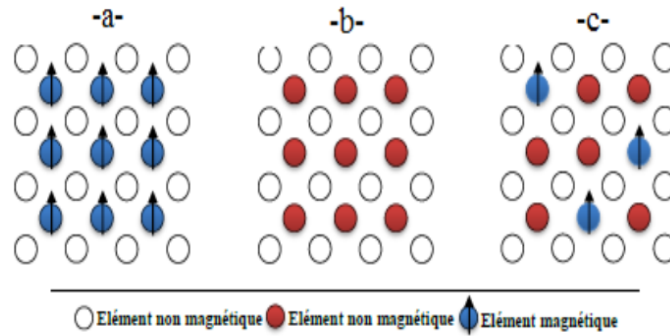


FIGURE 4.6 – Différents types de semi-conducteurs d'après H. Ohno [33].

Le ferromagnétisme observé dans ces matériaux s'explique par un couplage indirect entre les moments magnétiques locaux des ions d'euprium (de symétrie f) ou de chrome (de symétrie d), via les porteurs de charge délocalisés (de symétrie S). Ce résultat met en évidence l'importance de l'interaction entre les propriétés magnétiques et semi-conductrices. Toutefois, la recherche sur ces matériaux a été abandonnée pour plusieurs raisons : la structure cristalline de ces matériaux est très différente de celle des semi-conducteurs usuels (Si, GaAs), ce qui rend difficile leur intégration dans le domaine de la microélectronique. De plus, la température de Curie de ces alliages est bien en dessous de la température ambiante, ce qui rend leur application industrielle impossible.

4.4.3 Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs) :

Les DMS II-VI, essentiellement constitués de tellure et de sélénium dopés au manganèse ($A_{1-x}^{II}Mn_xB^{VI}$, où $A^{II} = Zn, Cd, Hg$ et $B^{VI} = Se, Te$), ont été l'objet d'études intensives dans les années 70 et 80 [29]. L'intérêt particulier porté au manganèse dans l'élaboration des DMS du groupe II-VI vient de sa solubilité exceptionnelle, pouvant atteindre 90% dans cette famille de semi-conducteurs. En comparaison, le manganèse est beaucoup moins soluble dans les semi-conducteurs du groupe III-V. Les propriétés magnétiques de ce type de DMS sont dominées par l'échange direct antiferromagnétique entre les atomes de manganèse (spin localisé). Ceci induit des phases ferromagnétiques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semi-conducteurs a permis de mettre en évidence une phase FM induite par les porteurs (trous) itinérants [30,31]. Cette découverte vient confirmer une étude préalable menée par T. Dietl *et al.*, qui ont mis en évidence une phase ferromagnétique dans des semi-conducteurs de type p dopés au manganèse. En utilisant le modèle de Zener [32], ces chercheurs ont montré que l'interaction d'échange p-d entre les ions magnétiques et les porteurs itinérants est à l'origine de l'ordre magnétique observé. Cette interaction est fortement influencée par le nombre d'électrons dans la bande d et leur configuration spinale (haut spin ou bas spin). Par conséquent, l'état magnétique et la température de Curie dépendent de l'impureté magnétique incorporée et du semi-conducteur hôte. Ainsi, selon que le niveau d'énergie du métal de transition se situe dans la bande de valence ou au milieu du gap du semi-conducteur, il est possible d'obtenir ou non une phase ferromagnétique.

La figure 4.7 représente les positions approximatives des niveaux d'énergie des états accepteurs et donneurs correspondant à l'introduction d'éléments de transition dans des matrices hôtes des groupes II-VI et III-V par rapport aux sommets des bandes de conduction et de valence.

Dans le cas des DMS II-V, les niveaux d'atome donneurs sont associées à la transition $2^+ \rightarrow 3^+$, tandis que ceux des atomes accepteurs correspondent à la transition $2^+ \rightarrow 1^+$. Comme le

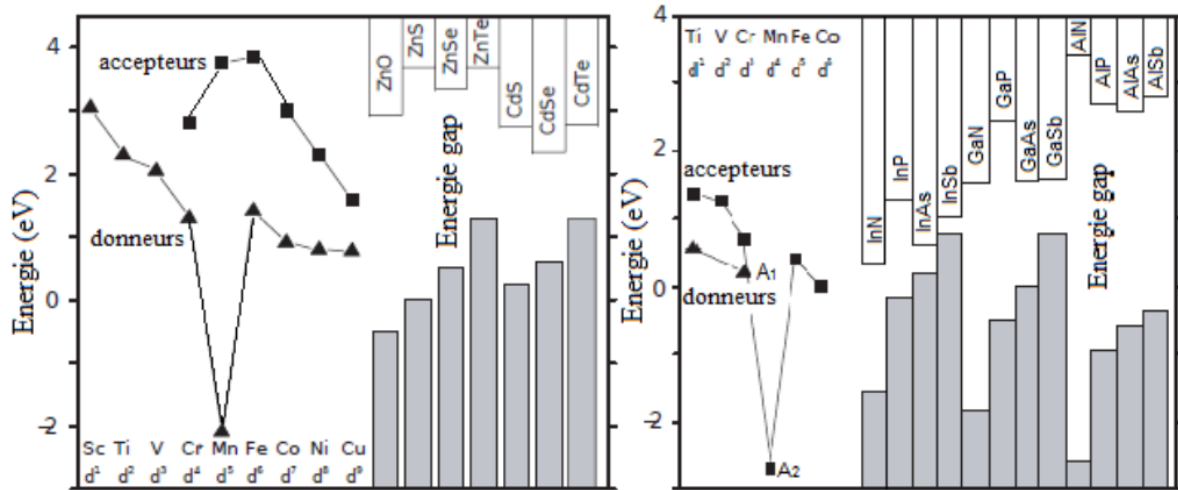


FIGURE 4.7 – Positions approximatives des niveaux d'énergie des atomes magnétiques donneurs et accepteurs par rapport aux sommets des bandes de conduction et de valence. À gauche semi-conducteurs du groupe II-VI, à droite semi-conducteurs du groupe III-V (D'après Dietl *et al.* [38, 39]).

montre la figure 4.7, les positions des niveaux accepteurs se trouvent au-dessus du sommet E_v de la bande de valence. Ainsi, pour obtenir des phases ferromagnétiques, il est nécessaire d'introduire des porteurs de charge pour inverser le signe des couplages magnétiques. Bien qu'il soit possible d'atteindre de forts taux de dopage en trous dans les matériaux du groupe II-VI [33], les échantillons ferromagnétiques obtenus présentaient des températures de Curie ne dépassant que quelques Kelvin.

Les semi-conducteurs III-V dopés au manganèse, essentiellement les DMS III-V, sont le sujet de nombreuses recherches. En 1989, le groupe de H. Ohno a signalé l'existence d'une phase homogène ferromagnétique du composé $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [34], suivi en 1992 par la démonstration que le ferromagnétisme était induit par les trous dans $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [35]. Ces deux publications ont motivé de nombreuses études sur les semi-conducteurs magnétiques du groupe III-V dopés au manganèse, en particulier le composé $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ dopé à 5% de Mn. Pour les semi-conducteurs III-V, les états donneurs correspondent à la transition $3^+ \rightarrow 4^+$, tandis que les états accepteurs sont associés à la transition $3^+ \rightarrow 2^+$. Les états accepteurs A_1 et A_2 expérimentalement déterminés pour les composés $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{P}$ [36] et $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$ [37] sont illustrés sur la figure 4.7. Si le niveau accepteur de Mn était situé en A_2 , tous les semi-conducteurs du groupe III-V seraient de type p et les conditions requises pour l'apparition d'une phase ferromagnétique selon le modèle de Zener seraient alors satisfaites.

Les semi-conducteurs GaAs et InSb peuvent être à la fois de type p et ferromagnétiques pour le Mn (en position A_1 ou A_2) ainsi que pour le Co dont le niveau d'énergie est situé dans le gap. Dans le cas du fer dans GaSb et InSb et pour le Co et le Mn (en position A_1) dans GaAs et InSb, les niveaux accepteurs sont proches du haut de la bande de valence, ce qui implique la formation d'un semi-conducteur de type p et, par conséquent, une phase ferromagnétique. Cependant, la faible solubilité du manganèse dans la matrice semi-conductrice empêche la réalisation d'une aimantation importante dans les DMSS, ce qui limite leur utilisation. De plus, leur faible température de Curie ($T_C = 110\text{K}$), qui reste inférieure à la température ambiante, constitue une autre limitation.

Dietl *et al.* [32] ont prédit, à partir de calculs basés sur le modèle de champ moyen, que les semi-conducteurs à grand gap tels que GaN et ZnO de type p ($p = 3.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$) dopés avec 5% de Mn dans la configuration $3d^5$ (Mn^{2+}) auraient des propriétés ferro-

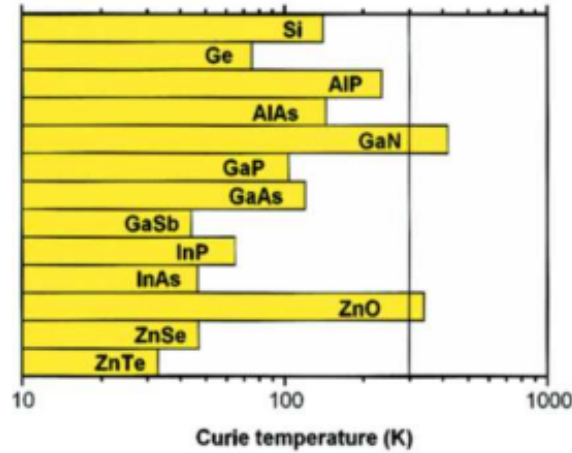


FIGURE 4.8 – Températures de Curie estimées pour différents semi-conducteurs de type p avec un dopage 5% de Mn et de 3.5×10^{20} trous par cm^3 (d'après Dietl et *al.* [32]).

magnétiques induites par les trous au-delà de 300 K (figure 4.8). Ces prédictions ont suscité de nombreux travaux expérimentaux sur le GaN et le ZnO, qui sont désormais considérés comme les meilleurs candidats pour des applications en spintronique.

4.4.4 Les interactions magnétiques dans les DMSS :

Bien que l'origine du ferromagnétisme dans les DMSS ne soit pas encore entièrement élucidée, les mécanismes connus permettent de décrire les interactions en jeu. En effet, il existe deux types d'interactions entre les électrons de type d des ions de transition et les électrons de semi-conducteur hôte : les interactions magnétiques $sp-d$ entre les porteurs délocalisés et les électrons des impuretés magnétiques, ainsi que les interactions $d-d$ entre les électrons des ions magnétiques. Ces mécanismes constituent des éléments importants pour comprendre les propriétés ferromagnétiques des DMSS.

4.4.5 Interactions entre porteurs localisés et délocalisés :

On peut considérer que le semi-conducteur magnétique dilué se compose de deux sous-systèmes en interaction électronique mutuelle : le premier sous-système correspond aux électrons sp des bandes de valence et de conduction du semi-conducteur, et le deuxième système correspond aux électrons $3d$ provenant des moments localisés des ions de l'élément de transition. Ces deux systèmes sont couplés par l'interaction d'échange $sp-d$, qui modifie ainsi leurs propriétés physiques intrinsèques. Les porteurs délocalisés se situent soit dans la bande de conduction, principalement composée des orbitales s des cations, soit dans la bande de valence, principalement composée des orbitales p des anions. Quant aux porteurs localisés, ce sont des électrons d dans le cas des métaux de transition. Les interactions d'échange $sp-d$ entre ces deux types de porteurs peuvent être décrites par l'hamiltonien d'échange de type Heisenberg :

$$H_{sp-d} = \sum_i J_{sp-d}(r - R_i) s \cdot S_i \quad (74)$$

Où $J_{sp-d}(r - R_i)$ est l'interaction d'échange $sp-d$ entre les électrons de spin S_i localisés en R_i et les porteurs de charge de spin s délocalisés en r .

TABLE 4.1 – Intégrales d'échange sp-d pour divers DMS [39].

Composé II-VI	$N_0\beta$ (eV)	$N_0\alpha$ (eV)
$Zn_{1-x}Fe_xSe$	-1.74	0.22
$Cd_{1-x}Co_xSe$	-1.87	0.28
$Cd_{1-x}Mn_xSe$	-1.27	0.23
$Zn_{1-x}Mn_xSe$	-1.31	0.26
$Cd_{1-x}Fe_xSe$	-1.53	0.26
$Cd_{1-x}Cr_xS$	+0.48	0.22
$Cd_{1-x}Mn_xS$	-1.8	0.22

En utilisant l'approximation du champ moyen, l'opérateur de spin S_i est remplacé par sa moyenne thermodynamique $\langle S \rangle$. Cela revient à considérer que chaque spin ressent un moment magnétique moyen créé par l'ensemble des atomes de l'élément de transition, ce qui permet de négliger tout type de fluctuations. Les ions magnétiques étant répartis aléatoirement dans le réseau, l'ordre cristallographique sera brisé. Pour s'affranchir de cela, on utilise l'approximation du cristal virtuel, qui consiste à remplacer la somme sur les sites de l'élément de transition par une moyenne sur tous les sites des cations, multipliée par la concentration x des impuretés magnétiques. L'interaction entre les porteurs de la bande de valence (ou de conduction) et les électrons localisés peut être exprimée par l'hamiltonien d'échange, qui s'écrit comme suit :

$$\begin{cases} H_{p-d} = -xN_0\beta \langle S \rangle .s \\ H_{s-d} = -xN_0\alpha \langle S \rangle .s \end{cases} \quad (75)$$

Où N_0 est la concentration volumique des sites cationiques, β est l'intégrale de recouvrement des orbitales p et d et α est l'intégrale de recouvrement entre les orbitales s et d.

Les constantes d'échange s-d et p-d, notées $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ respectivement, sont positives pour l'interaction ferromagnétique (FM) et négatives pour l'interaction antiferromagnétique (AFM). En valeur absolue, $N_0\beta$ est généralement plus élevée que $N_0\alpha$. Le tableau 3.1 résume les couplages locaux entre une impureté magnétique et un trou ($N_0\beta$) ou un électron ($N_0\alpha$) pour différents semi-conducteurs de type II-VI. Dans ce tableau, le couplage ferromagnétique $N_0\alpha$ est relatif au couplage électron-spin localisé de l'impureté magnétique dans la bande de conduction. Pour les semi-conducteurs de type III-V, il existe très peu de données disponibles. Néanmoins, l'ordre de grandeur du couplage local semble peu dépendre de la nature du matériau hôte du groupe II-VI ou III-V. On utilise généralement $N_0\alpha = +0.2$, eV pour l'interaction ferromagnétique, qui correspond à la valeur des semi-conducteurs de type II-VI [39].

4.5 INTERACTIONS ENTRE IONS MAGNÉTIQUES :

Les interactions principales entre les ions magnétiques sont les suivantes : l'échange direct, le super-échange, le double échange et l'interaction de type RKKY (pour Ruderman, Kittel, Kasuya et Yoshida).

4.5.1 L'échange direct :

La force de l'interaction magnétique d'échange direct provient de l'interaction coulombienne directe entre les électrons, qui, en vertu du principe de Pauli, force les spins à adopter des états ordonnés. L'énergie d'échange entre les spins S de deux électrons d'atomes voisins les plus proches est donnée par la relation issue du modèle d'Heisenberg :

$$H_{\text{éch}} = -2J\vec{S}_1\vec{S}_2 \quad (76)$$

où J représente la constante de couplage, qui est négative si le couplage est antiferromagnétique et positive s'il est ferromagnétique.

4.5.2 le super-échange :

Dans de nombreux oxydes de métaux de transition (MT) ou de matériaux similaires, il arrive fréquemment que des ions magnétiques soient séparés par des ions non magnétiques. Dans ce cas, il n'y a pas de recouvrement orbital entre les plus proches voisins magnétiques. Cependant, il est possible pour les deux ions magnétiques d'avoir une interaction d'échange magnétique, par l'intermédiaire de l'hybridation avec les orbitales p de l'ion non-magnétique (O^{2-} , S^{2-} , Br^- , Cl^- , F^- , ...). Ainsi, l'interaction d'échange de l'hamiltonien d'Heisenberg est déterminée par l'angle de la liaison métal-oxyde-métal ainsi que la configuration de l'électron d du MT. Dans la plupart des cas, lorsque le recouvrement des orbitales p et d est suffisamment fort et que l'angle de la liaison ion magnétique-oxygène-ion vaut 180° , un couplage antiferromagnétique (AFM) apparaît. En revanche, lorsque le recouvrement orbital est faible ou nul, les spins s'aligneront de manière parallèle. Ces dépendances sont résumées dans les règles semi-empiriques de Goodenough-Kanamori-Anderson [43-45].

4.5.3 le double échange :

Le ferromagnétisme observé expérimentalement dans les manganites de structure pérovskite telles que $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\alpha}$ [46] peut être expliqué par le mécanisme de double échange, proposé par Zener [47]. Ce mécanisme implique les ions oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse de différents états de charge Mn^{3+} (avec quatre électrons $3d$) et Mn^{4+} (avec trois électrons $3d$) qui sont séparés par une distance trop grande pour un échange direct (cation-cation) significatif. L'interaction ferromagnétique entre les ions magnétiques d'états de charge différents se produit grâce à un saut virtuel d'un électron d'un ion à l'autre par interaction avec les orbitales p de l'ion O^{2-} (figure 4.9). Ce mécanisme se distingue du super-échange par la présence de porteurs de charge libres. Dans les DMS, le même phénomène peut se produire par le saut des électrons $3d$ entre les orbitales $3d$ partiellement occupées des ions voisins ayant des moments magnétiques parallèles. Comme dans le modèle de Zener, ce type d'interaction nécessite un état de valence mixte pour le cation magnétique au sein de la matrice semi-conductrice. Le transfert d'électrons entre les deux cations est rendu possible grâce aux orbitales p de l'anion.

Le gain d'énergie dans le mécanisme de double échange est proportionnel à la largeur de la bande, qui dépend de la concentration d'impuretés magnétiques. Dans un système réel, avec une concentration élevée d'impuretés, cette largeur est proportionnelle à la racine de la concentration (voir figure 4.10).

De plus, pour des faibles concentrations de porteurs dans les oxydes magnétiques, la température de Curie T_C est proportionnelle à la densité des porteurs. Ainsi, un modèle basé

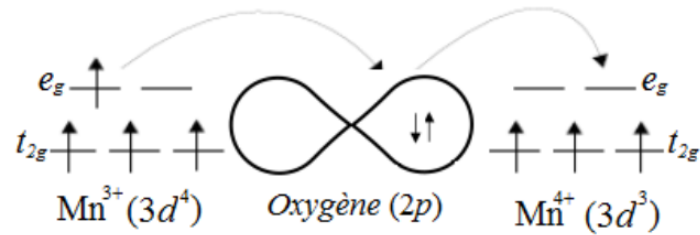


FIGURE 4.9 – Représentation schématique du double échange de Zener. Cas de deux ions Mn^{3+} et Mn^{4+} séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{3+} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron à l'ion Mn^{4+} . Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles.

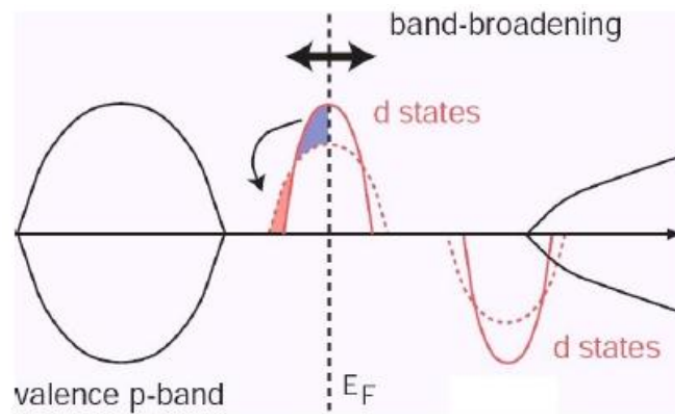


FIGURE 4.10 – Schéma qui représente la polarisation de spin et l'élargissement de la bande dans le mécanisme de double échange.

sur le double échange pour atteindre la température de Curie T_C au-delà de la température ambiante et un ordre ferromagnétique à longue distance semble limité dans les matériaux présentant une forte concentration en porteurs de charge libres.

4.5.4 les interactions RKKY :

L'interaction de type RKKY est une forme d'interaction d'échange indirecte qui implique les électrons de conduction et les moments localisés portés par les orbitales $4f$ des terres rares [48]. Pour que cette interaction puisse avoir lieu, il est nécessaire que des porteurs de charge libres, tels que des électrons itinérants ou des trous, soient présents. Étant donné que les fonctions d'ondes s et d sont orthogonales, aucun recouvrement orbitalaire n'est possible dans un système idéal. Dans ce mécanisme, le signe du couplage J dépend de la distance entre deux ions magnétiques et il est alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique (voir Figure 4.11).

Ce modèle a ensuite été appliqué pour expliquer le couplage ferromagnétique/antiferromagnétique entre deux couches minces d'un métal ferromagnétique séparées par une couche mince d'un métal non-magnétique. En fonction de l'épaisseur de la couche non-magnétique, on observe un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches [49].

Lorsqu'elle est appliquée aux semi-conducteurs de type III-V, la théorie RKKY permet d'expliquer le ferromagnétisme induit observé dans les matériaux semi-conducteurs dopés au manganèse [32]. L'incorporation de manganèse dans les semi-conducteurs III-V provoque un dopage de type p , ce qui conduit à un couplage d'échange entre les trous délocalisés de la

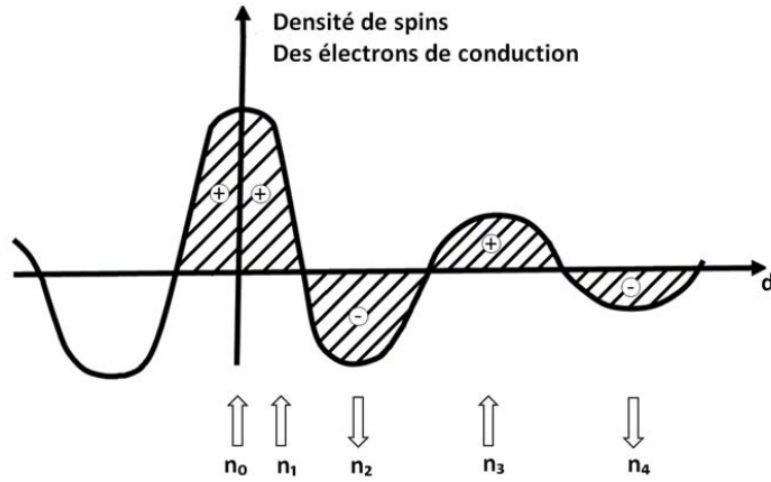


FIGURE 4.11 – Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé en site n_0 . \uparrow et \downarrow représentent l'orientation des moments magnétiques.

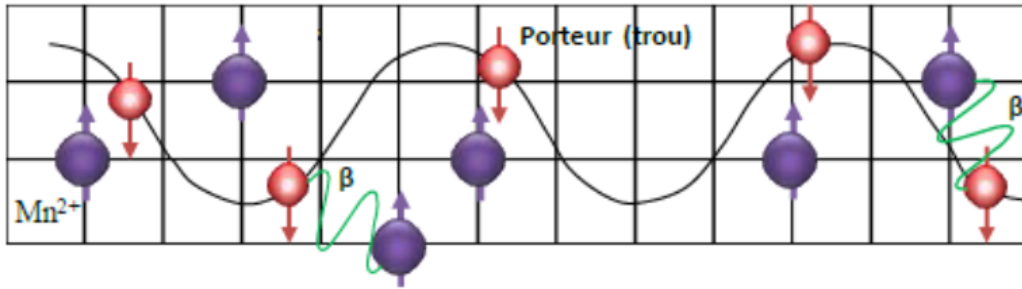


FIGURE 4.12 – Illustration des interactions d'échange indirect entre les moments magnétiques localisés Mn^{2+} de spin $S = 5/2$, couplés antiferromagnétiquement avec les porteurs itinérants de spin $S = 1/2$.

bande de valence et les ions Mn^{2+} localisés. Ce couplage d'échange provoque une interaction antiferromagnétique entre les trous itinérants et les ions Mn^{2+} , ce qui finit par conduire à une phase ferromagnétique (voir Figure 4.12).

4.6 MODÈLES DÉCRIVANT L'ORIGINE DU FERROMAGNÉTISME DANS LES DMS :

De nombreux modèles ont été développés et étudiés pour expliquer le ferromagnétisme intrinsèque observé dans les semi-conducteurs magnétiques dilués.

4.6.1 *Modèle de Dielt :*

Le modèle de Dielt [32] met en évidence l'importance des porteurs de charge libres dans l'électronique de spin pour expliquer le ferromagnétisme. Cette propriété permet de modifier le comportement magnétique par la manipulation des charges. Par exemple, en introduisant des porteurs de charge positive dans les orbitales 4p du semi-conducteur GaS ou GaN, grâce à l'incorporation de manganèse (Mn), on peut observer cet effet. Il convient de rappeler qu'un dopage de type p permet la création de niveaux accepteurs d'électrons dans la bande interdite juste au-dessus de la bande de valence, permettant à un électron de passer de la bande de

valence à ces niveaux accepteurs vides. De même, un dopage de type n entraîne la création de niveaux donneurs d'électrons d'énergie légèrement inférieure à celle des niveaux de la bande de conduction, permettant à un électron des niveaux donneurs de passer dans la bande de conduction.

4.6.2 *Modèle de Zener :*

Dietl *et al.* [50] ont utilisé le modèle de Zener pour expliquer le ferromagnétisme observé dans les composés III-V dopés au Mn. Selon ce modèle, la polarisation des spins localisés provient d'une "spin splitting" des bandes, et le couplage d'échange entre les spins localisés induit une phase ferromagnétique [32, 50]. Par exemple, l'incorporation de manganèse (Mn) dans les DMS III-V crée un dopage de type p, conduisant ainsi à un couplage d'échange entre les trous de la bande de valence (délocalisés) et les spins des ions Mn^{2+} localisés. Cette interaction d'échange couplera antiferromagnétiquement les trous itinérants avec les ions Mn^{2+} , induisant en conséquence une phase ferromagnétique (voir figure 4.12). Ainsi, le modèle de Zener fournit une explication cohérente du ferromagnétisme observé dans les composés III-V dopés au Mn.

Ce modèle est parfaitement adapté aux semi-conducteurs III-V où la distance moyenne entre porteurs (les trous) est très supérieure à la distance moyenne entre atomes de manganèse, c'est-à-dire lorsque la concentration de Mn est supérieure à celle des porteurs. Dans ce cas, les modèles RKKY et Zener sont équivalents. Étant donné que les interactions spin-orbite et porteurs-porteurs ne sont pas pris en compte dans le modèle RKKY, le modèle de Zener est alors utilisé pour décrire les propriétés magnétiques des semi-conducteurs ferromagnétiques [32, 50].

La présence d'une phase ferromagnétique dépend de la présence de trous délocalisés. Dans le cas des semi-conducteurs III-V, l'ajout de manganèse introduit à la fois les porteurs et le spin nécessaires. En revanche, pour les semi-conducteurs II-VI, il est nécessaire de codoper le semi-conducteur afin d'obtenir une densité de trous suffisante. Cette origine du ferromagnétisme est bien établie pour les semi-conducteurs III-V dopés au Mn tels que le GaAs ou l'InAs, ainsi que pour les tellures dans le cas des DMS II-VI.

Le modèle de Zener, en conjonction avec la théorie du champ moyen et l'approximation du cristal virtuel, a été largement exploité pour étudier les propriétés magnétiques des semi-conducteurs dopés aux métaux de transition. Ce modèle a été utilisé pour prédire les températures de Curie dans ces matériaux [32], ainsi que pour étudier les variations en fonction de la température de l'aimantation et de la polarisation de spin des trous [50], les domaines magnétiques [51] et l'anisotropie magnétique [50]. Ces résultats illustrent bien l'efficacité et l'importance de ce modèle dans la compréhension des propriétés magnétiques de ces matériaux.

4.6.3 *Modèle de polarons magnétiques :*

Le modèle de Dietl *et al.* stipule que la présence de porteurs de charges libres de type p est nécessaire pour observer le ferromagnétisme dans les DMS. Cependant, à des concentrations de Mn faibles ($x \lesssim 3\%$), les trous restent localisés autour des ions et le modèle de Zener n'est plus adapté pour expliquer le phénomène de ferromagnétisme. Dans ce contexte, une autre explication possible pour le ferromagnétisme dans les DMS est le concept de polarons magnétiques liés (BMP : Bond Magnetic Polarons).

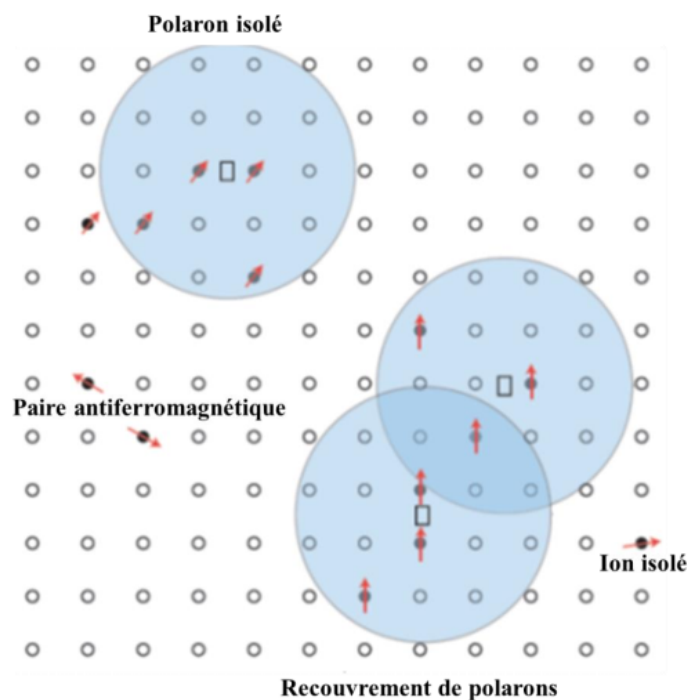


FIGURE 4.13 – Polarons magnétiques. L'électron forme une orbite hydrogénoïde et forme une paire avec les ions magnétiques du système [52].

Lorsque les impuretés magnétiques interagissent avec des porteurs localisés, cela peut donner lieu à la formation de polarons magnétiques. Dans des systèmes où la concentration de trous est très faible par rapport à la densité d'ions magnétiques, un polaron magnétique est constitué d'un trou localisé et d'un grand nombre d'impuretés magnétiques qui l'entourent (voir figure 4.13).

En effet, l'interaction antiferromagnétique entre le trou localisé et les ions Mn coexiste avec une interaction ferromagnétique entre les polarons magnétiques. Le rayon effectif du polaron (R_p) dépend de plusieurs facteurs tels que la température, l'interaction d'échange entre le trou et l'ion Mn, ainsi que la longueur caractéristique de la fonction d'onde du trou. À mesure que la température diminue, R_p augmente, et à des températures suffisamment basses, les polarons commencent à se chevaucher (percolation). À ce stade, l'interaction ferromagnétique entre les polarons l'emporte sur l'interaction antiferromagnétique entre les ions manganèse et une phase ferromagnétique apparaît [52].

4.7 ÉTAT DE L'ART ET MOTIVATION DE LA THÈSE :

4.7.1 Semi-conducteurs magnétiques dilués III-V :

4.7.1.1 Pourquoi tant d'intérêts :

Les semi-conducteurs III-V sont principalement constitués de composés à gap direct. Parmi ceux-ci, l'arséniure de gallium (GaAs) avec un gap de 1,414 eV et le phosphure d'indium (InP) avec un gap de 1,35 eV, sont largement utilisés dans le domaine de l'optoélectronique et des lasers semi-conducteurs. En effet, leur propriété de gap direct leur confère une grande efficacité en tant que matériaux actifs pour la conversion d'énergie électrique en lumière,

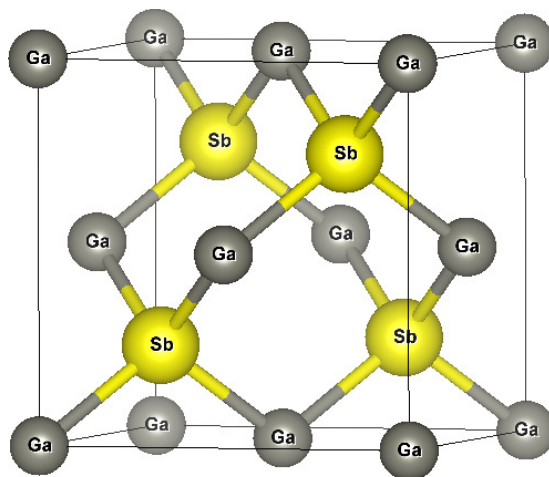


FIGURE 4.14 – Représentation schématique de la structure cristallologique Zinc blende.

permettant ainsi la production de dispositifs tels que les diodes électroluminescentes et les lasers.

La famille de semi-conducteurs III-V s'est récemment agrandie avec l'arrivée du nitrure de gallium (GaN). Ce nouveau matériau, également à gap direct, possède un gap de 3,43 eV à 300 K, ce qui en fait un semi-conducteur à grand gap et complète ainsi la gamme spectrale des semi-conducteurs III-V. Le GaN est un matériau qui concurrence les composés II-VI à grand gap direct dans le domaine de l'optoélectronique et les composés à grand gap indirect tels que le SiC et le diamant pour les applications électroniques à haute température et forte puissance. De plus, les alliages InGaN et AlGaN peuvent être réalisés grâce à ce matériau. L'ajout d'indium permet de réduire le gap jusqu'à 1,9 eV dans le cas de InN, tandis que l'ajout d'aluminium permet de l'augmenter jusqu'à 6,2 eV dans le cas de AlN. Ainsi, les nitrures de gallium permettent de couvrir l'ensemble de la gamme spectrale du proche ultraviolet et du visible. En particulier, le bleu, qui était jusqu'alors inaccessible avec les autres semi-conducteurs, est le domaine d'excellence du GaN.

Les matériaux III-V sont des composés binaires constitués d'éléments des colonnes IIIb et Vb de la classification périodique des éléments. Grâce à cette composition, de nombreux composés binaires peuvent être réalisés. La structure cristalline la plus courante pour ces matériaux est la sphalérite, également connue sous le nom de "Zinc Blende" et présentée sur la figure 4.14. Cette structure appartient au groupe d'espace $F\bar{4}3m$ ($N^0; 216$) et correspond à deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube. Le taux de compacité de la structure zinc blende est d'environ 0,34, ce qui en fait une structure ouverte, offrant la possibilité d'introduire des atomes légers.

Les semi-conducteurs III-V dopés au manganèse (DMS III-V) font actuellement l'objet d'une grande attention de la part des chercheurs, et de nombreuses publications ont vu le jour à ce sujet. Les premières études en couche mince ont porté sur l'arséniure d'indium dopé au Mn, qui a permis la découverte en 1989 par le groupe de H. Ohno d'une phase homogène dans le $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ferromagnétique [53]. En 1992, le même groupe a également montré que le ferromagnétisme était induit par les trous [54]. Ces deux travaux ont encouragé de nombreux autres groupes à mener des recherches sur les semi-conducteurs III-V dopés au Mn, en particulier sur le composé $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ qui a fait l'objet de nombreuses publications depuis 1996 [55], tant sur le plan expérimental que théorique.

Les semi-conducteurs III-V à base de DMS (diluted magnetic semiconductors) présentent de nombreux avantages pour la recherche en spintronique. En effet :

- Certains de ces matériaux sont compatibles cristallographiquement avec des dispositifs existants. Par exemple, il est possible d'intégrer une couche d'aligneur de spin à base de séléniures sur un dispositif préexistant en GaAs.
- Ils disposent également d'avantages intrinsèques tels que des temps de vie prolongés des porteurs polarisés pouvant atteindre jusqu'à 100ns, permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres. Ils sont également dotés d'une forte efficacité dans la polarisation et l'injection de spins, et les porteurs peuvent être localisés au sein d'hétérostructures dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques.
- De plus, l'ingénierie de bande offre de nombreuses possibilités d'ajustement du gap, du paramètre de maille et des contraintes en fonction des besoins.
- Enfin, ces matériaux présentent des propriétés magnétiques intéressantes, telles que l'existence d'une phase ferromagnétique au-delà de la température ambiante. Le facteur de Landé, qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, est également important. Il assure un splitting Zeeman conséquent, ce qui amplifie les propriétés dépendantes du spin, telles que la rotation de Faraday géante. De plus, un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi.

4.7.1.2 GaSb :

L'antimoine de gallium GaSb est un semi-conducteur à gap moyen, avec un gap de 0,8 eV qui se situe entre ceux du GaAs et de l'InP, et ceux de l'InAs et de l'InSb. Ce matériau est particulièrement intéressant en tant que substrat, car il peut accueillir des solutions solides de divers composés ternaires et quaternaires III-V, qui ont des bandes interdites couvrant une gamme spectrale étendue de 0,3 à 1,58 eV (soit 0,8 à 4,3 μm), comme illustré dans la figure 3.15 [56]. Le GaSb, l'AlSb, l'InAs et leurs composés associés appartiennent à une famille de semi-conducteurs presque adaptés, appelée "famille 6,1 Å" en référence à leurs constantes de réseau d'environ $a = 6,1 \text{ \AA}$. Les propriétés physiques du GaSb sont résumées dans le tableau 3.2.

4.8 PROPRIÉTÉS DU GASB :

4.8.1 Structure cristalline :

À température ambiante, le paramètre de réseau du GaSb est de 6,09593 Å, tandis que sa densité à 300K est mesurée à 5,6137 g/cm³. Ce semi-conducteur cristallise généralement dans une structure de type blende de zinc, où les surfaces sont étagées et contiennent des atomes de gallium et d'antimoine. La nature des liaisons chimiques dans les composés III-V est de type covalent-ionique mixte, avec une ionicité de 0,33 pour le GaSb. Cette faible composante ionique et le nombre égal d'atomes de Ga et de Sb sur les plans (111) entraînent le clivage préférentiel du composé sur le plan (110). En outre, la structure du réseau en blende de zinc et la liaison ionique partielle confèrent au cristal une polarité le long de l'axe c. Les plans (111) peuvent être préparés avec des atomes de Ga ou de Sb sur la surface. Le plan (111) composé d'atomes de Ga est noté (111)A, tandis que le plan (-1,-1,-1) composé d'atomes de Sb est désigné (111)B. Ces deux surfaces présentent des différences significatives dans leurs propriétés chimiques, électriques et mécaniques.

TABLE 4.2 – Quelques grandeurs physiques du GaSb [56].

Propriétés	GaSb
Paramètre du réseau (Å)	6.094
Densité (g/cm^{-3})	5.61
Gap d'énergie E_g (eV)	0.725 at 300K 0.822 at 0 K
Point de fusion (K)	985
Coefficient de dilatation	6.2×10^{-6}
Conductivité thermique ($\text{WK}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	0.4
Mobilité électronique ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	5,000 at 300K
Mobilité des trous ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	880 at 300K 2,400 at 77K
Masse effective de l'électron m_e^*	0.042 m_0
Masse effective du trou m_h^* Masse de trous lourds Masse du trous légers	0.28 m_0 0.05 m_0
Indice de réfraction	3.84 at 10 μm 3.79 at 2 μm 3.92at 1.55 μm
Constante diélectrique statique ϵ_0	15.69
Constante diélectrique optique ϵ_∞	14.44

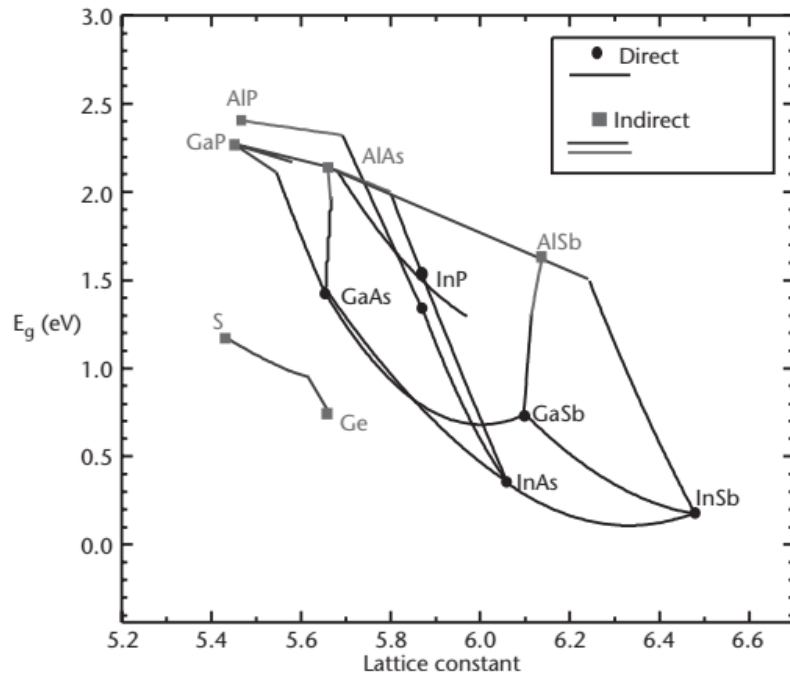


FIGURE 4.15 – Le diagramme de bande interdite en fonction de la constante de réseau des alliages III-V [56].

4.8.2 Propriétés électroniques :

La structure de bande de GaSb à 300K est illustrée dans la figure 4.15. Le minimum le plus bas de la bande de conduction se trouve au point Γ , suivi des minima supérieurs aux points L sur la surface de la zone de Brillouin, ainsi qu'aux points X. En raison de la faible séparation d'énergie entre Γ et L dans GaSb, ainsi que de la densité d'états beaucoup plus faible au minimum de Γ à température ambiante, une fraction importante des électrons occupent les états de la vallée L.

Les mesures optiques de réflexion et de transmission ont permis de déterminer la variation de la bande interdite en fonction de la température pour le GaSb. Les résultats de ces calculs ont montré que la bande interdite diminue lorsque la température augmente. En utilisant ces données, il est possible de déterminer la bande interdite à différentes températures

$$E_g = 0.813 - 3.78 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 \quad (T = 94) \text{ (eV)}$$

Où T est la température absolue.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. A. Prinz, *Science*, 282 (5394) (1998) 1660.
- [2] G. A. Prinz, *J. Magn. Magn. Matter*, 200 (1999) 57.
- [3] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2472.
- [4] G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 4828.
- [5] N.F. Mott, *Proc. Roy. Soc. A* 153 (1936) 699.
- [6] A. Fert et I. A. Campbell, *Phys. Rev. Lett.* 21 (1968) 1190, *J. Physique* 32 (1971) C1-46, *J. Phys. F* 6 (1976) 849.
- [7] B. Loegel et F. Gautier, *J. Phys. Chem. Sol.* 32 (1971) 2723.
- [8] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petro, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett* 61 (21) (1988) 2472.
- [9] G. Binasch, P.A. Grunberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 4828.
- [10] Levy, Peter M.; Zhang, Shufeng and Fert, Albert (1990), *Phys. Rev. Lett.* 65 (13) : 1643–1646.
- [11] A. Fert, *Rev. Mod. Phys* 80 (2008) 1517.
- [12] A. Fert, R. Morel, A. Barthélémy, V. Cros, Jean-Luc Duvail, et al., *Journal de Physique IV Proceedings*, EDP Sciences, 1997, 07 (C6), pp.C6-151-C6-161. 10.1051/jp4 :1997613. jpa-00255712
- [13] B. Dieny et al., *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1297.
- [14] W.J. Gallagher, S.S.P. Parkin, Y. Lu. et al., *J. Appl. Phys.* 81(1997) 3741.
- [15] Y. Lu, R.A. Altman, A. Marley, et al., *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 2610.
- [16] S.A. Rishton, R.A. Altman, Y. Lu et al., *Microelectronic Engineering* 35 (1997) 249.
- [17] M. Jullière, *Phys. Lett. A* 54 (1975) 225.
- [18] J.S. Moodera, L.R. Kinder, T.M. Wong, R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* 74 (16) (1995)3273.
- [19] S. Parkin et al. (invited), *J. Appl. Phys* 85 (1999) 5828.
- [20] J. Anesky, J. Calder, *IEEE Transactions on Magnetics* 36 (2000) 2752.
- [21] J.D. Boeck, W. Van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessenin, G. Borghs, *Semicond. Sci. Tech.* 17 (2002) 342.
- [22] S. Datta and B. Das, *Appl. Phys. Lett.* 56, 665 (1990).
- [23] E.I. Rashba, *Phys. Rev. B* 62 (2000) R16267.
- [24] S. Datta and B. Das, *Appl. Phys. Lett.* 56 (1990) 665.
- [25] Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D.D. Awschalom, *Nature* 402 (1999) 790.
- [26] J.K. Furdyna, *J. App. Phys.* 64 (4) (1988) R29.
- [27] T. Kasuya and A. Yanase, *Rev. of Mod. Phys.* 40 (4) (1968) 684.
- [28] P.K. Baltzer, H.W. Lehmann, M. Robbins, *Phys. Rev. Lett.* 15 (11) (1965) 493.

- [29] J. Kossut, W. Dobrowolski, Handbook of Magnetic Materials **7** (1993) 231.
- [30] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y. M. D'aubigne, S. Tatarenko, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 511.
- [31] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgognon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, T. Dietl, B. Barbara, D. Dufeu, Phys. Rev. **B 63** (2001) 085201.
- [32] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science **287** (2000) 1019.
- [33] H. Ohno, Science **281** (1998) 951.
- [34] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L.L. Chang, L. Esaki, Phys. Rev. Lett. **63** (1989), 1849-1852.
- [35] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, Y. Sugawara, Phys. Rev. **B 57** (1998) 2037.
- [36] J. Kreissl, W. Ulrici, M. El-Metoui, A. Vasson, G. Gavaix, Phys. Rev. **B 54** (1996) 10508.
- [37] J. Okabayashi, A. Kimura, O. Rader, T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Hayashi, M. Tanaka, Phys. Rev. B, **58** (1998) R4211.
- [38] J. Blinowski, P. Kacman, T. Dietl, Cond.-Mat./0201012 (Proc. Mat. Resea. Soc.)(2002).
- [39] T. Dietl, Semicond. Sci. Tech. **17** (2002) 377.
- [40] LOUIS NEEL ; MAGNETISME : I.FONDEMENT ; Grenoble ; © EDP Sciences, 2000.
- [41] STEPHEN BLUNDELL. Magnetism in Condensed Matter. *Department of Physics University of Oxford*.
- [42] N.W.Ashcroft et N.D.Mermin (traduction par Franck BIET et Hamid KACHKHA-CHI), Physique des solides, EDP sciences (2002).
- [43] J.B. Goodnough, Phys. Rev. **100** (1955) 564.
- [44] J. Kanamori, J. Phys. Chem. Solids **10** (1959) 87.
- [45] P.W. Anderson, F. Seitz, D. Turnbull, In Solid State Physics; Eds.; Academic Press :New York, **14** (1963) 99.
- [46] G. Jonker and J. Van Santen, Physica **16** (3) (1950) 337.
- [47] C. Zener, Phys. Rev. **81** (??)3 (1951) 440.
- [48] M.A. Ruderman, C. Kittel, Phys. Rev. **96** (1954) 99.
- [49] P. Bruno, C. Chappert, Phys. Rev. Lett. **67** (1991), 2592-2592.
- [50] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, Phys. Rev. **B 63** (2001) 195205.
- [51] T. Dietl, J. Konig, A. H. Macdonald, Phys. Rev. **B 64** (2001) 241201.
- [52] A. Kaminski and S. Das Sarma, Phys. Rev. Lett. **247202** (2002) 88.
- [53] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, and L. Esaki, Phys. Rev. Lett., **63**, p. 1849, (1989).
- [54] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, and L. L. Chang, Phys. Rev. Lett., **68**, p. 2664, (1992).
- [55] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, Appl. Phys. Lett., **69**, p. 363, (1996).
- [56] <http://www.artechhouse.com>

CHAPITRE 05

Résultats et discussion

RÉSULTATS ET DISCUSSION

5.1 ÉTUDE DU SEMI-CONDUCTEUR HÔTE (GASB) :

5.1.1 *Details de calcul :*

Nous avons effectué nos calculs en utilisant deux fonctionnelles de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3] : la fonctionnelle GGA de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [1] et la fonctionnelle hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) [2]. Nous avons utilisé le formalisme PAW (Projector Augmented Waves) implémenté dans le code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [4-9]. Cette méthode repose sur l'hypothèse selon laquelle les propriétés physiques et chimiques des systèmes sont principalement régies par les électrons de valence, tandis que les noyaux ioniques peuvent être considérés comme étant gelés dans leurs configurations atomiques. Ainsi, cette méthode ne traite que les électrons de valence, qui interagissent avec un potentiel externe effectif généré par les noyaux ioniques inertes. Ce potentiel est appelé pseudo-potentiel et tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potentiel sur les électrons de valence sans inclure explicitement les électrons de cœur dans le calcul.

En plus de ces méthodes, nous avons également testé la méthode TB-mBJ en utilisant le package FP-LAPWlo Wien2k, où elle a été initialement implémentée. Nous avons choisi d'utiliser ce code pour mener nos simulations et évaluer la performance de la méthode TB-mBJ

Pour utiliser le code, il est tout d'abord nécessaire de fournir les informations relatives au groupe d'espace, aux paramètres de maille, au nombre d'atomes par maille ainsi qu'à leurs positions. Ces données sont utilisées pour construire le cristal et superposer les densités de charge atomique, permettant ainsi d'effectuer une première approximation de la densité électronique du système. Cette densité de départ est utilisée dans le cycle auto-cohérent pour sélectionner le potentiel et résoudre l'équation de Schrödinger qui permet d'obtenir les valeurs et fonctions propres. Une nouvelle densité est ensuite générée à partir des fonctions propres calculées, et le cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

Selon le théorème de Hohenberg et Kohn, l'énergie totale obtenue à la dernière itération est considérée comme l'énergie de l'état fondamental du système.

Les propriétés du GaSb ont été étudiées dans la phase de la structure de type Zinc Blende (voir figure 5.1). Cette structure cristalline appartient au groupe d'espace $F\bar{4}3m(N^0216)$ et est constituée d'une base de la maille primitive qui comporte deux atomes : le premier, un atome de Ga, est situé à l'origine (0,0,0) et le second, un atome de Sb, est situé à la position $(a/4, a/4, a/4)$, où "a" est le paramètre de maille du cristal qui correspond à la longueur d'une arête du cube. Les vecteurs fondamentaux de cette maille sont donnés par :

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}\hat{j} + \frac{a}{2}\hat{k}, \vec{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{i} + \frac{a}{2}\hat{k}, \vec{a}_3 = \frac{a}{2}\hat{i} + \frac{a}{2}\hat{j}$$

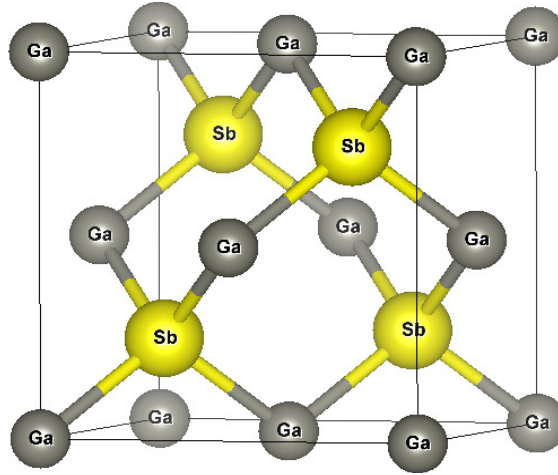
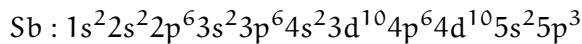
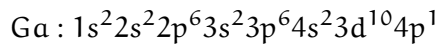


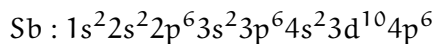
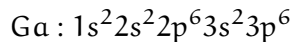
FIGURE 5.1 – la structure zinc blende du semiconducteur intrinsèque GaSb.

Le cristal est de structure cubique à faces centrées (CFC), de type ZnS, et contient huit atomes par maille conventionnelle. Chaque atome d'un élément est entouré par quatre atomes de l'autre espèce, formant un environnement tétraédrique.

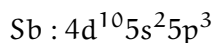
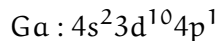
Les configurations électroniques du gallium (Ga) et d'antimoine (Sb) sont les suivantes :



Les états de cœur sont considérés comme suit :



Par contre, les états de valence sont considérés comme suit :



Les effets relativistes sont pris en compte dans nos calculs en utilisant l'approximation scalaire et en négligeant le couplage spin-orbite. Nous considérons que le calcul auto-cohérent (self-consistent) a convergé lorsque la différence d'énergie totale entre deux itérations consécutives est inférieure à 10^{-6} par unité de formule.

5.1.2 Tests de convergence :

Dans le cadre d'un calcul basé sur une approche ab initio utilisant le formalisme des ondes planes et des pseudo-potentiels, il est crucial de souligner l'importance du choix du rayon de coupure et du nombre de points utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Ces deux paramètres jouent un rôle déterminant dans l'obtention de résultats précis. Par conséquent, deux tests doivent être effectués pour garantir la fiabilité des résultats obtenus :

Les tests importants à effectuer dans le cadre d'un calcul basé sur la théorie ab initio utilisant le formalisme des ondes planes et des pseudo-potentiels sont les suivants :

1. Choix de l'énergie de coupure (cutoff energy) : Il est essentiel de sélectionner une valeur appropriée pour l'énergie de coupure afin d'obtenir une approximation précise des fonctions propres. Un choix inapproprié peut entraîner une sous-estimation ou une sur-estimation des propriétés électroniques du système.
2. Échantillonnage de la première zone de Brillouin : Il est nécessaire de choisir un nombre suffisamment élevé de points k pour échantillonner correctement la première zone de Brillouin. Un échantillonnage insuffisant peut entraîner une mauvaise représentation des propriétés périodiques du système et des artefacts numériques dans les calculs.

Afin d'obtenir les valeurs optimales pour les paramètres du réseau, de l'énergie de coupure (E_{cut}) et du nombre de points k pour garantir la convergence de l'énergie totale avec une précision accrue, il est courant de fixer l'un de ces paramètres et de varier l'autre. Dans nos calculs, nous avons choisi une valeur de E_{cut} de 500 eV pour tous les cas étudiés. Pour la méthode d'ondes planes et de pseudo-potentiels, un maillage en points k de $26 \times 26 \times 26$ a été jugé suffisant pour atteindre une bonne convergence pour l'approximation PBE. Pour la méthode HSE06, un maillage de $8 \times 8 \times 8$ a été considéré comme adéquat.

5.1.3 Propriétés structurales :

Afin de déterminer les propriétés structurales à l'état d'équilibre du GaSb, telles que le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 par rapport à la pression, nous avons effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres de réseau proches du paramètre expérimental a_0 (0.609 Å) [10, 11]. Nous avons ensuite ajusté ces valeurs en utilisant l'équation de Murnaghan [12] :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \right] \times \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (77)$$

Où E_0 , B_0 et V_0 sont l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre, B'_0 est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression d'équilibre. Le module de compressibilité mesure la résistance du matériau à une modification de son volume, et il est évalué au minimum de la courbe d'énergie en fonction du volume $E(V)$ à l'aide de la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (78)$$

La figure 5.2 représente la variation de l'énergie totale de GaSb en fonction de la constante de réseau dans la phase zinc-blende, calculée à l'aide des approximations PBE et HSE06. Les résultats pour la constante de réseau sont présentés dans le tableau 5.1. Nos résultats sont en bonne concordance avec les résultats expérimentaux [10, 11]. Nous avons obtenu un paramètre de maille d'équilibre de 0.621 Å pour la PBE et de 0.612 Å pour la HSE. La comparaison de nos valeurs avec les valeurs expérimentales révèle que la valeur du paramètre de maille calculé par PBE est surestimée (de 1,97%) par rapport à la valeur expérimentale, tandis que la HSE surestime légèrement (de 0,49%) le paramètre de maille expérimental (voir tableau 5.1).

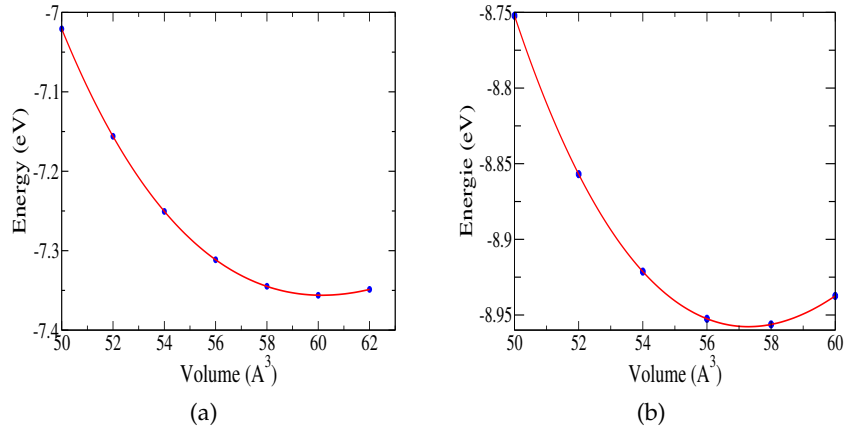


FIGURE 5.2 – Variation de l'énergie totale du GaSb en fonction de la constante de réseau dans la phase zinc blende, calculée par PBE (a) et HSE06 (b).

TABLE 5.1 – valeurs du paramètre du réseau a_0 (Å), module de compressibilité B_0 (GPa) et sa dérivée B'_0 du GaSb à l'équilibre.

	PBE	HSE06	Exp.
a_0 (Å)	0.621	0.612	0.609
B_0 (GPa)	43.6164	55.384	
B'_0 (GPa)	4.92586	4.46821	

5.1.4 Propriétés électroniques :

5.1.4.1 Structure de bande d'énergie :

La théorie des bandes est un modèle quantique utilisé en physique des solides. Elle permet de déterminer les différentes énergies que peuvent avoir les électrons en fonction du vecteur d'onde. En général, les électrons ne peuvent prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, séparées par des bandes d'énergie interdites. Ainsi, les solides ont une structure de bandes formée de bandes d'énergie permises et de bandes d'énergie interdites. Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque. Pour simplifier cette représentation, seules les directions de plus haute symétrie dans la première zone de Brillouin sont considérées.

La figure 5.3 représente la structure de bande d'énergie du composé binaire GaSb dans la structure de type zinc-blende, calculée à l'aide de trois approximations différentes : PBE (figure (a)), TB-mBJ et HSE06 (figure (b)).

TABLE 5.2 – Valeurs du gap énergétique E_g du GaSb

	E_g (eV)
PBE	0.42
TB-mBJ	0.80
HSE06	0.83
Exp.	0.73(300K) ^a 0.813(0K) ^b

^a Ref. [13], ^b Ref [14]

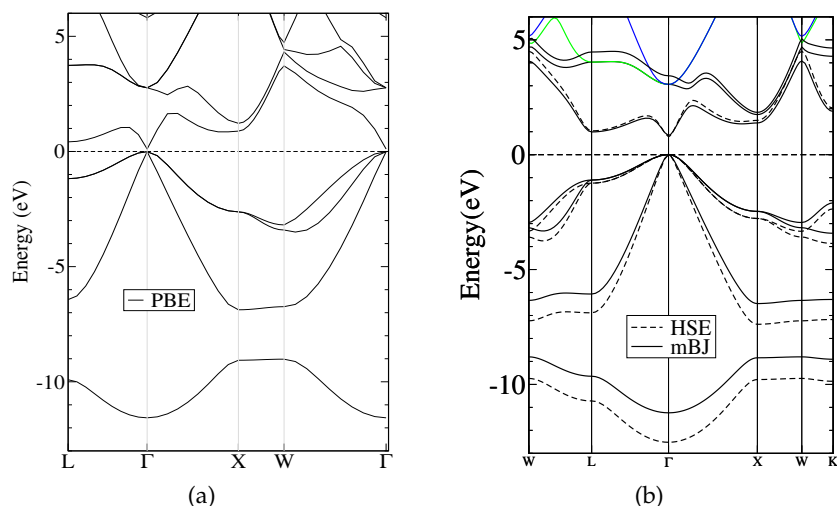


FIGURE 5.3 – structure de bande d'énergie du composé binaire GaSb, calculée par PBE (a), TB-mBJ (trait plein) et HSE06 (trait pointillé) (b).

Les résultats des calculs pour la bande interdite sont présentés dans le tableau 5.2. Il est à noter que, dans le calcul PBE, le maximum de la bande de valence coïncide avec le minimum de la bande de conduction, au point Γ . Cette observation démontre que le composé GaSb est un semi-conducteur à gap direct, avec une énergie de gap de 0,42 eV. On constate que la fonctionnelle semi-locale PBE sous-estime la bande interdite d'environ 50% par rapport à la valeur expérimentale. Cette discordance est due à la déficience de la DFT pour les semi-conducteurs et les isolants, qui conduit à une sous-estimation du gap [15].

Pour résoudre ce problème de sous-estimation du gap, nous avons effectué des calculs supplémentaires de la structure de bande du GaSb en utilisant deux autres méthodes, HSE06 et TB-mBJ, qui permettent une meilleure gestion du potentiel d'échange-corrélation. Le premier calcul repose sur la fonctionnelle hybride HSE06, une approche coûteuse en termes de ressources informatiques, qui corrige les effets d'échange de l'interaction électron-électron. Le second calcul utilise une approche fonctionnelle basée sur l'énergie non totale TB-mBJ, qui est très précise pour déterminer les bandes interdites des semi-conducteurs et des isolants [16] [17].

Les approximations HSE06 et TB-mBJ ont permis d'obtenir des valeurs de gap respectives de 0.83 eV et 0.80 eV, en accord avec les valeurs expérimentales. L'application de la fonctionnelle HSE06, qui introduit l'effet d'échange non local d'énergie, a permis de corriger la valeur de la bande interdite. Des études par soft x-ray (sx) et spectroscopie de photoémission à résolution angulaire (ARPES), menées par T. Takeda et al., ont permis de déterminer la dispersion de la bande de GaSb le long de la ligne $\Gamma - K - X$ [18]. Les résultats ont montré que les positions relatives des bandes n'étaient pas correctement décrites par la méthode TB-mBJ, contrairement à la fonctionnelle HSE06. En effet, en comparant les résultats de la structure de bande calculée dans la figure 4.3 avec les spectres ARPES expérimentaux, nous avons constaté que les positions maximales des courbes de distribution d'énergie (EDCs) pour GaSb étaient situées à -4 eV et -7 eV. Bien que la méthode TB-mBJ soit une alternative moins coûteuse que les méthodes hybrides ou la méthode GW pour calculer le gap d'énergie avec une précision comparable, elle

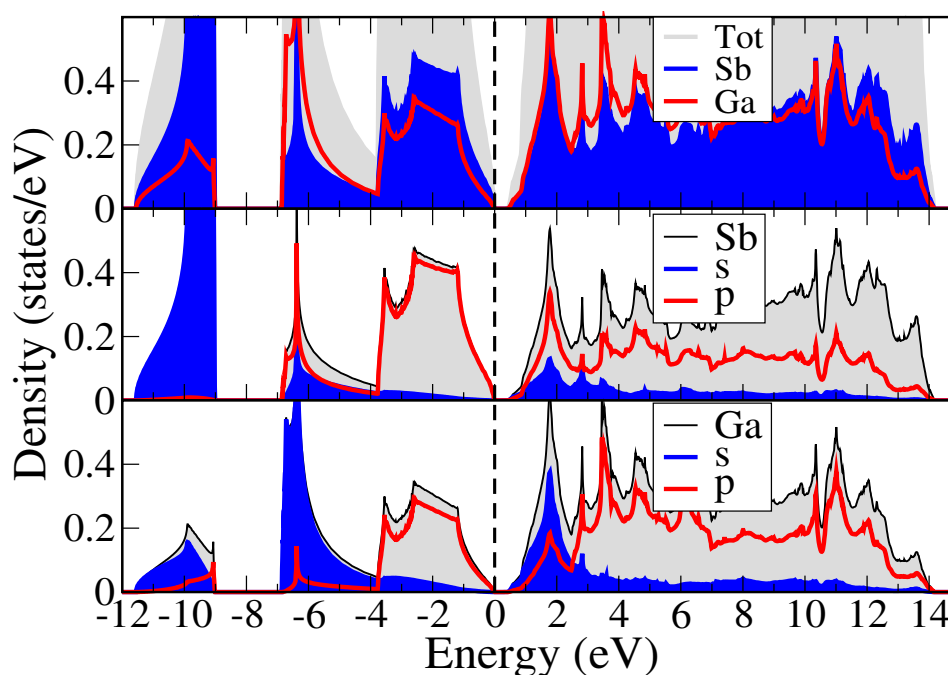


FIGURE 5.4 – TDOS et PDOS du GaSb, calculées par PBE.

échoue à prédire les positions relatives des bandes près du niveau de Fermi. Par conséquent, l'approximation TB-mBJ a été exclue des méthodes choisies pour cette étude.

5.1.4.2 Densités d'états électroniques (DOS) :

Les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du GaSb ont été calculées à l'aide de l'approximation PBE et sont présentées sur la figure 5.4. On peut clairement observer trois régions distinctes, séparées par des bandes interdites, dont une est située au-dessus du niveau de Fermi E_F , tandis que les deux autres se situent en dessous de celui-ci. La région la plus profonde de la bande de valence se situe entre -11.5 eV et -9 eV et est dominée principalement par les états de type S de l'antimoine (Sb). Le haut de la bande de valence se situe entre -7 eV et E_F , constitué principalement des états p de Sb et des états s et p du gallium (Ga), avec une légère contribution des états s de Sb. Le minimum de la bande de conduction au-dessus de E_F (0 eV) est principalement représenté par les états p de Sb et les états p de Ga. Le haut de la bande de valence ne croise pas le niveau de Fermi, ce qui caractérise l'aspect semiconducteur de la structure.

Les courbes des densités d'états, calculées à l'aide de l'approximation PBE, montrent clairement la forte hybridation des états s et p de Ga avec les états p de Sb. Cette hybridation est le résultat du recouvrement des orbitales d'énergies proches et de la présence de liaisons courtes. En effet, les atomes de Ga et Sb sont situés l'un à côté de l'autre dans la structure cristalline du GaSb, ce qui favorise une forte interaction entre leurs orbitales. Cette hybridation est un facteur clé qui contribue à la bande de valence et de conduction du GaSb, et donc à son caractère semiconducteur.

5.2 ÉTUDE DES SEMI-CONDUCTEURS MAGNÉTIQUES DILUÉS (Ga, Fe)Sb :

5.2.1 Détails de calcul :

Pour l'étude des semi-conducteurs magnétiques dilués, la même procédure de calcul que pour le GaSb pur a été utilisée, basée sur l'utilisation du code VASP et la méthode des pseudo-potentiels. La méthode GGA-PBE + U a été employée pour évaluer l'importance de la présence d'états localisés 3d du Fe, afin de prendre en compte l'effet de la forte corrélation sur site via le paramètre de Hubbard U, tel que décrit dans l'approche de Dudarev [19]. La fonctionnelle hybride HSE06 a également été appliquée pour restaurer partiellement le terme d'échange exact de l'approximation Hartree-Fock. En particulier, pour des structures de bande précises, la fonctionnelle hybride HSE06 est supérieure pour déterminer les bords de bande corrects. En somme, ces techniques de calcul sophistiquées nous permettent d'étudier avec précision les propriétés des DMS et de caractériser leurs états électroniques complexes.

Les configurations électroniques $4s^2 4p^1$, $3d^6 4s^2$ et $5s^2 5p^3$ des électrons de valence sont utilisées respectivement pour Ga, Fe et Sb. De plus, les états de base $3p^6$ et $3d^{10}$ ont été ajoutés aux états de valence pour Fe et Ga, respectivement, tels que générés dans les pseudo-potentiels PAW54.

Une énergie de coupure de 500 eV a été choisie, ainsi qu'une grille Monkhorst-Pack $5 \times 5 \times 10$ de points k. Des tests de convergence ont été effectués pour déterminer ces valeurs, en faisant varier l'énergie de coupure et l'échantillonnage en points k et en étudiant la convergence de l'énergie totale. Le calcul auto-cohérent est considéré comme atteint lorsque la différence d'énergie totale entre itérations consécutives est inférieure à 10^{-6} eV par supercellule.

Afin de pouvoir comparer directement les calculs obtenus de la supercellule des systèmes dopés avec les semi-conducteurs hôtes purs ou avec les spectres des expériences de spectroscopie de photoémission à résolution angulaire (ARPES), nous avons utilisé la technique de dépliement (unfolding technique) de la structure de bande avec un poids spectral approprié, implémentée dans le code BandUP [20, 21]. La structure de bande de la supercellule, générée en répétant la cellule primitive $n \times m \times \ell$ fois, se replie en une petite zone super-cellulaire de Brillouin (SBZ), ce qui rend les bandes d'énergie super-cellulaires plus encombrées. En utilisant la technique de dépliage, on peut obtenir la structure de bande d'énergie dans la zone de Brillouin normale de la cellule primitive BZ (PBZ) à partir des bandes d'énergie dans la SBZ.

Afin d'obtenir les concentrations souhaitées, une première supercellule cubique de $2 \times 2 \times 1$ (16 atomes pour chaque espèce) de GaSb est utilisée pour les valeurs $x = 0,125$ et $x = 0,25$. Pour produire la concentration de dopage Fe de $x = 0,125$, deux atomes de Fe remplacent deux atomes de Ga, créant deux FeGa. Selon la distance entre les deux atomes de Fe les plus proches ($d_{\text{Fe-Fe}}$), trois arrangements atomiques possibles (Aarrg) peuvent être obtenus : Aarrg (1), illustré sur la figure 5.5(a), Aarrg (2), illustré sur la figure 5.5(b) et Aarrg (3), illustré sur la figure 5.5(c), avec une distance $d_{\text{Fe-Fe}}$ égale à a_0 , $\sqrt{2}a_0$ et $2a_0$, respectivement. Ici, a_0 est la distance du premier voisin le plus proche, où $a_0 = a/\sqrt{2}$, avec a étant le paramètre de réseau de la structure cubique correspondante. Pour une concentration en fer plus élevée ($x=0,25$), la substitution de 4 atomes de Fe par des atomes de Ga est effectuée, avec deux arrangements atomiques possibles. Le premier, Aarrg (4), illustré sur la figure 5.5(d), est une combinaison de Aarrg (1) et Aarrg (3), avec une distance $d_{\text{Fe-Fe}}$ égale à a_0 . Le deuxième, Aarrg (5), illustré sur la figure 5.5(e), a la même distance $d_{\text{Fe-Fe}}$ que Aarrg (2), avec $d_{\text{Fe-Fe}} = \sqrt{2}a_0$. Une

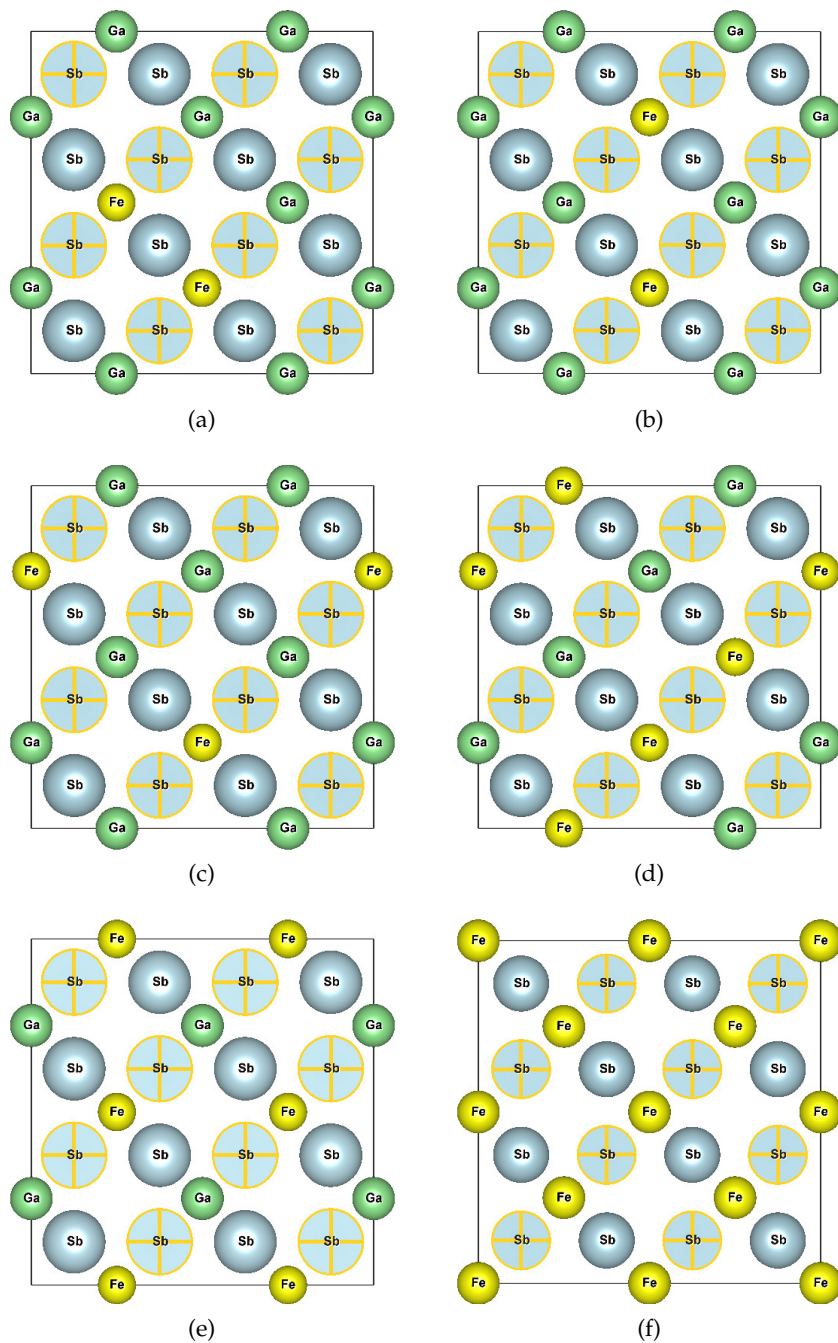


FIGURE 5.5 – Structure supercellulaire pour $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ pour $x=0.125$ (a) (b) et (c), $x = 0,25$ (d) et (e) et $x = 0,50$ (f) en vue de dessus. Les atomes de Sb croisés sont au-dessus et les atomes de Sb normaux sont en dessous des plans (GaFe).

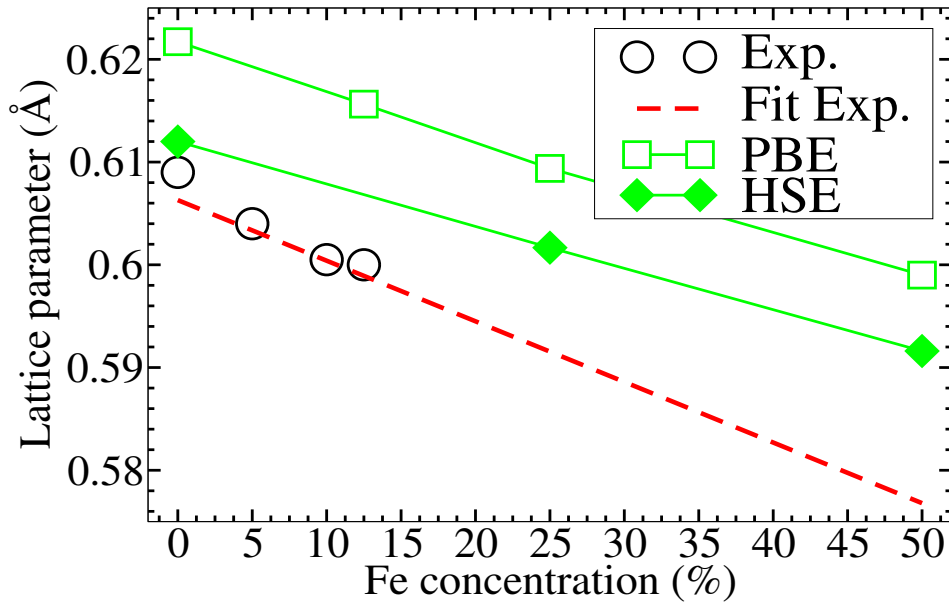


FIGURE 5.6 – La constante de réseau (a) de $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ en fonction de la concentration en Fe (x), calculée par les fonctionnelles semi-locales PBE et HSE06. Les lignes droites sont un guide pour les yeux. La ligne en pointillé correspond aux données d’ajustement des résultats expérimentaux de [10].

deuxième supercellule cubique de $1 \times 1 \times 1$ (4 atomes pour chaque espèce) contient 2 atomes FeGa à une concentration de $x=0,50$, avec une seule possibilité d’arrangement atomique, $A_{\text{arrg}}(6)$, illustré sur la figure 5.5(f), où tous les atomes de Ga dans un plan atomique ont été remplacés par des atomes de fer. Cet unique $A_{\text{arrg}}(6)$ a une distance entre les deux atomes de Fe les plus proches, $d_{\text{Fe-Fe}} = a_0$, qui est très proche. Pour obtenir des résultats précis, il est crucial que l’énergie totale calculée des phases FM et AF des structures super-cellulaires de $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ ($x = 0,125, 0,25$ et $0,50$) dans différents arrangements atomiques corresponde à des paramètres de réseau entièrement optimisés et à des positions atomiques internes bien relaxées. Les ions sont considérés comme relaxés si les forces atomiques sont inférieures à $0.02 \text{ eV}/\text{Å}$.

5.2.2 Etude par la DFT du (Ga, Fe)Sb :

Nous avons débuté notre étude en examinant les propriétés électroniques de $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ avec une concentration de $x=0,125$. La constante de réseau (a) de $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ a été calculée en utilisant les fonctionnelles semi-locales PBE et HSE06 en fonction de la concentration en fer (x) et est présentée dans la figure 5.6. Nguyen et al. [10] ont également mesuré la constante de réseau (a) de $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ en utilisant des spectres de diffraction des rayons X (XRD), pour des concentrations de fer allant de $x=3,9\%$ à $x=13,7\%$. Les résultats expérimentaux correspondants des paramètres de réseau ont également été présentés dans la figure 5.6, extraits de la figure 1(b) de la réf. [10]. Les données d’ajustement des résultats expérimentaux ont été obtenues à partir de l’équation $a[\text{nm}] = 0.6063(1-x) + 0.5473x$ [10]. Ces résultats ont également été comparés avec ceux de la fonctionnelle hybride HSE06, qui sont plus proches des valeurs expérimentales que ceux obtenus avec PBE, conformément aux attentes.

La figure 5.7 présente les densités d’états totales et partielles (TDOS et PDOS) de $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ pour $x=0.125$ dans la phase non magnétique (NM). Le pic prononcé situé

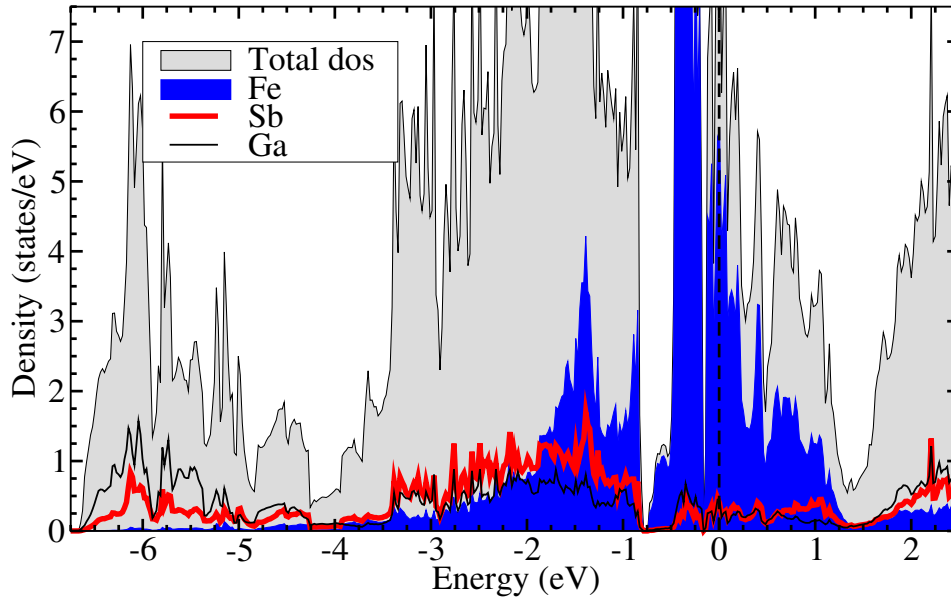


FIGURE 5.7 – Les TDOS et PDOS non magnétiques (NM) de $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ pour $x=0.125$.

à E_F est principalement dû aux états 3d de Fe, ce qui indique une instabilité de Stoner dans la phase paramagnétique du composé (Ga,Fe)Sb. Ces résultats suggèrent que les électrons 3d-Fe dans le semi-conducteur ferromagnétique (Ga,Fe)Sb sont itinérants. De plus, le pic prédominant autour du niveau de Fermi indique la présence d'états fortement localisés, ce qui peut poser des problèmes pour décrire les propriétés magnétiques avec la DFT dans certains cas [22]. En outre, la bande de valence supérieure révèle l'hybridation des états 5p-Sb et 3d-Fe. Ces résultats concordent avec les résultats expérimentaux récents. En effet, des spectres RPES (spectroscopie de photoémission par résonance) combinés à l'absorption XAS réalisés par S. Sakamoto et al. sur $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ pour $x=0,137$ ont montré que les électrons Fe-3d du dopant magnétique sont corrélés au caractère itinérant [23].

Pour étudier les propriétés magnétiques du FMS (Ga,Fe)Sb, nous avons étendu nos calculs d'énergie totale DFT aux ordres ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AF). L'état fondamental a été identifié en comparant l'énergie totale de la supercellule avec différents arrangements atomiques dopants (Aarrg). Les différences d'énergie totale entre les phases FM et AF, notées $\Delta E = E_{\text{FM}} - E_{\text{AF}}$, ont été calculées pour les différents arrangements atomiques dopants des ions Fe, comme résumé dans le tableau 5.3. Dans cette convention, ΔE est positif pour la phase AF et négatif pour la phase FM en tant qu'ordre magnétique stable. À partir de ce tableau, nous pouvons constater que l'énergie calculée par DFT (GGA-PBE) de la phase AF est inférieure à la phase FM ($\Delta E > 0$) dans toutes les concentrations de dopage et arrangements atomiques, sauf pour l'arrangement atomique Aarrg (4) pour la plus petite distance $d_{\text{Fe-Fe}} = a_0$. Cela indique que le système préfère l'ordre AF comme état fondamental dans tous ces cas, contredisant ainsi les résultats empiriques où l'ordre magnétique fondamental s'est avéré être de type FM jusqu'à des concentrations élevées de Fe, où x variait de 0,04 à 0,30 [24, 25, 26].

Il semble y avoir un conflit entre les résultats de la théorie DFT et les résultats empiriques pour les propriétés magnétiques du FMS (Ga,Fe)Sb. Bien que la théorie DFT prévoie que l'état fondamental soit antiferromagnétique (AF), les expériences ont mon-

TABLE 5.3 – Le moment magnétique (Mag. Mom.) et les énergies totales pour les phases FM (E_{FM}) et AFM (E_{AFM}) calculés par les méthodes DFT et DFT + U pour différentes distances entre les ions Fe dans (Ga, Fe)Sb avec la concentration (12,5 %, 25 % et 50 %). Les valeurs d'énergie en gras, pour DFT+U, sont les configurations magnétiques stables.

Aarrg	d_{Fe-Fe}		AF order		FM order		$\Delta E(\text{meV})$	x (%)	
			E_{AF}	Mag. Mom.	E_{FM}	Mag. Mom.			
Aarrg (1)	4.30Å	DFT	-124.715	3.15	-124.553	3.01	162.04	12.5%	
		DFT+U	-120.364	3.47	-120.412	3.49	-48		
Aarrg (2)	6.09Å	DFT	-124.647	3.16	-124.539	3.00	108		
		DFT+U	-120.275	3.50	-120.217	3.49	58		
Aarrg (3)	8.61Å	DFT	-124.640	3.18	-124.543	3.05	96		
		DFT+U	-120.263	3.52	-120.458	3.35	-195		
Aarrg (4)	4.30Å	DFT	-129.017	0.000	-131.498	3.01	-2480	25%	
		DFT+U	-123.214	3.46	-123.331	3.46	-117		
Aarrg (5)	6.09Å	DFT	-131.846	3.10	-131.524	2.98	323		
		DFT+U	-122.975	3.52	-122.558	3.47	417		
Aarrg (6)	4.21Å	DFT	-365.940	2.91	-363.564	2.73	2375		50%
		DFT+U	-318.909	3.39	-317.142	3.19	1767		

tré que l'état fondamental est ferromagnétique (FM) jusqu'à des concentrations élevées de Fe.

Il est important de noter que les calculs DFT sont basés sur des approximations théoriques et des paramètres de fonctionnelle de densité (FD), qui peuvent ne pas capturer toutes les interactions et effets pertinents dans un système réel. De plus, les paramètres FD utilisés dans nos calculs peuvent ne pas être les plus appropriés pour prédire les propriétés magnétiques du FMS (Ga,Fe)Sb. Il peut être nécessaire d'utiliser des méthodes plus sophistiquées, telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité d'énergie corrélée (DFT+U) ou la théorie de la perte d'énergie des électrons (EELS), pour améliorer la prédiction des propriétés magnétiques du FMS (Ga,Fe)Sb. En fin de compte, il est important de garder à l'esprit que la théorie et l'expérience sont complémentaires et que l'utilisation conjointe de ces deux approches peut conduire à une meilleure compréhension des propriétés des matériaux.

La figure 5.8 représente Les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS) de $Ga_{1-x}Fe_xSb$ pour $x=0.125$, calculées par DFT (GGA-PBE) dans la phase AF (a) et la phase FM (b). Les résultats illustrés sur cette figure montrent que le composé (Ga,Fe)Sb présente un comportement métallique avec une polarisation de spin, au niveau de Fermi. La polarisation de spin réduit la DOS au niveau de Fermi. En d'autres termes, le niveau d'énergie des états majoritaires de spin d-Fe est décalé vers le bas, ce qui conduit à l'occupation complète des états 3d-Fe de spin majoritaire (spin-up). Cependant, le centre de la bande des états majoritaires de spin 3d-Fe était situé à -2,5 eV. Dans le calcul DFT, les états d occupés sont systématiquement prédits à des énergies trop élevées. Les mesures de RPES montrent que le poids spectral dominé de 3d-Fe se situe entre -4 eV et -5 eV. L'écart entre la DFT et le résultat expérimental est supérieur à 1,5 eV. Dans la phase FM des deux concentrations (12,5%, 25%), les états occupés dans les états de spin majoritaire sont principalement formés par les états 3d-Fe, 5p-Sb et 3p-Ga, tandis que les états de

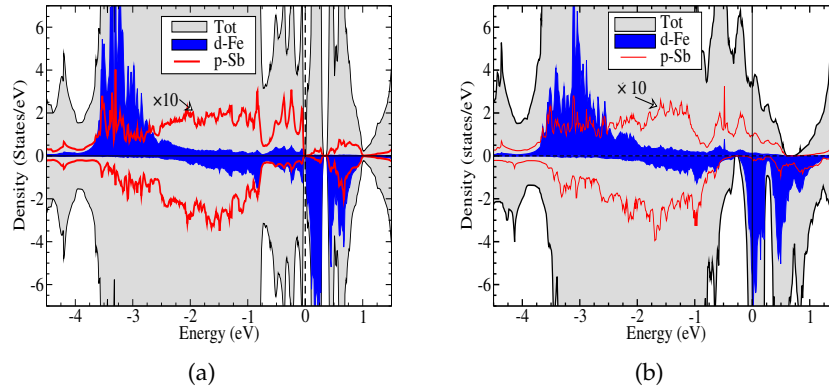


FIGURE 5.8 – Les TDOS et PDOS de $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ pour $x=0.125$, calculées par DFT (GGA-PBE) dans la phase AF (a) et la phase FM (b). PDOS est représenté pour un seul atome de Fe.

spin minoritaire (spin-down) proches du niveau de Fermi sont dominés par les orbitales 3d-Fe. Les états d minoritaires ne sont pas prédits trop élevés en énergie. Les courbes des densités d'états électroniques montrent l'existence d'une forte hybridation entre les états 3d de Fe et les états 5p de Sb. La séparation entre les pics de spin majoritaire et de spin minoritaire représente l'énergie de splitting de spin $\Delta_x (d)$ des états 3d-Fe. La nature des interactions est calculée par le splitting d'échange $p-d$, $\Delta_x (pd) = E_v (\downarrow) - E_v (\uparrow)$, où $E_v (\downarrow)$ et $E_v (\uparrow)$ sont les maximums des bandes de valence des spins minoritaires et majoritaires respectivement. Dans notre composé, le splitting de spin et le splitting d'échange réduisent l'énergie de super-échange (SE) responsable du couplage AF, où (dans l'approximation de Crude) $E^{\text{SE}} \propto 1/U$, U est la répulsion Coulombienne entre les électrons de spin opposés dans les états 3d-Fe. Dans les systèmes fortement corrélés, cette répulsion sur site entre les électrons 3d est sous-estimée par les fonctionnelles de corrélation d'échange semi-local DFT, ce qui conduit à une surestimation de l'énergie du couplage AF. Une façon de récupérer l'échec des fonctionnelles DFT est la méthode DFT+U.

5.2.3 Étude par la DFT+U du (Ga, Fe)Sb :

Afin d'obtenir des résultats précis pour les propriétés magnétiques du semi-conducteur (Ga, Fe)Sb, nous utilisons la fonctionnelle hybride HSE06 qui tient compte de la structure de bande du semi-conducteur hôte. Toutefois, nous n'avons calculé que la concentration $x = 0,125$. Pour les autres concentrations, nous avons recours à la méthode DFT + U afin de déterminer les états fondamentaux magnétiques. Dans l'implémentation de Dudarev, seul le paramètre de coulomb effectif $U_{\text{eff}} = U - J$ est significatif, où U est l'interaction de Coulomb statique, ou paramètre de Hubbard, et J est l'interaction d'échange, ou paramètre de couplage de Hund. Les calculs DFT précédents sous-estiment les effets de corrélation électronique, conduisant à une surestimation systématique des énergies des états occupés. Par conséquent, la phase AF est prédite comme état fondamental magnétique, ce qui est incompatible avec les résultats expérimentaux. Ainsi, la localisation des états d est sous-estimée par DFT. Pour améliorer les résultats de DFT, nous avons adopté la méthode DFT+U pour traiter la corrélation locale des états localisés Fe-3d comme des électrons fortement corrélés. Nous avons effectué des calculs DFT+U pour (Ga, Fe)Sb avec $U_{\text{eff}} = 3,7\text{eV}$, considérant les mêmes phases FM et AF pour les mêmes concentrations (12,5 %, 25 % et 50 %).

Les énergies totales DFT+U calculées pour les phases FM et AF sont listées dans le tableau 5.3. Il est intéressant de constater que, pour les deux concentrations (12,5 % et 25 %), le système préfère le couplage FM dans les trois arrangements atomiques : (Aarrg (1)), (Aarrg (3)) et (Aarrg (4)) avec des distances $d_{\text{Fe-Fe}}$ de a_0 , $2a_0$ et a_0 respectivement (voir figure 5.5). Cependant, pour les arrangements atomiques (Aarrg (2)) et (Aarrg (5)), tous deux avec une distance $d_{\text{Fe-Fe}} = \sqrt{2}a_0$, les systèmes préfèrent l'état fondamental AF. Il est à noter aussi qu'à une concentration de Fe de 50 %, l'état fondamental magnétique AF ne change pas. Les calculs montrent clairement que les arrangements atomiques les plus stables sont ceux des état FM, comme le prouvent les valeurs d'énergie en gras dans le tableau 5.3. Par exemple, pour $x=0,125$, l'énergie totale du système en état FM est de $-120,412$ meV pour Aarrg (1) et de $-120,458$ meV pour Aarrg (3), tandis que l'énergie totale du système en état AF est de $-120,275$ meV. Par conséquent, l'énergie du système en état FM est inférieure d'au moins 140 meV à celle des états AF pour Aarrg (1) et jusqu'à 180 meV pour Aarrg (3), ce qui prouve que l'état FM est plus stable. Pour $x = 0,25$, l'état AF est d'environ 350 meV au-dessus de l'état FM magnétique stable. En général, le système préfère être en arrangement atomique FM plutôt qu'en état AF, comme l'indique la statistique.

Avant de décrire les mécanismes du couplage magnétique, quelques remarques générales doivent être faites. D'un point de vue géométrique, les structures Aarrg (1), Aarrg (3) et Aarrg (4) présentant un couplage ferromagnétique ont un plan atomique intermédiaire similaire en antimoine pour assurer le couplage Fe-Fe, tandis que les structures Aarrg (2) et Aarrg (5) présentant un couplage antiferromagnétique ont une géométrie différente avec deux plans atomiques intermédiaires en antimoine impliqués (voir figure 5.5). De plus, dans les structures Aarrg (2) et Aarrg (5), où la phase stable est antiferromagnétique, l'interaction entre les deux atomes de Fe les plus proches est assurée par le même chemin d'interaction de super-échange Fe – Sb – Ga – Sb – Fe, avec $\widehat{\text{Ga}} - \text{Fe} = 90^\circ$ et une distance $d_{\text{Fe-Fe}}$ de $\sqrt{2}a_0$. En outre, le chemin d'interaction dans les structures Aarrg (1), (3) et Aarrg (4) est Fe – Sb – Fe ou Fe – Sb – Ga – Sb – Fe, avec $\widehat{\text{Ga}} - \text{Fe} = 180^\circ$ et une distance $d_{\text{Fe-Fe}}$ qui est un multiple de a_0 .

En se basant sur les observations précédentes, des configurations communes ont été identifiées dans la figure 5.9 pour représenter l'ensemble des configurations précédemment décrites. Pour les concentrations $x = 25\%$ et $x = 12,5\%$, seules deux configurations sur cinq, Aarrg (1) pour le couplage ferromagnétique et Aarrg (2) pour le couplage antiferromagnétique, peuvent résumer les cinq configurations de la figure 5.5, ainsi que le cas complexe de la forte concentration $x = 50\%$ représenté par Aarrg (6).

La figure 5.9 montre également l'arrangement le plus stable dans l'état FM, Aarrg (3). Pour plus de clarté, nous adopterons la notation suivante : étant donné que la couche contenant des atomes de Fe a un plan supérieur et inférieur d'atomes de Sb, nous avons étiqueté les atomes de Sb supérieurs comme étant de type 1 (Sb_{T1}) et les atomes de Sb inférieurs comme type 2 (Sb_{T2}), comme illustré à la figure 5.10(a). Il convient de noter que ces deux types d'atomes de Sb ne peuvent pas exister entre le même type de dimère, voir figure 5.10(b). En revenant à la figure 5.9, la figure 5.9(a) représente le premier arrangement atomique, Aarrg (1), où nous avons un dimère isolé (isolated dimer-like), deux ions Fe isolés dans le semi-conducteur hôte séparés par la distance $d_{\text{Fe-Fe}}$. Un dimère, à couplage FM, ne contient qu'un seul type d'atome de Sb_{T1} ou Sb_{T2} pour assurer le couplage entre les ions Fe. Dans le deuxième Aarrg (2), figure 5.9(b), l'état fondamental est l'ordre AF, dans lequel Sb_{T1} et Sb_{T2} participent au couplage via le chemin d'interaction de super échange Fe – Sb_{T1} – Ga – Sb_{T2} – Fe. Pour le dernier arrangement atomique Aarrg (6), voir figure 5.5(d), les ions Fe sont arrangés comme une

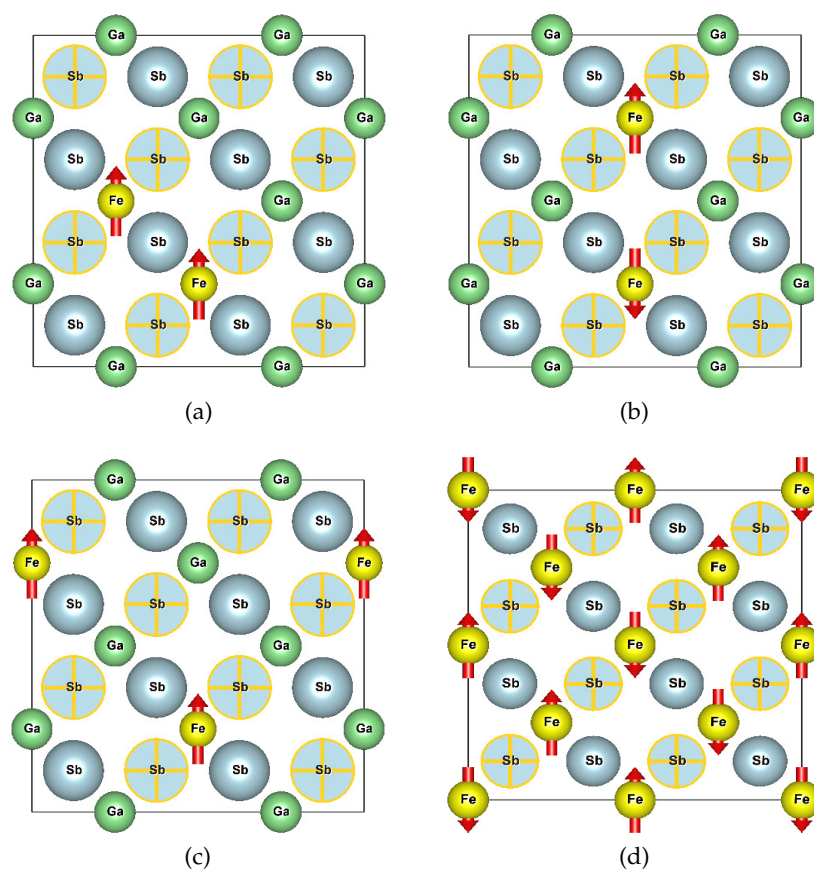


FIGURE 5.9 – La configuration magnétique stable des atomes de Fe dans les structures d'arrangement atomique : (a) Aarrg (1) et (c) Aarrg (3) ont un couplage FM et (b) Aarrg (2) et (d) Aarrg (6) ont un couplage AF pour (Ga, Fe)Sb. Nous avons conservé les notations de la figure 5.5.

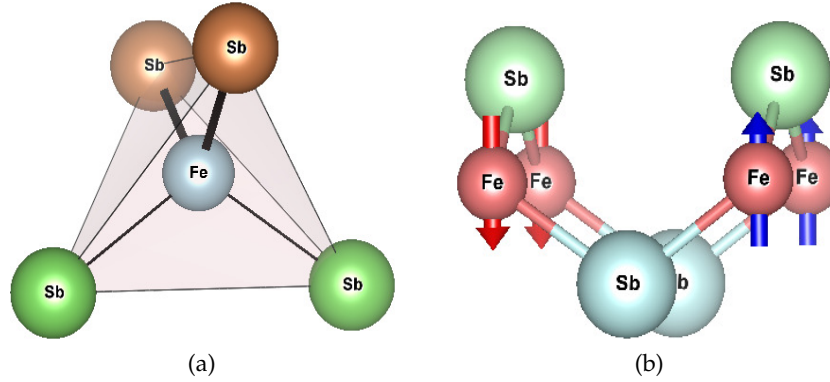


FIGURE 5.10 – (a) Forme polyèdre des environnements Sb-Fe. Atomes Sb supérieurs, désignés comme type 1 (Sb_{T1}) et atomes de Sb inférieurs, désignés comme type 2 (Sb_{T2}). (b) Les deux types d'ordre magnétique FM et AF en spin de type dimère (spin dimer-like) à travers Sb_{T1} ($Fe^\uparrow - Sb_{T1} - Fe^\uparrow$) ou ($Fe^\downarrow - Sb_{T1} - Fe^\downarrow$) et configurations de quatuors de spin (spin quartets) à travers Sb_{T2} ($Fe^\uparrow - Sb_{T2} - Fe^\downarrow$).

somme de deux dimères qui forment des quatuors de spin (spin quartets), dans lesquels le système favorise le couplage AF. Semblable au précédent, il se produit lorsque deux atomes de Sb, Sb_{T1} et Sb_{T2} , assurent l'interaction entre les ions Fe. Dans ce cas, nous avons une interaction FM via Sb_{T1} et une interaction AF via Sb_{T2} ou vice versa.

X. Lin et al ont utilisé la méthode DFT (GGA-PBE)+U pour étudier les propriétés électroniques et magnétiques de GaSb dopé à 6,25 % de Fe [27]. Ils ont constaté que le couplage magnétique dans le dimère de Fe parfaitement isolé est antiferromagnétique (AF), tandis que pour les deuxième et troisième voisins les plus proches (NN), le couplage est ferromagnétique (FM). Dans notre étude, nous avons découvert que le couplage magnétique est FM pour les 1NN et 3NN, tandis que pour le 2NN, le couplage est AF. Autrement dit, le type de couplage magnétique dépend fortement des environnements Sb-Fe plutôt que de la distance Fe-Fe. En utilisant la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS), le dichroïsme circulaire magnétique aux rayons X (XMCD) et la spectroscopie de photoémission par résonance (RPES), S. Sakamoto et al ont étudié les propriétés électroniques et magnétiques du GaSb dopé au Fe à des concentrations de 6,0 % et 13,7 % de Fe [23]. Ainsi, dans notre étude, nous avons intensifié la concentration de Fe à 12,5 %. Nous avons choisi deux arrangements atomiques : Aarrg (2) et Aarrg (3). L'arrangement atomique Aarrg (3) est l'état FM le plus stable, comme le montre la figure 5.9 (c), tandis que l'arrangement Aarrg (2), le seul état AF stable disponible pour $x=0,125$, a été utilisé pour mieux comprendre le couplage magnétique.

La figure 5.11 présente les résultats des calculs de la densité d'états totale (TDOS) et de la densité d'états projetée sur les orbitales d du fer (PDOS) pour l'alliage $Ga_{1-x}Fe_xSb$ avec $x = 0,125$ dans les phases FM (ferromagnétique) et AF (antiferromagnétique), obtenus à l'aide de la méthode DFT+U. Selon les calculs DFT (Density Functional Theory) classiques, les états d du fer apparaissent à une énergie de -2,5 eV. Cette valeur est nettement inférieure à celle mesurée expérimentalement par S. Sakamoto et al., qui ont observé un pic entre 4 eV et 5 eV en dessous du niveau de Fermi (E_F) pour une concentration de 13,7 % de (Ga,Fe)Sb provenant des états 3d-Fe [23]. En utilisant la méthode DFT+U, les états 3d-Fe sont davantage localisés et le pic apparaît autour de -5 eV, comme indiqué dans la figure 5.11 (b). Cette position du pic 3d calculé par DFT+U est en bon accord avec les mesures expérimentales [10,23]. En raison de ce déplacement des états d occupés vers une énergie plus basse, l'amplitude des états d près de E_F est

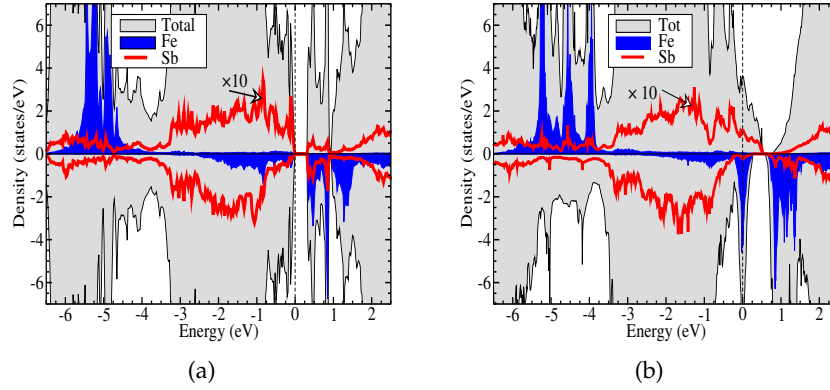


FIGURE 5.11 – TDOS et PDOS calculés de $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ pour $x = 0,125$ dans Aarrg (3) par DFT+U pour les phases FM et AF. Pour cet Aarrg, la phase FM est l'état fondamental. PDOS est représenté pour un seul atome de Fe.

réduite. La figure 5.11 (a) représente la densité d'états (DOS) calculée par DFT+U dans la phase antiferromagnétique (AF). Il est évident que le niveau de Fermi se trouve en dehors des bandes de valence et de conduction, ce qui signifie qu'aucun mécanisme ne peut fonctionner pour le couplage ferromagnétique (FM). En revanche, dans le cas de la phase ferromagnétique (FM), comme on peut le voir sur la figure 5.11 (b), la DOS a été construite à partir de trois régions distinctes. La première région, située entre -7 eV et -4 eV, présente une structure complexe, qui comprend principalement les états liants hybrides Fe-3d up et Sb-5p. La majeure partie de la DOS dans cette région est constituée du poids spectral des états majoritaires de 3d-Fe, sans états minoritaires de 3d-Fe. La deuxième région, contenant le maximum de la bande de valence (VBM), est principalement constituée d'états anti-liants hybrides de 3d-Fe et de 3d-Sb, ainsi que d'états liants minoritaires. La dernière région, située à des énergies élevées au-dessus de E_F et bien séparée du VBM, contient le minimum de la bande de conduction (CBM). Pour les états majoritaires (up), en raison d'une forte hybridation de Fe avec la bande de valence de GaSb, les états 3d-Fe up sont profondément décalés dans la bande de valence de l'hôte. Ainsi, dans (Ga,Fe)Sb, une configuration d^5 a été représentée par des états d majoritaires localisés.

Dans le cas des états de spin-down, une bande d'impureté induite par le fer (IB) est présente au-dessus du sommet de la bande de valence, et le niveau de Fermi se trouve dans l'IB. Cette observation est en accord avec le scénario proposé par le modèle de conduction par IB (modèle de conduction par bande d'impureté) [28], qui repose sur le couplage d'échange double.

5.2.4 Etude par la HSE du (Ga, Fe)Sb :

Nous avons utilisé la méthode HSE06 pour calculer la structure de bande dépliée (unfolding band structure) de la supercellule pour $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ ($x = 0,125$) dans les phases FM et AF, afin d'étudier les bandes d'énergie. Nous avons pris en compte deux arrangements atomiques précédents : Aarrg (2), où $d_{\text{Fe-Fe}} = \sqrt{2}a_0$, et Aarrg (3), où $d_{\text{Fe-Fe}} = 2a_0$. Ces arrangements correspondent respectivement aux états fondamentaux AF et FM. La figure 5.12 (a) représente les bandes d'énergie de la structure de bande dépliée de la supercellule pour $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ ($x = 0,125$) dans la phase AF de Aarrg (3), qui est un état excité pour ce système. On observe un changement clair d'états par

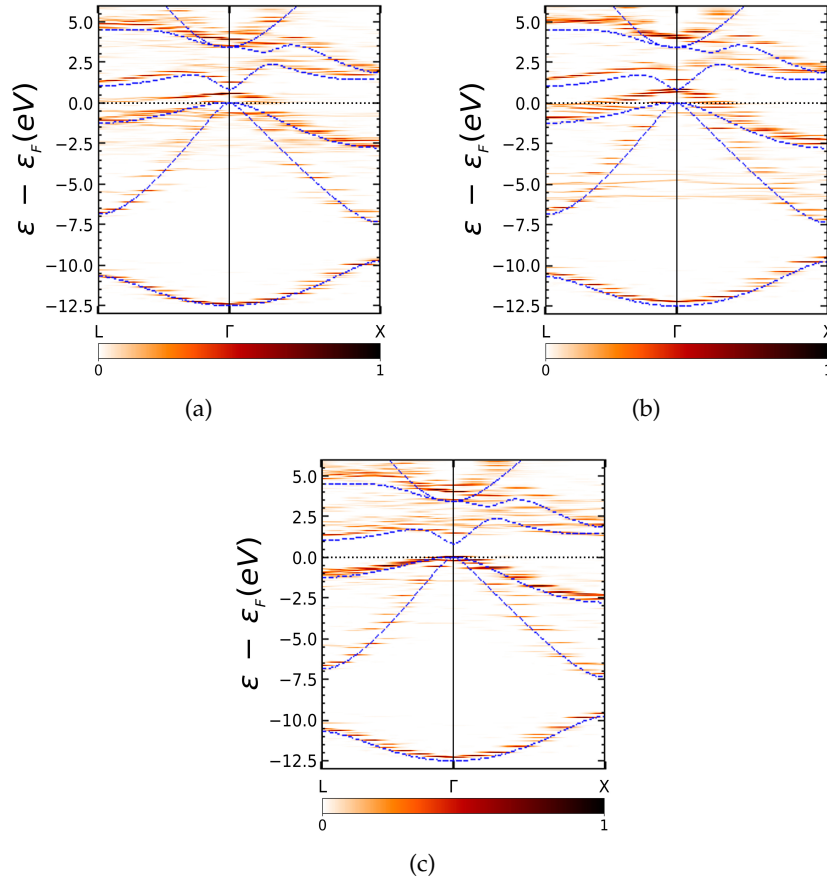


FIGURE 5.12 – La structure de bande dépliée de la supercellule pour $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ à $x = 0,125$ dans l'Aarrg (3). (a) La phase AF et (b) spin-up ou spin majoritaire et (c) spin-down ou spin minoritaire de la phase FM. La ligne pointillée horizontale représente E_F . Les lignes pointillées représentent les structures de bande du semi-conducteur GaSb vierge, calculées par la fonctionnelle hybride HSE06. L'état fondamental du système est la phase FM.

rapport à la structure de bande du semi-conducteur GaSb pur. Les états majoritaires et minoritaires ont été poussés à une énergie plus élevée, ce qui provoque l'apparition de trous dans les états majoritaires et minoritaires. Ces trous rendent les interactions de double échange et d'échange p-d moins efficaces et finalement impossibles. Comme les trous sont situés au niveau de Fermi dans l'ordre AF, cette configuration magnétique ne peut pas être stabilisée.

Les figures 5.12(b) et (c) présentent la structure de bande dépliée de (Ga, Fe) Sb en phase FM de Aarrg (3) pour les spins majoritaires et minoritaires, respectivement. La phase FM représente l'état fondamental. Dans la figure 5.12(c), les états minoritaires ne subissent aucun changement par rapport à la structure de bande du semi-conducteur GaSb pur, et le niveau de Fermi se trouve au sommet des bandes de valence. Cela signifie qu'aucun trou polarisé en spin n'est créé pour les états minoritaires de spin. Pour les spins majoritaires dans la figure 5.12 (b), les bandes ont été repoussées vers le haut de la bande interdite en raison de la forte hybridation entre les états 5p-Sb et 3d-Fe, ce qui place maintenant le niveau de Fermi dans la bande de valence. Cette figure montre également que la majorité du poids spectral des états Fe 3-d a été repoussée vers des énergies plus basses, entre -4 eV et -5 eV, ce qui est en accord avec les résultats des spectres RPES [23]. Pour les états minoritaires de spin, les états d se situent bien au-

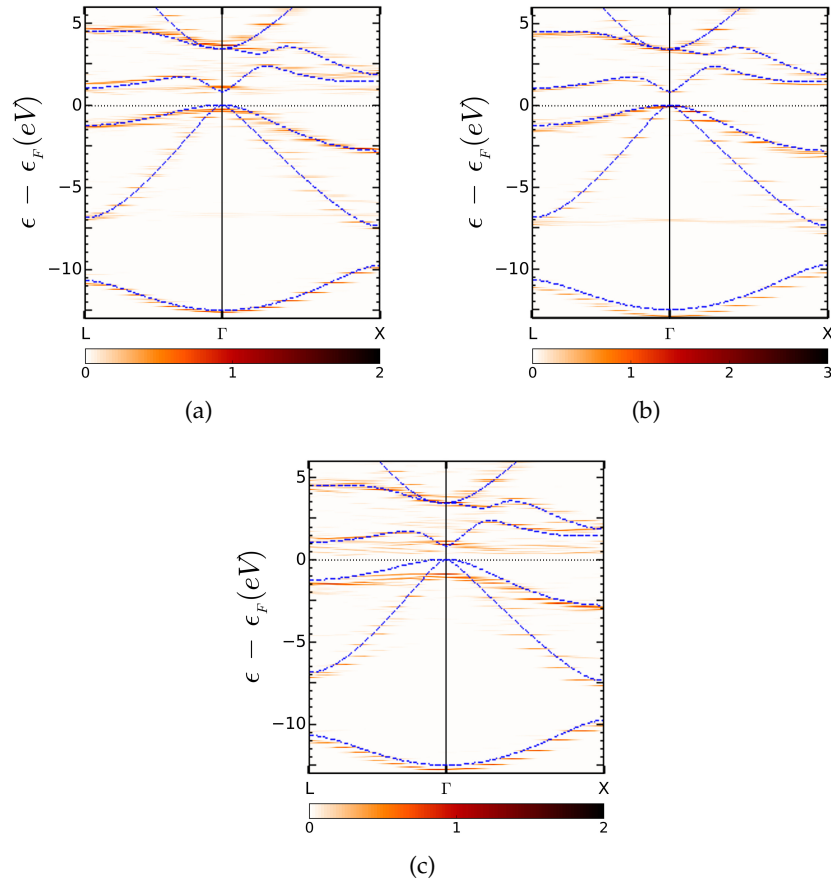


FIGURE 5.13 – Les structures de bande dépliées de la supercellule pour $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ ($x=0.125$) dans l'Aarrg (2). (a) La phase AF et (b) spin-up ou spin majoritaire et (c) spin-down ou spin minoritaire de la phase FM. Les lignes pointillées représentent les structures de bande du semi-conducteur GaSb vierge, calculées par la fonctionnelle hybride HSE06. L'état fondamental du système est la phase AF.

dessus du niveau de Fermi. En raison de ce décalage, les poids spectraux des états $3d$ à E_F ont été réduits. Par conséquent, l'importance du double échange a été diminuée, tandis que le mécanisme d'échange p-d est maintenant plus important. Ceci est parfaitement cohérent avec le fait que le double échange est très fort mais à plus courte portée, alors que l'échange p-d est relativement faible mais à plus longue portée, et que la distance entre les dopants magnétiques Fe dans notre système, Aarrg (3), est d'environ $8,6 \text{ \AA}$. J. You et al ont étudié les semi-conducteurs GaSb dopés au Fe, Mn et Cr à l'aide de simulations DFT et de la méthode de Monte Carlo quantique de Hirsch-Fye [26]. Leurs résultats ont montré que dans les semi-conducteurs GaSb, les ions Fe ont un état de valence Fe^{3+} , et par conséquent, ils ne peuvent pas introduire de porteurs. En revanche, nos résultats montrent qu'un trou polarisé en spin a été créé dans les états majoritaires de spin.

La figure 5.13 illustre la structure de bande d'Aarrg (2). Dans la phase FM, représentée sur la figure 5.13(b) pour les spins majoritaires, aucune différence n'est observée entre le semi-conducteur hôte pur et dopé. En ce qui concerne les spins minoritaires, représentés sur la figure 5.13(c), le niveau de Fermi se situe entre le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM), ce qui signifie qu'il n'y a pas de trous polarisés en spin pour le couplage FM, que ce soit pour les états majoritaires ou

minoritaires [29]. En revanche, dans la phase AF, illustrée sur la figure 5.13(a), aucune modification n'est observée dans les deux directions de spin par rapport à la structure de bande du semi-conducteur GaSb pur. Le niveau de Fermi est situé au sommet de la bande de valence. L'absence de trous polarisés en spin dans l'ordre FM implique que l'AF est la configuration magnétique stable grâce à l'interaction de couplage de super-échange. Il est important de souligner que cette interaction supporte la phase isolante, ce qui est en accord avec nos résultats pour Aarrg (2). Ainsi, le composé est stabilisé dans l'ordre AF isolant, comme indiqué sur la figure 5.13(a).

Cette étude nous permet d'établir des règles empiriques pour déterminer la phase magnétique stable à partir de la densité d'états calculée. Ainsi, il suffit de réaliser le calcul dans l'une des phases magnétiques FM ou AF pour en déduire l'ordre magnétique stable, en examinant le DOS selon les cas suivants. Deux possibilités se présentent : (1) si le calcul est effectué pour la phase AF, (i) la présence de trous polarisés en spin, c'est-à-dire de DOS au niveau de Fermi dans les deux directions de spin, indique que l'état fondamental est FM. (ii) L'absence de DOS à E_F pour les deux directions de spin implique que l'état fondamental est AF. (2) si le calcul est effectué pour la phase FM, (i) la présence d'un DOS à E_F uniquement pour les états de spin majoritaire ou minoritaire indique que l'état fondamental est FM. (ii) L'absence de DOS à E_F pour le spin majoritaire et le spin minoritaire implique que l'état fondamental est AF.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996, *Phys. Rev. Lett.* 77 3865–8
- [2] Heyd J, Scuseria G E and Ernzerhof M 2006 (Erratum), *J. Chem. Phys.* 124 219906
Heyd J, Scuseria G E and Ernzerhof M 2003 (Erratum), *J. Chem. Phys.* 118 8207
- [3] W. Koch, M.C. Holthausen, WileyVCH, 2000, Weinheim, Germany.
- [4] Kresse G and Hafner J 1993, *Phys. Rev. B* 47 558–61
- [5] Kresse G and Hafner J 1994, *Phys. Rev. B* 49 14251–69
- [6] Kresse G and Furthmüller J 1996, *Comput. Mater. Sci.* 6 15–50
- [7] Kresse G and Furthmüller J 1996, *Phys. Rev. B* 54 11169–86
- [8] Blöchl P E 1994, *Phys. Rev. B* 50 17953–79
- [9] Kresse G and Joubert D 1999, *Phys. Rev. B* 59 1758–75
- [10] Tu N T, Hai P N, Anh L D and Tanaka M 2014, *Appl. Phys. Lett.* 105 132402
- [11] Tu N T, Hai P N, Anh L D and Tanaka M, *Phys. Rev. B* 92 144403
- [12] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 30 (1944) 244.
- [13] Adachi S 1999 *Gallium* (Boston, MA : Springer US) pp 227–37.
- [14] Wu M-C and Chen C-C 1992, *J. Appl. Phys.* 72 4275–80
- [15] W. Koch, M.C. Holthausen, WileyVCH, 2000, Weinheim, Germany.
- [16] Tran F and Blaha P 2009, *Phys. Rev. Lett.* 102 226401
- [17] Jiang H 2013, *J. Chem. Phys.* 138 134115
- [18] Takeda T et al., *Phys. Rev. B* 101 155142
- [19] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, Humphreys C J and Sutton A P 1998, *Phys. Rev. B* 57 1505–9
- [20] Medeiros P V C and Stafström S 2014 and Jonas Björk, *Phys. Rev. B* 89 041407
- [21] Medeiros P V C, Tsirkin S S, Stafström S and Björk J 2015, *Phys. Rev. B* 91 041116
- [22] Messiad M, Zanat K and Hamidani A 2017, *J. Magn. Magn. Mater.* 441424–8
- [23] Sakamoto S et al. 2019, *Phys. Rev. B* 100 035204
- [24] Tu N T, Hai P N, Anh L D and Tanaka M 2016, *Appl. Phys. Lett.* 108 192401
- [25] Goel S, Anh L D, Tu N T, Ohya S and Tanaka M 2019, *Phys. Rev. Materials* 3 084417
- [26] You J-Y, Gu B, Maekawa S and Su G 2020, *Phys. Rev. B* 102 094432
- [27] Lin X L, Niu C P, Pan F C, Chen H M and Wang X M 2017, *Physica B* 521 371–5
- [28] Sriharsha K, Anh L D, Tu N T, Goel S and Tanaka M 2019, *APL Mater.* 7 021105
- [29] Sato K et al 2010, *Rev. Mod. Phys.* 82 1633–90

CHAPITRE 06

Conclusion générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans cette étude, nous avons examiné les caractéristiques structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ pour $x=0.125, 0.25$ et 0.5 . Pour mener nos calculs, nous avons utilisé le formalisme PAW (Projector Augmented-Wave) au sein de la DFT (Density Functional Theory), qui est une méthode de calcul ab initio implémentée dans le code VASP. Nous avons adopté le terme de potentiel d'échange et de corrélation PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) pour notre étude. Afin d'obtenir une meilleure précision pour les énergies de la bande interdite, nous avons également utilisé le potentiel d'échange HSE06.

Dans un premier temps, nous avons effectué des calculs pour déterminer les propriétés structurales et électroniques du GaSb pur dans sa phase zinc blende en utilisant deux approximations, PBE et HSE06. Les résultats obtenus, tels que le paramètre cristallin à l'équilibre (a), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 , sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. De plus, le gap énergétique calculé avec l'approximation HSE06 correspond bien aux résultats expérimentaux. En utilisant une combinaison de l'échange de HSE06 et de la corrélation de PBE, nous avons pu obtenir des valeurs précises du gap pour notre semi-conducteur.

En poursuivant notre étude, nous avons analysé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur dopé au fer, GaSb, pour des concentrations de 12.5%, 25% et 50%. Les calculs d'énergie totale basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle GGA-PBE ont prédit de manière erronée la phase antiferromagnétique (AF) comme l'état fondamental magnétique. Cependant, en introduisant la répulsion de Coulomb avec un paramètre Hubbard U modéré, nous avons pu obtenir l'ordre ferromagnétique (FM) pour les concentrations de 12.5% et 25%. Pour une concentration de 50%, le composé $(\text{Ga,Fe})\text{Sb}$ a montré un état fondamental AF à la fois dans les calculs DFT et DFT+U.

En examinant la densité d'états (DOS) du composé $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ ($x = 0.125, 0.25$) à l'aide des calculs DFT+U, nous avons observé l'apparition d'une bande d'impureté induite par le fer (IB) au-dessus du sommet de la bande de valence dans les états minoritaires, tandis que le niveau de Fermi se trouvait à l'intérieur de cette bande. Ces résultats soutiennent le scénario du modèle de conduction de l'IB avec un couplage d'échange double. De plus, nos résultats ont révélé la création de trous polarisés en spin dans les états majoritaires, résultant de l'hybridation intense entre les états $5p - \text{Sb}$ et $3d - \text{Fe}$, où le niveau de Fermi se situe désormais dans la bande de valence. Le poids spectral des états $3d - \text{Fe}$ a été déplacé vers des énergies plus basses, entre -4eV et -5eV , ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux des spectres RPES.

En outre, le couplage magnétique dépend fortement de l'environnement $\text{Sb} - \text{Fe}$, ce qui nous a conduit à identifier deux types d'atomes de Sb, Sb_{T1} et Sb_{T2} , responsables du couplage magnétique. L'un se trouve dans le plan inférieur et l'autre dans le plan supérieur des atomes Fe_{Ga} . Si seulement Sb_{T1} ou Sb_{T2} assurent l'interaction entre les ions Fe, le couplage est ferromagnétique (FM). En revanche, lorsque les deux types de Sb contribuent à l'interaction entre les ions Fe, cela conduit à un couplage antiferromagnétique (AF).

À partir d'une fonctionnelle HSE06 plus précise, la structure de bande dépliée (unfolded band structure) de la supercellule $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ est calculée pour $x=0.125$. La comparaison directe entre la structure de bande dépliée de $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ pour $x = 0,125$ calculée par la méthode hybride HSE06 et le semi-conducteur GaSb hôte, a montré que les propriétés du semi-conducteur hôte n'étaient pas affectées dans les FMSs fortement dopés au Fe. La localisation des états majoritaires 3d – Fe à partir de la structure de bande calculée a montré une bonne concordance avec les résultats expérimentaux RPES très récents. Les spectres XAS et RPES expérimentaux disponibles et les calculs actuels par HSE06 de la structure de bande dépliée ont montré de manière cohérente que de -4 eV à -5 eV, un grand poids spectral de 3d – Fe existe. L'analyse des résultats non magnétiques suggère que les électrons des états 3d – Fe dans $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ pour $x=0.125$ ont un caractère itinérant. De plus, l'échec du traitement semi-local des effets de corrélation dans ce FMS est l'empreinte des électrons des états 3d – Fe corrélés. Cette étude montre que (Ga,Fe)Sb est un matériau FMS prometteur et d'autres études sur les comportements magnétiques sont également encore nécessaires, en tenant compte des effets de corrélation. Enfin, des règles empiriques pour déterminer la phase magnétique stable, à partir de la densité d'états calculée, ont été données. Ces règles doivent encore être examinées et comparées plus avant.

Enfin, notre étude montre que la méthode des premiers principes basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est un outil puissant pour la prédiction des propriétés électroniques et magnétiques de matériaux. Cette méthode fournit des informations détaillées sur les bandes d'énergie, les densités d'états électroniques et les propriétés magnétiques, qui peuvent être utilisées pour comprendre les mécanismes sous-jacents des propriétés des matériaux et pour concevoir de nouveaux matériaux avec des propriétés spécifiques. En outre, cette méthode peut être utilisée pour explorer les propriétés de matériaux à l'échelle atomique, ce qui est important pour de nombreux domaines, tels que la physique des matériaux, la catalyse, l'électronique et la spintronique.

En somme, notre étude fournit des informations importantes pour la compréhension des propriétés magnétiques et pour la conception de nouveaux matériaux magnétiques. Cette étude peut également être considérée comme une étape vers une meilleure compréhension de l'interaction de super-échange et de son effet sur les propriétés magnétiques des matériaux. Nous espérons que nos résultats encourageront d'autres recherches dans ce domaine et contribueront à l'avancement des connaissances en physique des matériaux.