

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté des mathématiques, de l'informatique et des sciences de la matière
Département Sciences de la matière
Laboratoire de domiciliation Laboratoire Physique Guelma (LPG)

THÈSE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT EN 3^{ème} CYCLE

Domaine : Science de la matière

Filière : Physique

Spécialité : Matériaux

Présentée par

Azouz Yasmina

Intitulée

Etude des semiconducteurs magnétiques dilués isostructures aux supraconducteurs à base de Fe pour l'électronique de spin

Soutenue le : 22 Juin 2023

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mr Bennecer Badis	Professeur	Univ. de 8 Mai 1945 Guelma	Président
Mr Zanat Kamel	Professeur	Univ. de 8 Mai 1945 Guelma	Encadreur
Mr Baadji Nadjib	Professeur	Univ. de Mohamed Boudiaf M'sila	Examinateur
Mr Bakhtatou Ali	MCA	Univ. de 8 Mai 1945 Guelma	Examinateur
Mr Benhamida Mohamed	Professeur	Univ. de Mohamed Boudiaf M'sila	Invité

Année Universitaire : 2022-2023

Remerciement

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique de Guelma (LPG), de l'université 8 Mai 1945 Guelma.

En premier lieu, je tiens à remercier mon Dieu ALLAH qui m'a donné la force, la volonté et le courage pour achever ce travail.

Je tiens à remercier Professeur *Kamel ZANAT* mon directeur de thèse, pour sa confiance, grâce à lui j'ai appris ce qu'est la vraie recherche. Je le remercie aussi pour son aide scientifique, encouragement, soutien morale et pour sa large contribution pour l'élaboration de cet œuvre, je lui exprime toutes mes reconnaissances.

J'adresse toute ma reconnaissance à monsieur *Badis BENNECER* Professeur à l'Université 8 Mai 1945, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je remercie également les membres, monsieur *Nadjib BAADJI* professeur à l'université de Mohamed Boudiaf M'sila, monsieur *Ali BAKHTATOU*, Maître de conférences A, à l'Université 8 mai 1945 et monsieur *Mohammed BENHAMIDA*, professeur à l'université Mohamed Boudiaf M'sila d'avoir accepté d'examiner mes travaux de recherche.

Table des matières

1	Introduction Générale	1
2	Spintronique et semiconducteurs magnétiques dilués(DMS)	5
2.1	Spintronique	5
2.1.1	GMR : magnéto-résistance géante	5
2.1.2	TMR :magnéto-résistance à effet tunnel	6
2.2	Semiconduteurs magnétiques dilués	6
2.2.1	Différents types de semiconducteurs	7
2.2.2	Des DMS iso-structure aux supraconducteurs à base de Fer	7
2.3	Structure considérée : BaFZnAs de type 1111	8
2.4	Interactions magnétiques	11
2.4.1	Interaction de super-échange	11
2.4.2	Interaction de double échange	11
2.4.3	Couplage RKKY	11
2.4.4	Modèle unifié des interactions magnétiques	12
2.4.5	Modèle d'analyse des interactions magnétiques	12
3	Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	16
3.1	Equation de Schrödinger	16
3.2	Approximation de Born-Oppenheimer	17
3.3	Approximation de Hartree	18
3.4	Approximation de Hartree-Fock	19
3.5	Théorie de la fonctionnelle de la densité	19
3.5.1	Théorèmes de Hohenberg-Kohn	19
3.5.2	Equations de Kohn Sham	20

3.6	La méthode Projector Augmented Wave PAW	22
3.6.1	Théorème de Bloch	22
3.6.2	Pseudopotentiels	23
3.6.3	Méthode PAW	24
3.7	DFT implémenté dans le package VASP	24
4	Étude des structures parentes : BaFZnAs et BaFMnAs	28
4.1	Propriétés structurales et électroniques de BaFZnAs :	28
4.1.1	Détails de calculs	28
4.1.2	Propriétés structurales	29
4.1.3	Propriétés électroniques du BaFZnAs :	33
4.2	Propriétés électroniques et magnétiques du BaFMnAs	35
4.2.1	Propriétés électroniques du BaFMnAs	37
4.2.2	Propriétés magnétiques du BaFMnAs	39
4.2.3	Paramètre de couplage d'échange magnétique	39
5	Étude des composés (BaK)F(ZnMn)As	45
5.1	Propriétés magnétiques de $(\text{Ba}_{1-y}\text{K}_y)\text{F}(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$	45
5.1.1	$\text{BaF}(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$	45
5.1.2	Propriétés électronique et magnétique de $(\text{BaK})\text{F}(\text{ZnMn})\text{As}$	49
5.2	Paramètre d'échange résolu en distance	51
5.3	Analyse du modèle	57
5.4	Perspectives sur la dépendance des paramètres d'échange résolus en distance sur le rapport trou/spin (y/x)	65

Liste des Figures

2.1	Types de Semiconducteurs magétiques	6
2.2	Différentes structures des supraconducteurs à base de Fer, avec la température critique d'ordre supraconducteur en Kelvin.	9
2.3	Structure cristalline de (a) BaFZnAs, (b) BaFMnAs	10
3.1	Pseudisation d'une fonction d'onde réelle et du potentiel associé. . .	23
4.1	Structure cristalline de BaFZnAs	30
4.2	Variation de l'énergie totale en fonction de volume de BaFZnAs . .	31
4.3	Structure de bande de BaFZnAs (figure de gauche) avec un caractère de bande autour du niveau de Fermi pour les états As-4p (cercle), Zn-4s (carré) et Ba-3d vides (losanges). Figure de droite, densité totale des états de BaFZnAs (rempli en gris) et densité partielle des états pour les états As-4p (ligne épaisse), les états Ba-3d (points), les états F-2p (rempli en noir) et les états Zn-4s (ligne fine).	34
4.4	Variation de l'énergie totale en fonction de volume de BaFMnAs pour différents ordre magnétiques	37
4.5	Structure de bande de BaFMnAs (figure de gauche) avec caractère de bande autour du niveau de Fermi pour les états As-4p (cercle), Mn-3d (carré). Figure de droite, densité totale des états de BaFMnAs (rempli en gris) et densité partielle des états pour les états As-4p (rempli en gris), les états Ba (ligne pointillée), les états F (rempli en noir) et les états Mn-3d (remplis en noir).	38

5.1	Positions ioniques substitutionnelles uniques possibles de $2 \times 2 \times 1$ supercellule ou $y=25\%$ (ligne pleine), $3 \times 3 \times 1$ supercellule ou $y=12.5\%$ (ligne pointillée) et $4 \times 4 \times 1$ supercellule ou $6,25\%$ (ligne pointillée pointillée). Pour plus de clarté, seul le plan atomique Zn est représenté. A chaque fois un deuxième atome de Zn en position 1, 2, ou 3...etc., sera remplacé par un atome de Mn, tandis que nous fixons le premier atome de Mn en position 0.	46
5.2	Paramètre d'échange magnétique en fonction de la distance entre les atomes de la paire Mn (gradateur Mn-Mn), d_{Mn-Mn} , dans l'hôte BaF(ZnMn)As pour différentes concentrations de spin x au $(nm \times \ell)$ supercellule ($x @ (n \times m \times \ell)$ SC), $x=6.25\%$ $@(4 \times 4 \times 1)$ SC (cercles), 11% $@(3 \times 3 \times 1)$ SC (carrés) et 25% $@(2 \times 2 \times 1)$ SC (losanges). Selon la définition de ΔE , nous avons l'ordre FM pour $J_0 > 0$ et l'ordre AF pour $J_0 < 0$. $J_i = J_0(d_{Mn-Mn})$ peut être considéré comme une interaction résolue en distance entre la paire isolée 0 et i^{th} NN distante de $d_{Mn_0-Mn_i}$, de sorte que $J_0(iNN) = J_0^i$ ou simplement J_i	48
5.3	Densité d'états de $Ba_{1-y}K_yFZnAs$ dopé par K, pour $y=0$, $y=25\%$, et $y=12\%$	50
5.4	Échange magnétique en fonction de la distance entre les atomes Mn dans $Ba_{1-y}K_yZn_{1-x}Mn_xAs$ avec une charge variable y et un spin x co-dopant, (a) $x=11\%$, (b) $x=6\%$. La distance Mn-Mn est dans l'unité de la distance 1^{st} NN a_0	52
5.5	Densité partielle des états des atomes Mn Mn_1 (courbe noire) et Mn_2 (courbe vide) et atomes As (courbe grise) de $Ba_{1-y}K_yFZn_{0.89}Mn_{0.11}As$ pour $y=11\%$ à 1NN, 2NN et 4NN de commande AF et FM. Les configurations magnétiques stables sont marquées en étoiles. Les encarts montrent le DOS d'un atome de Mn et d'un atome d'As au voisinage de E_F	53

5.6	Effet du désordre des trous et des centres de spin sur la constante de couplage magnétique. Alors que les positions des trous sont fixes, les distances des centres de rotation des paires d_{Mn-Mn} ont été modifiées à 1NN, 2NN, 3NN et 4NN, obtenant les paramètres d'échange J_1 , J_2 , J_3 et J_4 , respectivement. En même temps, pour chaque distance d_{Mn-Mn} , nous avons également changé les emplacements des centres des trous tout en gardant les positions des centres de spin fixes.	55
5.7	Variation des paramètres de réseau "a" (panneau de gauche, symbole plein) et "c" (panneau de droite, symbole vide) avec des concentrations dopées au K pour une concentration dopée au Mn de x=6% (carré), x=11% (cercle), et x=25% (losange).	55
5.8	Distance résolue ou paramètres d'échange individuels (J_i) en fonction des concentrations de dopage de charge ou de trou y et des concentrations de dopage de spin (a) x=11% et (b) x=6%.	56
5.9	Variation des paramètres d'échange avec la concentration de dopage de trou "y" à des concentrations de dopage de spin x=6% (cercle vide), x=11% (carré vide) et x=10% à partir du résultat expérimental de Ref.[6]. Les températures de Curie d'ordre T_c sont calculées à partir de l'équation (4.4), avec $\eta = 0,56$	57
5.10	Voisinage les atomes de Zn dans la structure BaFZnAs, où deux atomes de Zn seront remplacés par des atomes de Mn. Pour 1NN, les deux paires Zn remplacées par la paire Mn partageront deux atomes As (Mn-As-Mn) d'angle θ_1 et pour 2NN, un seul atome As sera partagé avec l'angle θ_2 . Pour plus d'informations, voir texte et tableau 5.1.	59
5.11	Courbes d'ajustement de la dépendance des paramètres J_1 (cercles) et J_2 (carrés) sur la concentration de trous via l'équation linéaire (5.5) du modèle RKKY, pour le dopage de spin x=11% (symboles pleins) et 6% (symboles vides). Les deux plages distinctes de y/x utilisées pour l'ajustement, la zone grise ombrée indique la plage $y \leq 2x$ de la concentration de trous tandis que la plage restante est pour la concentration de trous y au-delà de $2x$	63

- 5.12 Densité totale (courbe remplie de gris) et densité partielle des atomes de Mn (courbe remplie de noir) de $Ba_{1-y}K_yFZn_{0.94}Mn_{0.06}As$ pour la concentration de dopage de spin $x=6.25\%$ et les concentrations de dopage de trou : $y=6.25\%$ ($y/x=1$), 12.50% ($y/x=2$), 19.75% ($y/x=3$), et 25% ($y/x=4$) à 4NN, uniquement pour l'ordre FM stable. L'éclipse dénote l'ouverture de l'entrefer, l'apparition de la bande d'impuretés. 64
- 5.13 Seules les interactions à courte portée (J_1 et J_2) sont représentées sur la même figure en redimensionnant leur variation au rapport des concentrations de trou et de spin (y/x) pour $x=6\%$ et $x=11\%$ (panneau du haut). En bas, la variation de la différence $\Delta J_{12} = J_2 - J_1$ entre le couplage 1NN J_1 et 2NN J_2 (cercle) et $\Delta J_{34} = J_4 - J_3$ entre le Couplage 4NN J_4 et 3NN J_3 (carré) avec concentration dopée K "y" pour les deux concentrations dopées Mn "x" de $x=6\%$ symbole plein et $x=11\%$ symbole vide. 66
- 5.14 Courbes d'ajustement de la dépendance des paramètres J_1 et J_2 à la concentration des trous via l'équation (10) (lignes pleines) et l'équation (11) (lignes pointillées) du modèle RKKY, pour le dopage de spin (a) $x=11\%$ et (b) 6% 67

Liste des tableaux

4.1	Paramètres de mailles calculés ($a, c, c/a, z_{As}, z_{Ba}$) ainsi que le module de compression B_0 , sa dérivée de pression B'_0 , et gap de l'énergie E_g de BaFZnAs.	32
4.2	Paramètres de réseau calculés (a, c, z_{As}, z_{Ba}) ainsi que magnétique moment par atome de Mn et paramètre de couplage magnétique d'échange J_0 , via l'équation (4.2), de BaFMnAs. Le paramètre d'échange J_0 est négatif pour la phase AF et positif pour la phase FM en tant qu'ordre magnétique stable, voir le texte. E_g est la bande interdite. Pour $J_0 < 0$, nous définissons la température de Néel de la phase d'ordre AF T_N calculée à partir de MFA(T_N^{MF}) et celle corrigée T_N^{corr} à partir de l'équation. (4.4).	36
5.1	Longueurs de liaison et angles du voisinage des atomes de Zn dans le composé BaFZnAs. θ_1 et θ_2 sont les angles des liaisons Zn-As-Zn pour 1NN et 2NN, respectivement. Les valeurs des angles et des longueurs de liaison proviennent du semi-conducteur parent BaFZnAs.	59
5.2	Paramètres d'ajustement, toute la range, de la dépendance du dopage des trous des paramètres d'échange via Eq. (5.5) pour b_j^i ($j = 0, 1$) et Eq. (5.6) pour a_j^i ($j = 0, 1, 2$) et i prend les valeurs 1NN et 2NN.	60
5.3	Paramètres d'ajustement, à deux plages finies $y \leq 2x$ et $y \geq 2x$ (avec $x=6\%$ et 11%), de la dépendance du dopage des trous des paramètres d'échange via Eq. (5.5) pour b_j^i ($j = 0, 1$), et i prend les valeurs 1NN et 2NN.	62

ملخص

بناءً على حسابات ab-initio ، قمنا بفحص الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية لأشباه الموصلات المغناطيسية المخففة $Ba_{1-y}K_yFZn_{1-x}Mn_xAs$ مع الاستبدال (K Mn) في المركبات الأم $BaFMnAs$ و $BaFZnAs$.

تم اكتشاف وجود نوعين من تفاعلات اقتران التبادل المغناطيسي من خلال حساب المسافة الفاصلة بين مراكز الذرات المغناطيسية ومعلمات التبادل الفردي $J(d_{Mn_0-Mn_i})$ أو اختصاراً J_i ، حيث i يمثل الجوار رقم i^{th} لأقرب ذرة مجاورة (iNN) للمرجع Mn_0 متباعدة بمقدار $d_{Mn_0-Mn_i}$. التفاعلات قصيرة المدى (SRI) ، المتمثلة في J_1 و J_2 ، تتأثر بشدة بتركيز الثقوب والاضافة العشوائية للشوائب سواء كانت ثقوب أو سبين مغناطيسي. يعتبر التفاعل بعيد المدى (LRI) ، عند مسافات تتجاوز $2NN$ ، ذو طبيعة مغناطيسية حديدية ، أقل حساسية لشوائب الثقوب ، على الرغم من أن هذه الثقوب هي سبب ظهورها. أظهر تحليل النتائج أن اعتماد LRI على نسبة الثقوب y/x ، في نظام ثنائي ، أكثر منهجية من الاعتماد على y أو x بشكل منفصل. في النظام $(BaK)F(ZnMn)As$ ، تظهر ذروة LRI عند النسبة $y/x=1.5$. بناءً على ذلك ، تم إعطاء تقدير لتوزيع شوائب الثقوب الامثل لكل تركيز للسبين المغناطيسي ، حيث من المهم الحصول على أقصى اقتران مغناطيسي ، وبالتالي أعلى درجة حرارة ترتيب مغناطيسية حديدية ، T_C .

تتوافق النتائج التي توصلنا إليها مع التجارب ، التي تجلت ، على وجه الخصوص ، في تشبع درجة حرارة كوري عند التراكيز العالية للثقوب في النظام $(BK(ZnMn)_2As_2)$. تظهر النتائج أيضاً مضاعفة T_C عندما يتم مضاعفة تركيز السبين وذلك عند التراكيز العالية للثقوب. أخيراً ، أوضحنا من خلال نموذج مقترح أن SRI لها طبيعة تفاعل Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) .

Résumé

Sur la base de calculs ab-initio, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de semi-conducteurs magnétiques dilués $(Ba_{1-y}K_y)F(Zn_{1-x}Mn_x)As$ avec la substitution de (K, Mn) dans les composés parents, BaFZnAs et BaFMnAs. La coexistence de deux types d'interactions de couplage d'échange magnétique a été détectée via le calcul des distances résolues et les paramètres d'échange individuels $J(d_{Mn_0-Mn_i}) \equiv J_i$, où i parcourt le i^{th} atome le plus proche voisin (iNN) de celui de référence Mn_0 distant de $d_{Mn_0-Mn_i}$. Les interactions à courte portée (SRI), à J_1 et J_2 , sont fortement influencées par le dopage des trous et la substitution désordres du co-dopage des trous et des spins. L'interaction à longue portée (LRI), à des distances au-delà des $2NN$, de nature ferromagnétique, est moins sensible au dopage par les trous, bien que ces trous soient à l'origine de leur apparition.

L'analyse des résultats a montré que la dépendance du LRI au rapport de dopage y/x , dans le système de co-dopage, est plus systématique que sur le dopage y ou x séparément. Dans le système $(BaK)F(ZnMn)As$, un pic apparaît dans le LRI à environ 1,5 du rapport de dopage y/x . Par conséquent, une estimation du dopage optimal des trous pour chaque concentration de dopage de spin a été donnée, où il est important d'obtenir le couplage ferromagnétique maximal, donc la température d'ordre ferromagnétique la plus élevée, T_C . Nos résultats sont cohérents avec les expériences, se manifestant, en particulier, dans la saturation de la température d'ordre lors du dopage des grands trous, comme cela a été obtenu pour le système expérimental T_C du système $(BaK)(ZnMn)_2As_2$.

Les résultats montrent également un doublement du T_C lorsque le dopage de spin est doublé pour un dopage élevé des trous. Enfin, nous avons démontré via un modèle proposé que le SRI a la nature de l'interaction Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY).

Abstract

Based on ab-initio calculations, we have investigated the structural, electronic, and magnetic properties of diluted magnetic semiconductors $(Ba_{1-y}K_y)F(Zn_{1-x}Mn_x)As$ with (K, Mn) substitution in the parent compounds, BaFZnAs and BaFMnAs. The coexistence of two types of magnetic exchange coupling interactions was detected via the calculation of the distance-resolved and the individual exchange parameters $J(d_{Mn_0-Mn_i}) \equiv J_i$, where i runs over the i^{th} nearest neighbor atom (iNN) of the reference one Mn_0 distanced by $d_{Mn_0-Mn_i}$. The short-range interactions (SRI), at J_1 and J_2 , are strongly influenced by hole doping and substitutional disorder of both hole and spin co-doping. The long-range interaction (LRI), at distances beyond the $2NN$, of a ferromagnetic nature, is less sensitive to hole doping, although these holes are the reason for their appearance. The results analysis showed that the dependence of the LRI on y/x doping ratio, in the co-doping system, is more systematic than on the y or x doping separately. In $(BaK)F(ZnMn)As$ system, a peak appears in the LRI at around 1.5 of y/x doping ratio. Therefore, an estimation of the optimal hole doping for each spin doping concentration was given, where it is important to obtain the maximal ferromagnetic coupling, therefore the highest ferromagnetic ordering temperature, T_C . Our findings are consistent with experiments, manifested, especially, in the saturation of the ordering temperature at large hole doping, as was obtained for the experimental T_C of $(BaK)(ZnMn)_2As_2$ system. The results also show a doubling of the T_C when the spin doping is doubled at high hole doping. Finally, we demonstrated via a proposed model that the SRI has the Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) interaction nature.

Chapitre 1

Introduction Générale

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) ont reçu une attention considérable en raison de leurs applications potentielles pour les dispositifs de spintronique. Les systèmes typiques basés sur des semi-conducteurs III-V, tels que (Ga,Mn)As et (In,Mn)As, ont été largement étudiés. Cependant, la substitution d'atomes de Mn divalents en Ga (ou In) trivalents conduit à une solubilité chimique sévèrement limitée. De plus, les DMS conventionnels sont confrontés à un double problème, à savoir les développements de nouveaux DMS et, par conséquent, l'incapacité à développer sa propre théorie.

La découverte des nouveaux supraconducteurs à base de fer (Fe-based SupCs) en 2008 ouvre de nouvelles opportunités dans le domaine de la matière condensée [4, 7]. L'une des opportunités les plus apparentes apportées au développement des (DMS) [2, 3, 9], via leur structure exceptionnelle en couches, est la possibilité de découpler le spin et le dopage de charge qui permet de contrôler le champ magnétique dopage et réglage des densités de porteurs séparément. De plus, K. Zhao et al. ont réalisé le premier système présentant un ordre ferromagnétique avec une température de Curie de $T_C=180\text{K}$ [11], et peu après une $T_C=230\text{K}$ [10]. Ils ont utilisé le composé parent BaZn_2As_2 dopé Mn qui a la même structure cristalline que les SupC à base de Fe de type 122, et faisant varier séparément le spin via x_{Mn} Zn substitué et la charge dopée via y_K remplacé Ba par $(x = 0,15, y = 0,3)$ pour ce dernier et $(x = 0,1, y = 0,3)$ pour le premier. Ces résultats sont très prometteurs au regard de celui du plus haut $T_C=170\text{-}200\text{K}$ des DMS (Ga,Mn)As les

plus étudiés au cours des deux dernières décennies [5, 1, 9].

Des travaux expérimentaux récents ont développé un nouveau candidat semi-conducteur fluorure-arséniure BaFZnAs pour le DMS parent, où il a la même structure cristalline que celle du SupC à base de Fe de type 1111 LaOFeAs [8, 6] avec le groupe d'espace tétragonal $P4/nmm$ et de structure de type ZrSiCuAs, qui permet de poursuivre dans le même contexte en séparant dopage de spin et dopage de charge.

Dans le présent travail, nous avons effectué une étude ab-initio basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de semi-conducteurs magnétiques dilués $(Ba_{1-y}K_y)F(Zn_{1-x}Mn_x)As$ avec la substitution de (K, Mn) dans les composés parents, BaFZnAs et BaFMnAs. Nous avons montré la coexistence de deux types d'interactions de couplage d'échange magnétique via le calcul des distances résolues et les paramètres d'échange individuels. Les interactions à courte portée (SRI), à J_1 et J_2 , sont fortement influencées par le dopage des trous et la substitution désordres du co-dopage des trous et des spins. L'interaction à longue portée (LRI), à des distances au-delà des $2NN$, de nature ferromagnétique, est moins sensible au dopage par les trous, bien que ces trous soient à l'origine de leur apparition. Les résultats obtenus sont cohérents avec les expériences.

Le travail de cette thèse est organisé en cinq chapitres. Le premier chapitre est cette introduction générale, le deuxième chapitre présente le principe de la spintronique et les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) ainsi les interactions magnétiques. Le troisième chapitre fournit les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus concernant les propriétés structurales, électroniques et magnétique des deux composés parents BaFZnAs et BaFMnA sans dopage. Le chapitre cinquième est dédié aux calculs des propriétés électroniques et magnétique de composés parents avec dopage de trou par l'atome K et de spin par l'atome Mn (BaK)F(ZnMn)As. Finalement, le travail de cette thèse est achevé par une conclusion générale.

Bibliographie

- [1] L. Chen, X. Yang, F. Yang, J. Zhao, J. Misuraca, P. Xiong, and S. von Molnár. Enhancing the curie temperature of ferromagnetic semiconductor (ga,mn)as to 200 k via nanostructure engineering. *Nano Letters*, 11(7) :2584–2589, Jul 2011.
- [2] J. K. Furdyna. Diluted magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 64(4) :R29–R64, 1988.
- [3] I. Žutić, J. Fabian, and S. Das Sarma. Spintronics : Fundamentals and applications. *Rev. Mod. Phys.*, 76 :323–410, Apr 2004.
- [4] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono. Iron-based layered superconductor $\text{La}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}_2$ ($x = 0.050.12$) with $T_c = 26$ k. *Journal of the American Chemical Society*, 130(11) :3296–3297, Mar 2008.
- [5] A. M. Nazmul, S. Sugahara, and M. Tanaka. Ferromagnetism and high curie temperature in semiconductor heterostructures with mn δ -doped gaas and p -type selective doping. *Phys. Rev. B*, 67 :241308, Jun 2003.
- [6] A. T. Nientiedt and W. Jeitschko. Equiatomic quaternary rare earth element zinc pnictide oxides RZnPO and RZnAsO . *Inorganic chemistry*, 37(3) :386–389, 1998.
- [7] M. Rotter, M. Tegel and D. Johrendt. Superconductivity at 38 k in the iron arsenide $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Physical Review Letters*, 101(10) :107006, 2008.
- [8] Y. e. a. Takano. Electrical and magnetic properties of LnZnPN (Ln= rare earths ; pn= p, as, sb). *Journal of Alloys and Compounds*, 451(1) :467–469, 2008.

- [9] M. Tanaka. Recent progress in ferromagnetic semiconductors and spintronics devices. *Japanese Journal of Applied Physics*, 60(1) :010101, dec 2020.
- [10] K. Zhao, B. Chen, G. Zhao, Z. Yuan, Q. Liu, Z. Deng, J. Zhu, and C. Jin. Ferromagnetism at 230 k in $(\text{ba}_{0.7}\text{k}_{0.3})(\text{zn}_{0.85}\text{mn}_{0.15})_2\text{as}_2$ diluted magnetic semiconductor. *Chinese Science Bulletin*, 59(21) :2524–2527, Jul 2014.
- [11] K. Zhao, Z. Deng, X. C. Wang, W. Han, J. L. Zhu, X. Li, Q. Q. Liu, R. C. Yu, T. Goko, B. Frandsen, L. Liu, F. Ning, Y. J. Uemura, H. Dabkowska, G. M. Luke, H. Luetkens, E. Morenzoni, S. R. Dunsiger, A. Senyshyn, P. Böni, and C. Q. Jin. New diluted ferromagnetic semiconductor with curie temperature up to 180 k and isostructural to the ‘122’ iron-based superconductors. *Nature Communications*, 4(1) :1442, Feb 2013.

Chapitre 2

Spintronique et semiconducteurs magnétiques dilués(DMS)

2.1 Spintronique

La spintronique a déjà connu de nombreux succès. La découverte en 1986 et 1988 par A. Fert et P. Grünberg (Prix Nobel 2007) du couplage d'échange inter-couches et de l'effet magnétorésistif géant respectivement, (GMR) dans les multicouches alternant métal ferromagnétique ou oxyde isolant, a entraîné un bouleversement technologique majeur dans le secteur de la micro-informatique [5, 6] . Le spin, qui était totalement négligé jusqu'alors dans les applications de la microélectronique classique, donne lieu à des phénomènes physiques nouveaux qui offrent des perspectives intéressantes en matière d'intégrabilité, de vitesse de commutation, de consommation et de non-volatilité de l'information. La spintronique ou électronique de spin propose d'utiliser non seulement la charge mais aussi le spin de l'électron pour coder l'information.

2.1.1 GMR : magnéto-résistance géante

La découverte de la magnétorésistance géante en 1988 a ouvert le vaste champ de recherche de la spintronique. Vingt ans plus tard, un grand nombre d'appareils utilisent le spin de l'électron.

Dans la structure GMR, on a découvert que la résistance de la structure mul-

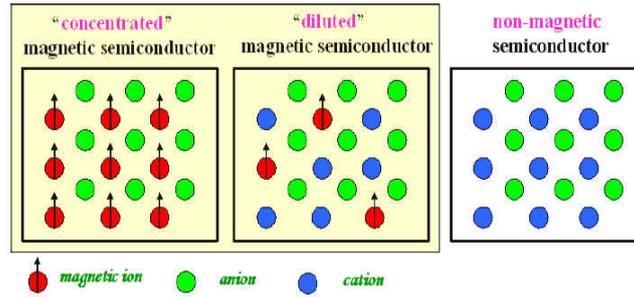


FIGURE 2.1 – Types de Semiconducteurs magétiques

ticouche changeait considérablement en fonction de l'orientation magnétique des couches séparées par les couches métalliques non magnétiques.

Le changement de résistance dû aux changements de direction de l'aimantation est appelé le rapport de résistance magnétique (MR). Dix ans plus tard, le phénomène physique a suscité une large attention avec son exploitation progressive pour produire des capteurs magnétiques dans des appareils commerciaux très courants tels que les têtes de lecture de disque dur.

2.1.2 TMR : magnéto-résistance à effet tunnel

Une avancée majeure a été la magnétorésistance à effet tunnel (TMR), un effet dans les jonctions tunnel magnétiques, qui sont deux pôles magnétiques séparés par une fine barrière tunnel isolante. La première observation de TMR remonte aux années 1970 et au début des années 1980.

2.2 Semiconduteurs magnétiques dilués

Les DMS sont des semiconducteurs non magnétiques dopés avec une faible concentration d'éléments magnétiques, généralement des métaux de transition (TM). Un semiconducteur magnétique dilué se distingue d'un semiconducteur magnétique classique par la possibilité de contrôler le dopage de l'élément magnétique. La figure 2.1 présente les différents types de semiconducteurs magnétiques.

2.2.1 Différents types de semiconducteurs

Semiconducteur magnétique dilué (DMS) : désigne principalement les nouveaux matériaux semi-conducteurs formés en remplaçant les cations non magnétiques des semiconducteurs composés III-V, II-VI et IV-VI par des ions magnétiques des métaux de transition du groupe 3d ou des métaux du groupe 4f.

2.2.2 Des DMS iso-structure aux supraconducteurs à base de Fer

Nouveaux semi-conducteurs ont la même structure des supraconducteurs à base de fer des phases 111, 1111 et 122.

Les types de base sont :

1. la phase 1111, telle que SmFeAsO ;
2. la phase 122, comme BaFe_2As_2 ;
3. la phase 111, comme LiFeAs ;
4. la phase 11, comme FeSe .

En mai 2011, le groupe Yongqing de l'Institut de physique de l'Académie chinoise des sciences a publié pour la première fois un nouveau semi-conducteur magnétique dilué $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$ basé sur la famille I-II-V. Il régularise le spin des composés LiZnAs , iso-structure à base de fer de type 111, par un remplacement de Mn^{2+} au lieu de Zn^{2+} et modifie la quantité de Li^+ pour contrôler sa concentration de charge, qui est classée comme un nouveau semi-conducteur magnétique dilué. Les semi-conducteurs conventionnelles, comme les semi-conducteurs élémentaires "IV" (comme Si, Ge ...), les semi-conducteurs binaires "III-V" (comme GaAs , GaN , GaSb , ...), les semi-conducteurs "II-VI" (comme ZnO , ZnTe , ...) ... etc. ont été largement étudiés.

La figure 2.2 présente les différentes structures des supraconducteurs à base de Fer, avec la température critique d'ordre superconducteur en Kelvin.

Nous mentionnons ici quelques avantages en comparant ces semi-conducteurs avec les nouveaux semi-conducteurs iso-structuraux aux SupC à base de Fe :

1. Les nouveaux semi-conducteurs dilués sont des matériaux "corps". Différents des matériaux à couches minces précédents, il est utile d'utiliser des sondes

magnétiques telles que la diffraction neutronique, la résonance magnétique nucléaire et la spectroscopie μ_{SR} pour effectuer des mesures et des études magnétiques.

L'ordre ferromagnétique est une propriété des propriétés intrinsèques des semi-conducteurs magnétiques dilués. C'est aussi une question fondamentale plutôt controversée des groupes de particules ou d'autres secondes phases.

2. Il existe de nombreux nouveaux types de semi-conducteurs magnétiques dilués. Le système supraconducteur à base de fer a une structure riche de chaque phase, et les espèces ioniques, la position de dopage et la quantité de dopage pouvant être sélectionnées pour le dopage et le contrôle sont variables, ce qui favorise la recherche d'un aimant diffusif.
3. Les nouveaux semiconducteurs magnétiques dilués ont une variété de structures isotypiques. Par exemple, les nouveaux semiconducteurs magnétiques dilués $(Ba, K)(Zn, Mn)_2As_2$ et les supraconducteurs à base de fer $(Ba, K)Fe_2As_2$, semiconducteurs antiferromagnétiques $BaMn_2As_2$ et semiconducteurs $BaZn_2As_2$ sont isostructuraux. Facilite la production d'hétéro-jonctions multifonctionnelles basées sur la supraconductivité, le magnétisme et les semi-conducteurs.
4. Des semiconducteurs magnétiques de dilution de type P et de type N peuvent être synthétisés.

De plus, les ions dopés des nouveaux semiconducteurs magnétiques dilués présentent également une plus grande solubilité dans les solides, un dopage uniforme, une bonne répétabilité de l'échantillon et une stabilité magnétique.

Pour ces raisons, les nouveaux semiconducteurs magnétiques dilués ont des perspectives d'application potentielles dans les dispositifs spintroniques en raison de leur excellente performance, et ont suscité un intérêt de recherche important.

2.3 Structure considérée : BaFZnAs de type 1111

Des travaux expérimentaux récents ont développé un nouveau candidat semi-conducteur BaFZnAs pour le DMS parent, où il a la même structure cristalline que celle du SupC LaOFeAs à base de Fe de type 1111 [10,11] avec le groupe d'espace tétragonal P_4nmm de structure de type ZrSiCuAs, ce qui permet de

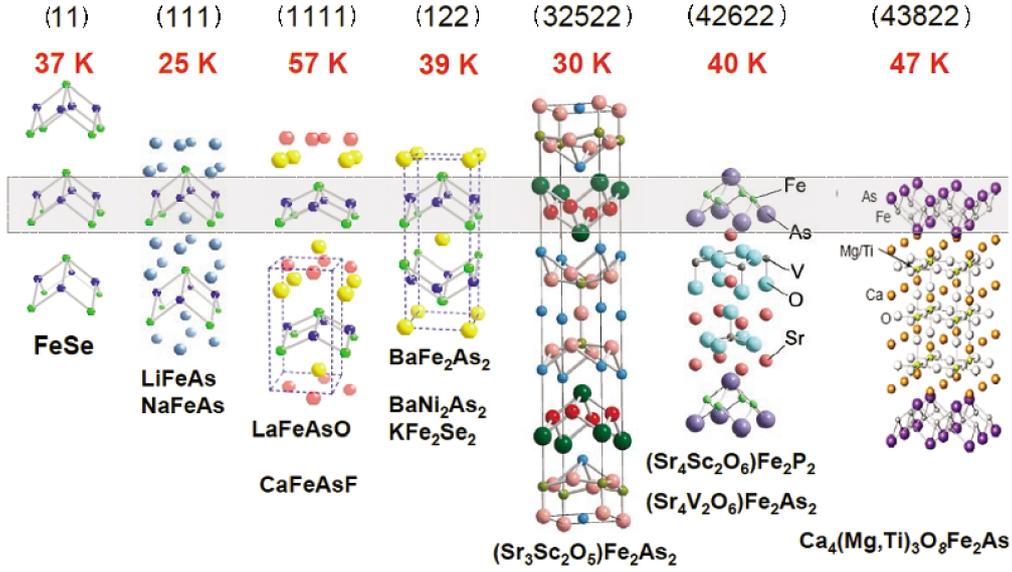


FIGURE 2.2 – Différentes structures des supraconducteurs à base de Fer, avec la température critique d'ordre supraconducteur en Kelvin.

continuer dans le contexte de séparateur du dopage de spin et celui de charge. Dans cette structure, BaFZnAs est stable sous pression jusqu'à 17.5 GPa [4]. La figure 2.3 montre la structure cristalline tétragonale de BaFZnAs, où les atomes Ba occupaient les positions de Wyckoff (2c) avec $z_{Ba} = 0.1477$, F (2a), Zn (2b) et As (2c) avec $z_{As} = 0.6545$. Dans cette structure, les deux blocs $[BaF]^+$ et $[ZnAs]^-$, de caractéristiques 2D, sont liés via de faibles forces non locales de van der Waals (vdW) le long de l'axe « c » du cristal avec un tétraèdre à arêtes partagées entre FBa_4 et $ZnAs_4$ [4]. La figure 2.3(a) montre la structure tétragonale du cristal de BaFZnAs.

L'homologue magnétique de ce semi-conducteur est BaFMnAs, voir figure 2.3(b), où il montre un ordre antiferromagnétique de type superéchange (SE-AF) avec une interaction à courte portée à la température de Néel d'ordre de $T_N = 338K$ [2]. Ainsi, le couplage SE-AF à plus courte portée prend le relais de l'interaction. D'autre part, dans le composé BaFZnAs dopé au Mn, le couplage AF entre les atomes de Mn est toujours dominant, alors que l'expérience montre qu'il n'y a pas d'ordre FM pour le dopage au Mn uniquement [12]. Comme prouvé expérimentalement et théoriquement, ce type d'interaction est préféré pour les semi-conducteurs dopés au Mn [13,15] :

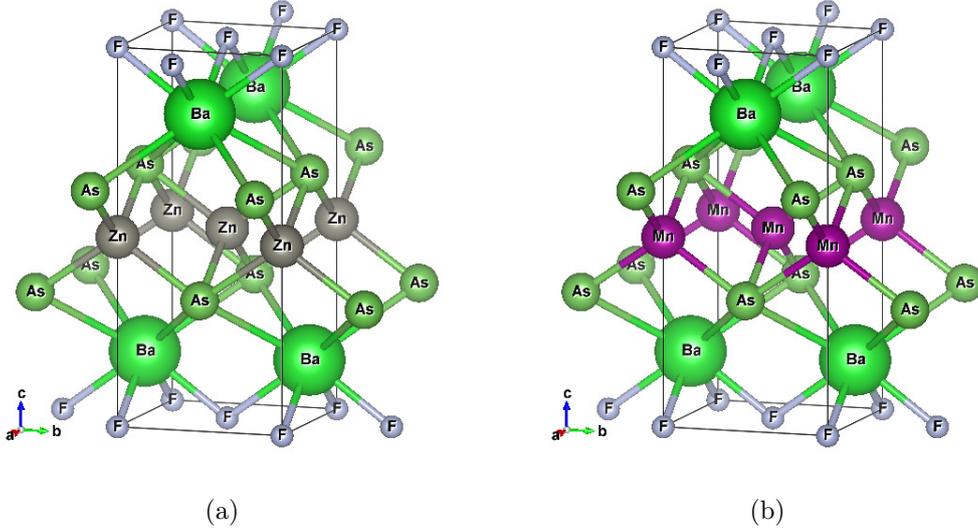


FIGURE 2.3 – Structure cristalline de (a) BaFZnAs, (b) BaFMnAs

- Les paires Mn-Mn de premier voisin (1NN : 1st Nearest Neighbor) sont les plus favorisées pour la distribution des désordres chimiques,
- Cette paire Mn préfère le couplage AF via l'interaction de super-échange.

D'autre part, basé sur l'expérience de la dépendance à la température de la résistivité électrique pour les systèmes $(Ba_{1-y}K_y)FZnAs$ dans la gamme de température de 0K à 300K, B. Chen et al. avaient montré que pour $y \leq 0.2$ tous les composés sont du côté semi-conducteur et sans ordre magnétique [3]. Cependant, le couplage ferromagnétique à longue portée peut être médié par des porteurs dans une bande polarisée en spin, comme Mn^{2+} remplaçant Ga^{3+} dans un semi-conducteur hôte à base de Ga (tel que GaAs), où les trous polarisés introduisent des états hybrides Mn-3d et As-4p au sommet de la bande de valence. L'absence de ces trous due à la substitution isovalente, (Mn^{2+}, Zn^{2+}) , de Mn dans un semi-conducteur hôte à base de Zn signifie l'absence de couplage ferromagnétique, ce qui conduit à la domination de l'état magnétique AF ou verre de spin. L'introduction de trous par codopage dérive le système vers l'ordre ferromagnétique à longue distance via différents mécanismes de couplage d'échange ou interactions d'échanges magnétiques. De plus, le couplage SE-AF entre en compétition avec d'autres couplages FM, comme le double échange (DE), l'échange p-d et RKKY, ainsi que le superéchange

ferromagnétique [16].

2.4 Interactions magnétiques

2.4.1 Interaction de super-échange

Le superéchange (SE) a été proposé par Hendrik Kramers en 1934 [10], lorsqu'il a remarqué que dans des cristaux tels que MnO, il y a des atomes de Mn qui interagissent les uns avec les autres (de façon indirect) même s'il y a des atomes d'oxygène qui ne sont pas magnétiques. Puis Philip Anderson a amélioré le modèle de Kramers en 1950 [1]. Un superéchange, (ou superéchange de Kramers-Anderson), est généralement un fort couplage antiferromagnétique entre deux cations étroitement espacés via un anion non magnétique. En cela, il diffère de l'échange direct, dans lequel il y a couplage entre les cations voisins les plus proches qui n'inclut pas l'anion intervenant. Le superéchange est le résultat d'électrons provenant du même atome donneur et appariés avec les anneaux de l'ion accepteur. Si deux ions positifs voisins les plus proches sont connectés à un angle de 90° avec l'anion pont non magnétique, alors l'interaction peut être une interaction ferromagnétique superéchange pour MnO

2.4.2 Interaction de double échange

De point de vue classique, le mécanisme de double échange est un type d'échange magnétique qui peut se produire entre des ions dans différents états d'oxydation (voir le modèle unifié). Cette théorie a été proposée pour la première fois par Clarence Zener, et elle prédit la facilité relative avec laquelle les électrons peuvent être échangés entre deux espèces et a des implications importantes pour savoir si les matériaux sont ferromagnétiques, antiferromagnétiques ou présentent un magnétisme hélicoïdal.

2.4.3 Couplage RKKY

L'interaction d'échange indirecte des ions magnétiques par électrons a été expliquée par la théorie Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY), développée dans

les années 1950, et par la théorie de Zener à champ moyen, qui remonte aux années 1930 par Stoner.

2.4.4 Modèle unifié des interactions magnétiques

Récemment, I. Mazin et al. [7] ont montré que le DE est une face de type RKKY ; qui est une type d'échange des interactions magnétiques médiées par les porteurs de charge via le spin local, \hat{S} , interagissant avec le porteur itinérant qui est donné par $J_H \hat{S} \hat{\sigma}$, où $\hat{\sigma}$ est la polarisation de la mer des porteurs acquis à partir du moment de spin localisé \hat{S} et J_H est le couplage de Hund [7], ce que a conduit à l'idée fausse que DE lui-même nécessite une valence mixte. Dans cet image, l'échange p-d ne diffère de DE que par l'intensité de l'interaction J_H^{eff} , qui dépend de l'hybridation entre les états p des anions et les états 3d des dopants magnétiques.

Dans les hautes densités, comme dans les métaux, le couplage RKKY oscille entre les couplages ferromagnétiques et antiferromagnétiques avec la distance du centre magnétique (oscillations de Friedel) [11, 8, 13], ce qui conduit à des interactions magnétiques compliquées. Dans les faibles densités, comme dans les semi-conducteurs dopés magnétiques ou à proprement parler la phase semi-métallique des semi-conducteurs, le RKKY ne montre qu'un seul signe (type) donc le couplage FM règne. La multitude de mécanismes complique la compréhension de l'origine physique de l'ordre magnétique. Dans cette thèse, on a proposé un modèle pour séparer les interactions de couplages d'échanges magnétiques.

2.4.5 Modèle d'analyse des interactions magnétiques

Un modèle basé sur l'interaction RKKY peut décrire comment les porteurs induisent le couplage d'échange indirect entre deux impuretés magnétiques séparées par une distance r et intégré avec les électrons de conduction libre non magnétique comme :

$$J^h(r) \propto \frac{\sin(R) - R\cos(R)}{r^4}$$

où $R = 2k_F r$, k_F est le vecteur d'onde de Fermi. De façon explicite,

$$J^h = Ck_F^4 m^* \frac{\sin(2k_F r) - 2k_F r \cos(2k_F r)}{(2k_F r)^4} \quad (2.1)$$

pour $k_F r \ll 1$:

$$\frac{\sin(2k_F r) - 2k_F r \cos(2k_F r)}{(2k_F r)^4} \approx \frac{1}{4k_F r} \quad (2.2)$$

alors $j^h \propto m^* \frac{k_F^3}{r}$.

Dans l'approximation des électrons libres le vecteur d'onde de Fermi est donné en fonction des porteurs de charges "p" par :

$$k_F = (3\pi^2 p)^{1/3}$$

, donc

$$j^h = \frac{m^* \alpha}{r} p$$

Comme il est noté dans [9], l'interaction RKKY de premier voisin des paires Mn (1NN de pair Mn-Mn) a la forme, avec une dépendance linéaire de la concentration de trous "p" :

$$J^h(r_{NN}, p) = \frac{\zeta}{r_{NN}} p \quad (2.3)$$

$\zeta = m^* \alpha$, m^* est la masse effective de l'électron et α est une constante par rapport aux variables r et p mais dépend du matériau. J_1^h représentent la différence entre le couplage d'échange magnétique de 1NN du paires Mn-Mn avec et sans trous $J(r, p)$ et $J(r, 0)$, respectivement, où $J(r, 0)$ représentent la composante intrinsèque non affectée par le dopage des trous, qui correspond au couplage AF-SE à courte portée, $J(r, 0) = J^{SE}(r)$, comme

$$J^h(r, p) = J(r, p) - J^{SE}(r)$$

alors :

$$J(r, p) = J^{SE}(r) + J^h(r, p) \quad (2.4)$$

Bibliographie

- [1] P. W. Anderson. Antiferromagnetism. theory of superexchange interaction. *Physical Review*, 79(2) :350, 1950.
- [2] B. Chen, Z. Deng, W. Li, M. Gao, Q. Liu, C. Gu, F. Hu, B. Shen, B. Frandsen, S. Cheung, et al. New fluoride-arsenide diluted magnetic semiconductor (ba, k) f (zn, mn) as with independent spin and charge doping. *Scientific reports*, 6 :36578, 2016.
- [3] B. Chen, Z. Deng, W. Li, M. Gao, Q. Liu, C. Z. Gu, F. X. Hu, B. G. Shen, B. Frandsen, S. Cheung, L. Lian, Y. J. Uemura, C. Ding, S. Guo, F. Ning, T. J. S. Munsie, M. N. Wilson, Y. Cai, G. Luke, Z. Guguchia, S. Yonezawa, Z. Li, and C. Jin. New fluoride-arsenide diluted magnetic semiconductor (ba,k)f(zn,mn)as with independent spin and charge doping. *Scientific Reports*, 6(1) :36578, Nov 2016.
- [4] B. e. a. Chen. Structural stability at high pressure, electronic, and magnetic properties of bafznas : A new candidate of host material of diluted magnetic semiconductors project supported by the national natural science foundation of china and project of ministry of science and technology of china. *Chinese Physics B*, 25(7) :077503, 2016.
- [5] A. Fert. Nobel lecture : Origin, development, and future of spintronics. *Reviews of modern physics*, 80(4) :1517, 2008.
- [6] A. Fert, P. Grünberg, A. Barthélémy, F. Petroff, and W. Zinn. Layered magnetic structures : interlayer exchange coupling and giant magnetoresistance. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 140 :1–8, 1995.

- [7] J. K. Glasbrenner, I. Žutić, and I. I. Mazin. Theory of mn-doped ii-ii-v semiconductors. *Phys. Rev. B*, 90 :140403, Oct 2014.
- [8] T. Kasuya. A theory of metallic ferro- and antiferromagnetism on zener's model. *Progress of Theoretical Physics*, 16(1) :45–57, 07 1956.
- [9] H. Kepa, V. K. Le, C. M. Brown, M. Sawicki, J. K. Furdyna, T. M. Giebultowicz, and T. Dietl. Probing hole-induced ferromagnetic exchange in magnetic semiconductors by inelastic neutron scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :087205, Aug 2003.
- [10] H. Kramers. L'interaction entre les atomes magnétogènes dans un cristal paramagnétique. *Physica*, 1(1-6) :182–192, 1934.
- [11] M. A. Ruderman and C. Kittel. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Phys. Rev.*, 96 :99–102, Oct 1954.
- [12] B. Saparov, D. J. Singh, V. O. Garlea, and A. S. Sefat. Crystal, magnetic, and electronic structures, and properties of new bamnpnf (pn= as, sb, bi). *Scientific reports*, 3 :2154, 2013.
- [13] K. Yosida. Magnetic properties of cu-mn alloys. *Phys. Rev.*, 106 :893–898, Jun 1957.

Chapitre 3

Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

3.1 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger établie par Erwin Schrödinger en 1926, est l'équation fondamentale de la physique pour décrire le comportement mécanique quantique. Elle est considérée comme l'équation de base de la théorie quantique non relativiste.

Sa forme générale indépendante du temps est exprimée par [10]

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

où \hat{H} représente l'opérateur Hamiltonien, Ψ est la fonction d'onde et E est l'énergie totale du système.

Pour un système composé de M noyaux et N électrons, l'hamiltonien exacte peut être exprimé par :

$$\hat{H} = \frac{-1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2m_I} \sum_{I=1}^M \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{I=1}^M \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.2)$$

où les indices I, J indiquent les noyaux, i et j les électrons, R_I et m_I sont des positions et masses des noyaux respectivement, r_i sont les positions des électrons, Z le nombre atomique du noyau.

L'hamiltonien pour un tel système se compose d'une somme de cinq termes : les énergies cinétiques des noyaux et des électrons, les interactions entre noyaux, entre électrons et noyaux, et entre électrons comme suit :

- Le premier terme est l'énergie cinétique des électrons, T_e
- le second terme est l'énergie cinétique des noyaux, T_n
- le troisième terme est l'énergie potentielle Coulombienne du noyau-électron V_{n-e}
- le quatrième terme est interaction l'énergie potentielle du noyau-noyau [Coulomb interaction], V_{n-n}
- le dernier terme est l'énergie potentielle de l'interaction Coulomb électron-électron V_{e-e}

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e} \quad (3.3)$$

La résolution de cette équation permise, d'obtenir un grand nombre de propriétés .

3.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Dans un système d'électrons et de noyaux en interaction, il y aura généralement peu de transfert d'impulsion entre les deux types de particules en raison de leurs masses très différentes [3]

Les forces électrostatiques sur les électrons et les noyaux sont du même ordre de grandeur, ainsi leurs changements d'éla sont similaires.

Puisque les noyaux sont de l'ordre de $\approx 10^3$ fois l'électron. En raison de ces dynamiques très différentes, dans la plupart des cas, les degrés de liberté électroniques et nucléaires peuvent être séparés.

Cette approximation est la première simplification du problème à plusieurs corps mentionnée (Eq. 3.2), et est connue sous le nom d'approximation de Born-Oppenheimer . Sur la base de cette approximation, les noyaux sont considérés à des positions fixes lors du calcul de la fonction d'onde électronique. Par conséquent, leur effet sur l'énergie totale du système ion-électron est pris en compte par un terme constant lié aux interactions entre eux, et un potentiel externe fixe agissant

sur les électrons.

Cela simplifie l'hamiltonien total à plusieurs corps comme :

$$\hat{H}_{elec} = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_i \nabla_i^2 + - \sum_i \frac{Z_A}{r_{Ai}} - \sum_i \frac{Z_B}{r_{Bi}} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.4)$$

Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer simplifie l'hamiltonien en réduisant le problème à plusieurs corps (électrons et noyaux) au problème à plusieurs électrons, il est toujours impossible de résoudre l'équation de Schrödinger dans un solide contenant $N = 10^{23}$ électrons et par conséquent $3N$ variables.

3.3 Approximation de Hartree

L'approximation de Hartree commence par invoquer un ansatz initial selon lequel la fonction d'onde multi-électrons peut être développée en tant que produit de fonctions d'onde monoélectron [4]

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \approx \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (3.5)$$

d'où il résulte que les électrons sont indépendants et n'interagissent que via le potentiel de Coulomb à champ moyen. Cela donne des équations de Schrödinger à un électron de la forme

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.6)$$

où $V(r)$ est le potentiel dans lequel l'électron se déplace ; cela comprend à la fois l'interaction noyaux-électron

$$V_{nucleus}(\mathbf{r}) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \quad (3.7)$$

et le champ moyen provenant des $N - 1$ autres électrons.

3.4 Approximation de Hartree-Fock

La théorie de Hartree Fock est l'une des théories approximatives les plus simples pour résoudre l'hamiltonien à plusieurs corps. Elle est basée sur une simple approximation de la véritable fonction d'onde à plusieurs corps. Fock a amélioré la méthode de Hartree en utilisant des "fonctions d'onde antisymétriques" appropriées (appelées la méthode Hartree-Fock) au lieu de simples fonctions d'onde à un électron donnée par un seul déterminant Slater de N spin-orbitales

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3.8)$$

où les variables \mathbf{x} incluent les coordonnées de l'espace et du spin.

Plus important encore, la fonction d'onde est antisymétrique par rapport à un échange de deux positions d'électrons quelconques. Cette propriété est requise par le principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N)$$

3.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle densité est basée sur les deux théorèmes d'Hohenberg et Kohn [6, 5]. Toutes les propriétés de tel système à l'état fondamentale sont obtenus à partir uniquement de la fonction de la densité électronique.

3.5.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Théorème 1 : Le potentiel externe $V_{ext}(r)$ donné l'énergie totale, est une fonction unique du densité électronique $n(r)$.

Théorème 2 : L'énergie de l'état fondamental $E[n(r)]$ peut être obtenue de manière variationnelle : la densité qui minimise l'énergie totale est la densité exacte de l'état fondamental.

Le théorème de Hohenberg-Kohn [5] déclare que si N les électrons en interaction se déplacent dans un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, avec une interaction de Coulomb

répulsive entre chaque électron, la densité électronique à l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$ minimise la fonctionnalité

$$E[n] = F[n] + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.9)$$

où F est une fonctionnelle universelle de n et la valeur minimale de la fonctionnelle E est E_0 l'énergie électronique exacte de l'état fondamental.

3.5.2 Equations de Kohn Sham

En 1965, Kohn et Sham ont fait une découverte significative lorsqu'ils ont montré que le problème de nombreux électrons en interaction dans un potentiel externe peut être mappé exactement à un ensemble d'électrons non interactifs dans un potentiel externe effectif. Cela a conduit à un ensemble d'équations auto-cohérentes à particule unique appelées équations de Kohn-Sham (KS) :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.10)$$

où ε_i sont des multiplicateurs de Lagrange correspondant à l'orthonormalité des N états de particule unique $\psi_i(\mathbf{r})$, et la densité est construite à partir de,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.11)$$

où le potentiel de Kohn-Sham $v_{KS}(r)$ est donné par :

$$v_{KS}(r) = v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{XC}(r) \quad (3.12)$$

avec le potentiel Hartree $v_H(r)$,

$$v_H(r) = \frac{\delta E_H[n(r)]}{\delta n(r)} = \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' \quad (3.13)$$

et le potentiel de corrélation d'échange $v_{XC}(r)$,

$$v_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (3.14)$$

$$F[n(r)] = T_s[n(r)] + E_H[n(r)] + E_{XC}n(r) \quad (3.15)$$

Le problème majeur avec le DFT est que les fonctionnelles exactes pour l'échange et la corrélation ne sont pas connues, sauf pour le gaz à électrons libres. Cependant, il existe des approximations qui permettent de calculer assez précisément certaines grandeurs physiques. L'une des approximations les plus simples est l'approximation de densité locale (LDA).

Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de densité locale (LDA) est une approximation de la fonctionnelle d'énergie XC en DFT qui dépendent uniquement de la valeur de la densité électronique à chaque point dans l'espace. Les formes les plus réussies de la LDA sont celles dérivées d'un gaz homogène d'électrons.

L'approximation la plus simple consiste à supposer que la densité peut être traitée localement comme un gaz électronique uniforme; l'énergie de corrélation d'échange en chaque point du système est la même que celle d'un gaz d'électrons uniforme de même densité. Cette approximation a été introduite à l'origine par Kohn et Sham [6] et vaut pour une densité variant lentement. En utilisant cette approximation, l'énergie de corrélation d'échange pour une densité $n(r)$ est donnée par

$$E_{xc}^{LDA} = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n) d\mathbf{r} \quad (3.16)$$

où $\epsilon_{xc}^{hom}(n)$ est l'énergie de corrélation d'échange par particule d'un gaz d'électrons uniforme de densité n . Le potentiel d'échange-corrélation est alors donné par

$$v_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta n(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}(n) + n(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}(n)}{\partial n} \quad (3.17)$$

La densité d'énergie E_{xc} est décomposée en deux parties, c'est-à-dire l'échange et les densités d'énergie de corrélation :

$$\epsilon_{xc}(n) = \epsilon_x(n) + \epsilon_c(n) \quad (3.18)$$

avec $\epsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} n(r) \right)^{\frac{1}{3}}$

Approximation du gradient généralisé (GGA)

Comme le LDA se rapproche de l'énergie de la densité réelle par l'énergie d'une densité locale constante, il échoue dans les situations où la densité subit des changements rapides comme dans les molécules. Une amélioration peut être apportée en considérant le gradient de la densité électronique, ce que l'on appelle l'approximation de gradient généralisée (GGA)., cela peut être écrit comme

$$E_{xc} = E_{xc}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] \quad (3.19)$$

3.6 La méthode Projector Augmented Wave PAW

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, un ensemble de base doit être choisi. Il existe deux types d'ensembles de base, l'un est basé sur des ondes planes et l'autre est basé sur des orbitales localisées.

Les ondes planes sont particulièrement appropriées pour le calcul périodique des cristaux et les orbitales localisées conviennent aux systèmes finis.

3.6.1 Théorème de Bloch

La théorie de Bloch est un énoncé général sur la forme et la symétrie de la fonction d'onde des électrons dans un potentiel périodique, comme dans les solides. Au lieu d'être obligé de considérer un nombre infini d'électrons, il suffit de considérer le nombre d'électrons dans la maille élémentaire (ou la moitié de ce nombre si les électrons sont dégénérés en spin).

Le théorème de Bloch [2] déclare que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel parfaitement périodique peut être écrite comme

$$\psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_j(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.20)$$

où $u_i(\mathbf{r})$ est une fonction qui possède la périodicité du potentiel, soit $u_i(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = u_i(\mathbf{r})$, où \mathbf{l} est la longueur de la cellule unitaire.

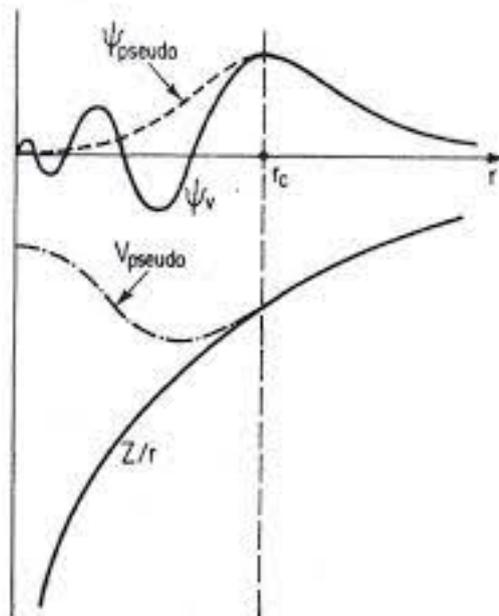


FIGURE 3.1 – Pseudisation d’une fonction d’onde réelle et du potentiel associé.

3.6.2 Pseudopotentiels

Le principe des pseudopotentiels repose sur la séparation des électrons en deux parties : les électrons de valence et les électrons de cœur. Les électrons du cœur d’un atome sont coûteux en calcul avec des ensembles de base d’onde plan car ils sont très localisés. Cela signifie qu’un très grand nombre d’ondes planes sont nécessaires pour étendre leurs fonctions d’onde. De plus, les contributions des électrons du cœur à la liaison sont généralement négligeables par rapport à celles des électrons de valence. En fait, le rôle principal des fonctions d’onde électronique centrale est d’assurer une orthogonalité appropriée entre les électrons de valence et les états du cœur. Par conséquent, il est souhaitable de remplacer le potentiel atomique dû aux électrons du cœur par un pseudopotentiel qui a le même effet sur les électrons de valence. La figure 3.1 illustre la pseudisation des fonctions d’onde et du potentiel.

3.6.3 Méthode PAW

Le formalisme PAW est une généralisation des idées à la fois de la méthode Vanderbilt [11] ultrasoft-pseudopotentials [9] (USPP) et de la méthode linéarisée à onde plane augmentée [1](LAPW). La méthode a d'abord été proposée et mise en œuvre par Blöchl [2]. La relation formelle entre les pseudopotentiels ultra-doux de type Vanderbilt et la méthode PAW a été dérivée par Kresse et Joubert [8]. Dans la méthode PAW, les fonctions d'onde à un électron ψ_{nk}

ψ_{nk} dans les orbitales simplement appelées ci-dessous, sont dérivées des pseudo-orbitales

3.7 DFT implémenté dans le package VASP

VASP (The Vienna Ab Initio Simulation Package), développé par Georg Kresse et ses collaborateurs [8, 7, 9], est un code à ondes planes pour les calculs de fonctionnelle de densité ab-initio [2]. Il tente d'égaliser la précision des codes tous électrons les plus avancés en utilisant une approche d'onde augmentée par projecteur (PAW) pour décrire l'interaction électron-ion. Une solution stable et précise des équations de Kohn-Sham, ainsi qu'une mise à l'échelle favorable de l'effort de calcul avec la taille du système, sont obtenues en adoptant des techniques de diagonalisation itérative et des routines de mélange de charge optimisées. Différents niveaux de fonctionnelles d'échange-corrélation et différentes approches post-DFT ont été mise en œuvre. Une variété de routines ajoutées au solveur DFT de base permet de calculer une grande variété de propriétés des matériaux.

VASP a essentiellement besoin de 4 fichiers d'entrée pour les cycles de production standard :

1. un fichier nommé INCAR qui contient les paramètres du calcul (type de calcul, seuils, etc.) ;
2. un fichier nommé KPOINTS spécifiant le maillage des k-points
3. un fichier nommé POTCAR contenant les informations de pseudopotentiel
4. un fichier nommé POSCAR qui contient les vecteurs cellulaires et les positions des atomes

VASP donne plusieurs fichiers de sortie différents, selon la tâche effectuée. Les fichiers les plus importants qui sont produits dans (presque) tous les calculs sont :OUTCAR, OSZICAR, CONTCAR, XDATCAR, DOSCAR, WAVECAR.

Bibliographie

- [1] O. K. Andersen. Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8) :3060, 1975.
- [2] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24) :17953, 1994.
- [3] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, 389(20) :457–484, 1927.
- [4] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part ii. some results and discussion. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 111–132. Cambridge University Press, 1928.
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B) :B864, 1964.
- [6] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A) :A1133, 1965.
- [7] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, 54(16) :11169, 1996.
- [8] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical review B*, 47(1) :558, 1993.
- [9] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical review b*, 59(3) :1758, 1999.

- [10] E. Schrödinger. Quantisierung als eigenwertproblem ; von erwin schrödinger. *Ann Physik*, 79 :361–377, 1926.
- [11] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, 41(11) :7892, 1990.

Chapitre 4

Etude des structures parentes : BaFZnAs et BaFMnAs

4.1 Propriétés structurales et électroniques de BaFZnAs :

Nous avons commencé notre étude de $BaFZn_{1-x}Mn_xAs$ par les deux cas limites : $x = 0$ pour BaFZnAs, et $x = 1$ pour le BaFMnAs, c'est-à-dire que les atomes de Zn sont totalement substitués par Mn, bien que le BaFMnAs ait été découvert avant BaFZnAs.

4.1.1 Détails de calculs

Afin d'étudier les propriétés structurales et électroniques, nous avons utilisé le package de simulation ab initio de Vienne (VASP) [13] pour effectuer des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation généralisée du gradient (GGA) telle que paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) pour le fonction de corrélation d'échange [18].

Pour représenter l'interaction cœur-valence, nous avons utilisé la méthode Project Augmented Wave (PAW) , avec des pseudopotentiels [2], où les états :

Ba ($5p^66s^1$), F($2s^22p^5$), Zn($3d^{10}4s^2$) and As($4s^24p^3$) ont été traités comme des orbitales de valence en prenant en considération $5s^2$ pour Ba comme état semi-

noyau. Les états électroniques de valence ont été étendus dans des ensembles de base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 450eV avec une grille Monkhorst-Pack centrée pour l'échantillonnage spatial réciproque $6\times 6\times 3$ k-points sont suffisants pour la convergence d'énergie et les calculs statiques.

Pour acquérir l'optimisation de la géométrie de BaFZnAs, les paramètres structuraux internes (constantes de réseau et positions atomiques) ont été relaxés jusqu'à ce que le changement d'énergie totale soit inférieur à 10^{-6}eV et que l'effet de la force Hellman-Feynman sur chaque atome soit inférieur à $0,01\text{eV}\cdot\text{\AA}^{-1}$.

Les calculs GGA ne sont pas suffisants pour donner des résultats fiables pour un matériau en couches avec des forces de van-der-Waals, nous avons donc ajouté la théorie de la fonctionnelle de densité de van-der-Waals (vdW-DF) proposée par Grimme (DFT-D2) [7] implémenté dans le package VASP.

4.1.2 Propriétés structurales

La structure cristalline du composé BaFZnAs est identique à celle du supraconducteur pnictide à base de fer LaOFeAs de type 1111 [22] [16] avec un groupe d'espace tétragonal $P4/nmm$ Structure de type ZrSiCuAs de diffraction des rayons X, la structure de BaFZnAs est stable sous pression jusqu'à $17,5\text{ GPa}$ [5].

La figure 4.1 montre que la structure BaFZnAs est construite de couches $[\text{BaF}]^+$ et $[\text{ZnAs}]^-$ en alternance avec tétraédrique à partage de bord de FBa_4 et ZnAs_4 [5].

Dans ce composé, les atomes de Ba occupaient les positions (2c) de Wyckoff avec $z_{\text{Ba}} = 0.1477$, F (2a), Zn (2b) et As (2c) avec $z_{\text{As}} = 0.6545$. Dans cette structure, les deux blocs de construction 2D $[\text{BaF}]^+$ et $[\text{ZnAs}]^-$ sont liés via de faibles forces de van der Waals (vdW) non locales le long de l'axe c du cristal avec bord- partageant le tétraèdre de FBa_4 et ZnAs_4 [5].

Afin de définir les propriétés structurales, c'est-à-dire les constantes de réseau (a et c) et les positions ioniques des atomes (z_{As} et z_{Ba}) à l'état fondamental de la structure tétragonale de BaFZnAs, nous avons effectué une optimisation de l'énergie totale pour différents volumes. Cependant, pour chaque calcul, le volume de la cellule unitaire est maintenu fixe lors de la relaxation des positions ioniques et de l'optimisation du paramètre interne c/a . Par conséquent, nous partons de

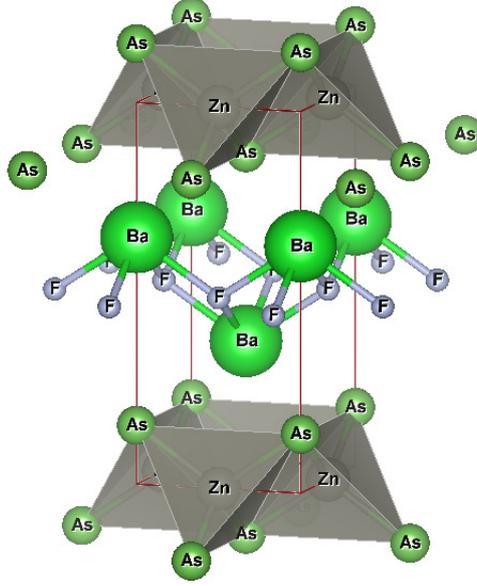


FIGURE 4.1 – Structure cristalline de BaFZnAs

l'un des paramètres de réseau expérimentaux, comme indiqué dans le tableau 4.1. Le volume d'équilibre et l'énergie de l'état fondamental ont été obtenus par un ajustement à l'équation d'état de Murnaghan donné par [15].

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left(\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (4.1)$$

Où p est la pression, E est l'énergie interne, E_0 est l'énergie minimale correspondant à l'état fondamental. V est le volume, B est le module de compression et B' est la dérivée de pression du module de compression à température constante.

La figure 4.2 présente la variation de l'énergie totale en fonction de la variation de volume.

Le tableau 4.1, présente également les résultats obtenus pour le paramètre de réseau a , les paramètres internes optimisés (c/a , z_{As} et z_{Ba}) ainsi que les le module de compression B_0 et sa dérivée de pression B'_0 en utilisant la fonctionnelle GGA-PBE semi-locale. On constate que le paramètre c , calculé par PBE $c = 9.70\text{\AA}$, est systématiquement surestimé, de 1.85%, par rapport aux résultats expérimentaux disponibles. Cependant, celle attendue en raison de la faible interaction vdW le long de cet axe, $c = 9,498\text{\AA}$, n'est sous-estimée que de 0,2%. Ce résultat peut

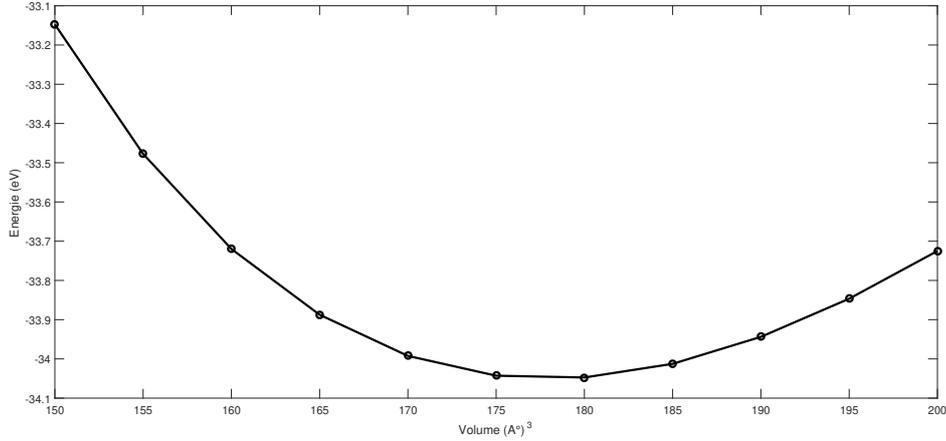


FIGURE 4.2 – Variation de l'énergie totale en fonction de volume de BaFZnAs

s'expliquer par l'effet de l'interaction vdW à longue portée qui est l'une des lacunes importantes de la DFT dans le traitement des propriétés structurales des solides.

La méthode fortement contrainte et convenablement normée (SCAN) [21] est l'une des fonctionnelles méta-GGA les plus efficaces qui ont été proposées récemment, et elle est supérieure à la plupart des fonctionnelles GGA, avec un effort de calcul abordable, et afin de remédier l'échec du GGA semi-local dans le traitement des forces vdW faibles et à longue portée qu'il a associé à la fonction de corrélation non locale révisée de Vydrov – van Voorhis (rVV10) [23] pour obtenir les meilleures performances dans la description des solides [17]. En plus de SCAN-rVV10, la fonctionnelle de densité de van der Waals révisée (rev-vdW-df2) [9] est une autre forme de correction vdW basée sur la fonctionnelle semi-locale GGA-PBE qui vaut également la peine d'être essayée.

Le paramètre de réseau "c" obtenu par la fonctionnelle SCAN-rVV10 appliquée au BaFZnAs, voir Tableau 4.1, est de 9.55 Å ce qui est en très bon accord avec la valeur expérimentale, d'environ 9.54 Å [5] et 9.53 Å [3].

De plus, le paramètre de réseau dans le plan, a , est prédit avec succès, par toutes les fonctionnelles, avec une petite fluctuation par rapport aux valeurs expérimentales, en raison de fortes forces dans cette direction.

D'un autre côté, toutes les fonctionnelles donnent également une bonne description de la coordination z de l'atome As, ce qui est attendu car les atomes As sont

TABLE 4.1 – Paramètres de mailles calculés ($a, c, c/a, z_{As}, z_{Ba}$) ainsi que le module de compression B_0 , sa dérivée de pression B'_0 , et gap de l'énergie E_g de BaFZnAs.

	V (\AA^3)	a (\AA)	c (\AA)	$\frac{c}{a}$	z_{As} (\AA)	z_{Ba} (\AA)	B_0 (GPa)	B'_0	E_g (eV)
PBE	178	4.283	9.703	2.265	0.654	0.164	47	4.5	0.36
rev-vdW-DF2	173	4.2649	9.498	2.227	0.660	0.165	52	4.7	0.40
SCAN+rVV10	170	4.217	9.550	2.264	0.6543	0.164	56	4.5	0.45
HSE	175	4.26	9.64	2.26290.0	0.6543	0.1643	-	-	0.80
Experiment.	171	4.235	9.543	2.253	0.654	0.147	56	4.0	0.80
	171	4.238	9.526	2.248	0.6561	0.1626	-	-	-

^(a) de Ref.[5] et ^(b) de Ref.[3].

étroitement liés (via une liaison covalente) aux atomes Zn dans le bloc ZnAs. Cependant, la coordination z de l'atome Ba, ni le GGA-PBE semi-local ($z_{Ba} = 0.164$) ni la correction vdW rev-vdW-df2 fonctionnelle ($z=0.165$) ni le meta-GGA SCAN-rVV10 ($z=0.164$) fonctionnelle a donné un résultat fiable par rapport à la valeur expérimentale $z_{Ba} = 0.147$ obtenue par J. Chen et al. [5]. A l'inverse, D. Charkin et al. [3] ont trouvé, dans un autre travail expérimental, que $z_{Ba} = 0,163$. Ce résultat est en bon accord avec nos résultats calculés et, de plus, a été confirmé par un calcul supplémentaire avec la fonctionnelle hybride HSE06 où nous avons obtenu une valeur de $z_{Ba} = 0.164$. Bien que cette fonctionnelle soit plus précise dans l'étude informatique des propriétés de l'état fondamental des matériaux, mais avec un effort de calcul important, elle n'a pas apporté d'amélioration significative dans la détermination des paramètres de réseau par rapport à la fonctionnelle PBE semi-locale.

Comme les paramètres structuraux précédents, SCAN-rVV10 est toujours supérieur pour déterminer le module de compression et sa dérivée. Alors que le module de compression résultant de PBE, $B_0=47$ et rev-vdW-DF2, $B_0 =52$ GPa, est toujours significativement inférieur à celui expérimental, $B_0 =56$ GPa. Le module de compression calculé par SCAN+rVV10, $B_0 =56$ GPa correspond à la valeur expérimentale de $B_0 =56$ GPa [5].

Pour les matériaux en couches, la fonctionnelle PBE ne réussit pas à prédire la structure ; il sous-estime les faibles interactions de dispersion qui sont dominantes dans la direction d'empilement "c", c'est pourquoi le paramètre de réseau c est surestimé. Alors que l'ajout des corrections d'interaction de dispersion a entraîné une amélioration de la géométrie prédite de BaFZnAs, la fonctionnelle SCAN + rVV10 peut donc prédire parfaitement les paramètres structuraux qui sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales.

4.1.3 Propriétés électroniques du BaFZnAs :

La densité totale d'états (TDOS) et la densité partielle d'états (PDOS) du composé BaFZnAs données pour les caractères atomiques et orbitaux, sont illustrées dans la figure 4.3. Dans toute la thèse , le niveau de Fermi est décalé vers l'énergie nulle. A partir de cette figure, le TDOS des bandes de valence (VB) est

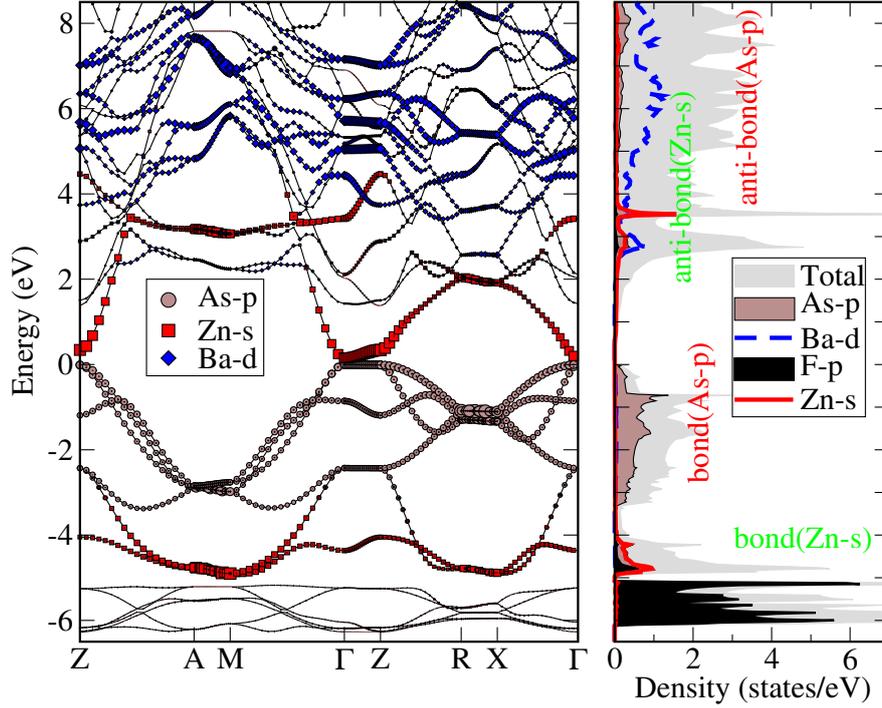


FIGURE 4.3 – Structure de bande de BaFZnAs (figure de gauche) avec un caractère de bande autour du niveau de Fermi pour les états As-4p (cercle), Zn-4s (carré) et Ba-3d vides (losanges). Figure de droite, densité totale des états de BaFZnAs (rempli en gris) et densité partielle des états pour les états As-4p (ligne épaisse), les états Ba-3d (points), les états F-2p (rempli en noir) et les états Zn-4s (ligne fine).

construit principalement par trois parties séparées par des intervalles interdits bien définis. Ces bandes séparées reflètent la structure en couches qui caractérise notre composé. La bande de conduction (CB) est séparée de la bande de valence par la principale bande interdite d'énergie, E_g .

La bande de conduction inoccupée la plus basse est principalement l'état anti-adhérent du Zn-4s. De plus, ce caractère s'étend jusqu'à 2V, figure 4.3.

La région inférieure de VB montre des bandes très localisées situées entre -6,5 eV et -7 eV, principalement constituées d'états Zn-3d¹⁰, non représentés ici. La deuxième région, de -5,5 eV à -4,5 eV, est constituée des états fluorés 2p qui sont séparés de la dernière région VB par une petite bande interdite d'énergie, inférieure à 0,1 eV. La troisième région VB, de -4,5 eV au maximum de la bande de

valence (VBM) à E_F , est très élargie et composé principalement par l'hybridation des états de liaison Zn-s et As-p. De plus, d'après le diagramme de structure de bande, Fig 4.3, il est évident que le BaFZnAs tétragonal est un semi-conducteur avec une petite bande interdite directe au point Γ . L'énergie de la bande interdite calculée donnée par GGA (PBE) est d'environ $E_g = 0,36\text{eV}$, soit la moitié de la valeur expérimentale $0,86\text{ eV}$ [5]. Ce résultat est acceptable compte tenu de la nature semi-locale de la fonctionnelle PBE-GGA, qui néglige complètement la partie interaction non-locale. L'inclusion de la partie d'échange non local du potentiel d'échange peut conduire à une grande amélioration dans le calcul de la bande interdite d'énergie [19, 10, 12]. En effet, E_g très précis peut être obtenu en mélangeant l'énergie d'échange GGA-PBE avec une énergie d'échange Hartree-Fock (EXX) non locale exacte, mais avec un coût de calcul élevé et devenu non exploitable pour une grande supercellule, pour obtenir ce qu'il appelle fonctionnelle hybride via une fraction " α " de cet EXX avec une fonctionnelle GGA-PBE semi-locale, telle que PBE0 ou HSE06 [19, 14]. Par conséquent, nous recalculons le E_g par HSE, $\alpha = 0.2$, où nous obtenons une valeur de $E_g = 0.80\text{eV}$. ce qui est en bon accord avec l'expérience. Le long de la direction $\Gamma - Z$, nous avons une dispersion faible ou nulle en énergie des bandes occupées qui apparaît sous forme de bandes plates, de sorte que la possibilité de transport d'électrons dans cette direction est faible.

4.2 Propriétés électroniques et magnétiques du BaFMnAs

Nous effectuons une optimisation structurale complète de BaFMnAs pour les deux ordres magnétiques FM et AF par une fonctionnelle semi-locale GGA-PBE, hybride HSE et metaGGA SCAN-rVV10, voir table 4.2. On voit bien sur ce tableau, qu'il n'y a pas de fonctionnelle qui décrive bien toutes les propriétés du système par rapport aux résultats expérimentaux.

La figure 4.4 présente la variation de l'énergie totale en fonction de la variation de volume pour différents ordre magnétiques.

TABLE 4.2 – Paramètres de réseau calculés (a , c , z_{As} , z_{Ba}) ainsi que magnétique moment par atome de Mn et paramètre de couplage magnétique d'échange J_0 , via l'équation (4.2), de BaFMnAs. Le paramètre d'échange J_0 est négatif pour la phase AF et positif pour la phase FM en tant qu'ordre magnétique stable, voir le texte. E_g est la bande interdite. Pour $J_0 < 0$, nous définissons la température de Néel de la phase d'ordre AF T_N calculée à partir de MFA(T_N^{MF}) et celle corrigée T_N^{corr} à partir de l'équation. (4.4).

	Mag. ordre	$V(\text{\AA}^3)$	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$z_{As}(\text{\AA})$	$z_{Ba}(\text{\AA})$	$m(\mu_B)$	$J_0(meV)$	$T_N^{MF}(T_N^{corr})(K)$	$E_g(eV)$
HSE	AF	180	4.3147	9.6902	0.3404	0.8459	4.33	-144.6	549(307)	1.95
	FM	185	4.3787	9.6542	0.3423	0.8426	4.47			Métal
SCAN	AF	172	4.2418	9.5754	0.3372	0.8513	4.01	-233.75	888(497)	1.1
	FM	178	4.3132	9.5531	0.3404	0.8452	4.27			Métal
PBE	AF	175	4.2450	9.7025	0.3349	0.8555	3.64	-207.75	789(442)	0.65
	FM	175	4.3114	9.4306	0.3331	0.8627	3.42			Métal
Exp. ^(a)			4.2647	9.5586	0.3386	0.8459	3.64	AF type G	338	0.73

^(a) de Réf. [20]

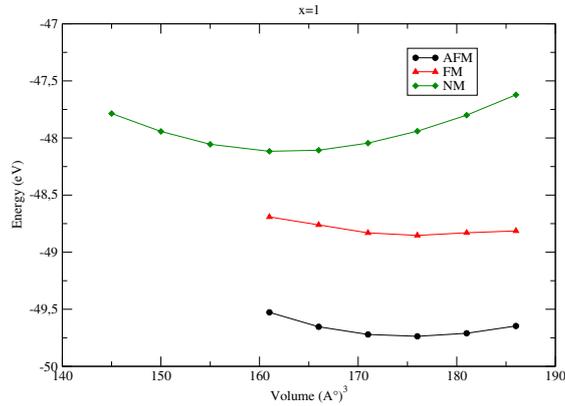


FIGURE 4.4 – Variation de l'énergie totale en fonction de volume de BaFMnAs pour différents ordre magnétiques

4.2.1 Propriétés électroniques du BaFMnAs

La figure 4.5 présente les TDOS et PDOS du composé BaFMnAs, y compris les états Mn3d et As4p, tels que calculés par PBE. La figure montre que la minorité des états Mn-3d domine les bandes de conduction les plus basses, et il y a une forte hybridation entre les états Mn3d et les états As4p au niveau des bandes de valence avec une large contribution des états 4p.

Cette grande quantité d'hybridation est responsable de la diminution significative du moment magnétique du magnésium de la valeur de l'état de spin élevé de $5\mu_B$ à la valeur de $3,65\mu_B$, en raison du mécanisme Haldane-Anderson [8]. Le même mécanisme est responsable de l'apparition d'un moment magnétique d'environ $0,027\mu_B$, acquis par les atomes d'As. Ce résultat est cohérent avec le résultat expérimental obtenu dans Ref [4].

Revenant à la nature de la bande, dans BaFMnAs, les états à VBM ne sont pas des électrons purement 3d-Mn fortement corrélés en raison de cette forte hybridation avec des états p-As, contrairement aux CBM qui sont purement Mn 3d-états. Aucune des fonctionnelles n'a pu décrire correctement la nature du matériau dans la phase ferromagnétique, où le matériau étudié présente un caractère métallique avec toutes les fonctionnelles dans cette phase magnétique. Alors que les résultats obtenus en phase AF étaient cohérents avec l'expérience en termes de nature semi-conductrice du composé, ces résultats différaient d'une fonctionnelle à l'autre en termes de valeurs de gap énergétique. Nous remarquons que la meilleure valeur

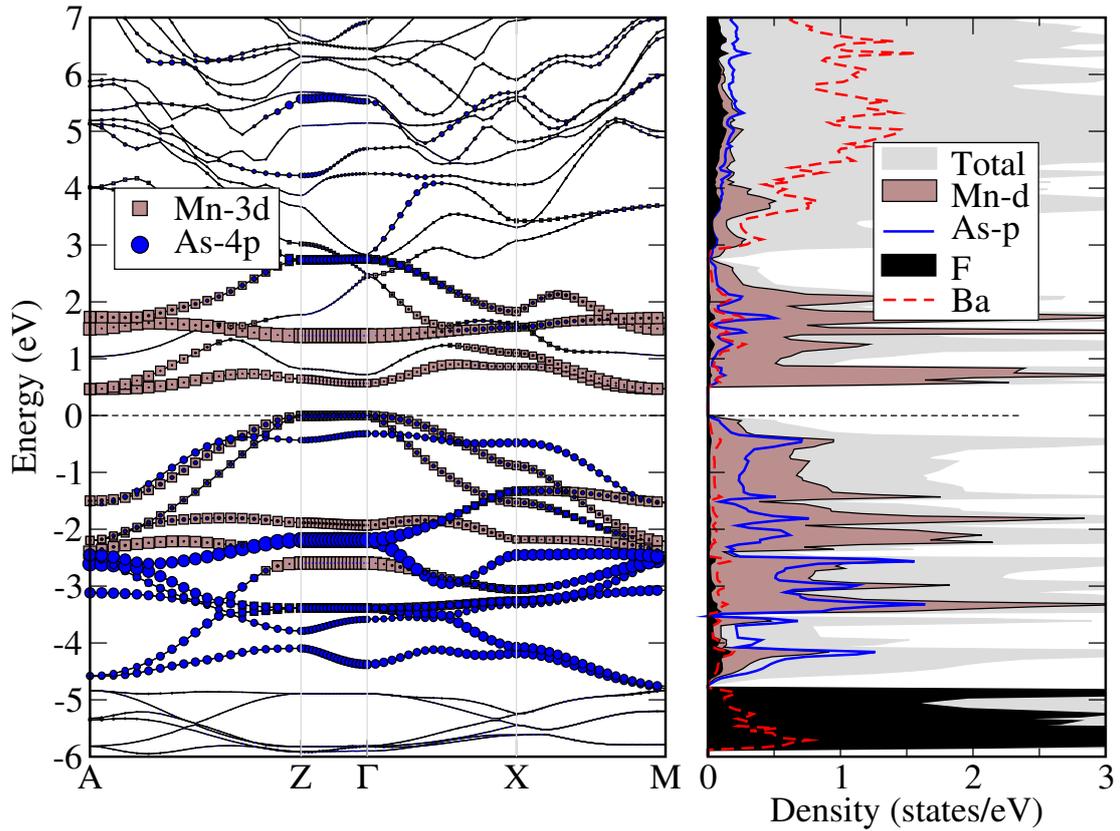


FIGURE 4.5 – Structure de bande de BaFMnAs (figure de gauche) avec caractère de bande autour du niveau de Fermi pour les états As-4p (cercle), Mn-3d (carré). Figure de droite, densité totale des états de BaFMnAs (rempli en gris) et densité partielle des états pour les états As-4p (rempli en gris), les états Ba (ligne pointillée), les états F (rempli en noir) et les états Mn-3d (remplis en noir).

compatible avec l'expérience est celle calculée par la fonctionnelle PBE semi-locale avec une valeur de 0.65eV. Cependant, le comportement du composé BaFMnAs, qui a un caractère métallique dans l'ordre FM et ouvre l'écart dans l'ordre AF, est bien connu sous le nom de Transition Métal-Isolant (MIT), ou plus rigoureusement un isolant à transfert de charge pour notre composé. , où l'ordre AF est stabilisé via une interaction de superéchange entre des moments de spin 3d localisés par l'intervention d'orbitales 3p [11].

Concernant les propriétés structurales, la fonctionnelle MetaGGA SCAN+rVV10 reste très supérieure dans la détermination du paramètre de réseau "c" hors plan même pour ce matériau magnétique (comme c'était le cas pour le semi-conducteur BaFZnAs) où les forces faibles de type vdW sont prédominantes dans l'empilement direction de l'axe c, tandis que les fonctions PBE et HSE ont échoué d'environ 1.5%.

4.2.2 Propriétés magnétiques du BaFMnAs

Enfin, pour les propriétés magnétiques, principalement représentées par le moment magnétique de spin des atomes de Mn, nous avons trouvé que la fonctionnelle PBE semi-locale donnait une bonne valeur par rapport à l'expérience, tandis que les fonctionnelles HSE et SCAN échouaient avec une erreur relative de 20% et 10%, respectivement. Récemment, Singh et al. [6] ont souligné que les propriétés magnétiques des métaux de transition prédites par la fonctionnelle semi-locale PBE sont significativement meilleures que celles calculées par la fonctionnelle SCAN metaGGA, et cela est dû aux exagérations de la dernière dans le calcul de l'énergie magnétique. Cependant, la caractéristique commune à toutes les fonctionnelles est qu'elles réussissent à désigner la phase antiferromagnétique comme l'état fondamental du composé BaFMnAs. Par conséquent, au regard de nos résultats précédents, nous préférons utiliser la fonctionnelle PBE semi-locale dans la suite de ce travail.

4.2.3 Paramètre de couplage d'échange magnétique

L'autre côté des propriétés magnétiques, comme nous l'avons noté précédemment, est la capacité des différentes fonctionnelles XC à prédire la phase magné-

tique stable correcte. Cet état magnétique fondamental peut être suivi à travers le couplage d'échange magnétique J_0 , où il est défini comme étant la moitié de la différence entre l'énergie de la configuration AF la plus stable et celle FM des systèmes dopés à deux dopants magnétiques couplés Mn_1 et Mn_2 des moments de spin S_1 et S_2 , respectivement, comme :

$$J_0 = \frac{\Delta E}{2} = \frac{E_{AF} - E_{FM}}{2} \quad (4.2)$$

Dans cette définition, les moments magnétiques de spin S_1 et S_2 des atomes dopants sont inclus dans la valeur de J_0 . Le signe du paramètre d'échange J_0 est choisi afin de conserver l'ancienne convention selon laquelle J_0 est positif pour le couplage FM et négatif pour AF un, où E_{AF} et E_{FM} représentent l'énergie par atome magnétique.

Il convient de noter que, selon les grandes valeurs calculées de J_0 indiquées dans le tableau 4.2, le couplage entre les centres magnétiques du système est très fort. Par conséquent, l'ordre AF est très stable. Ainsi, la valeur élevée de la température expérimentale de Néel $T_N^{exp} = 338K$ du composé BaFMnAs est bien expliquée. De plus, J_0 nous permet d'avoir un aperçu de la température de commande magnétique, T_N (T_C) pour la commande AF (FM) lorsque $J_0 < 0$ ($J_0 > 0$). En effet, à partir de la théorie du champ moyen (MFT), bien qu'il s'agisse d'une approximation grossière, on peut donner une estimation de la valeur théorique de T_N pour BaFMnAs comme :

$$k_B T_{(N/C)}^{MF} = \frac{2}{3} J_0 \quad (4.3)$$

Comme le MFT sous-estime la fluctuation, donc surestime la température de l'ordre, nous essayons d'inclure un paramètre empirique, η , comme :

$$k_B T_{(N/C)}^{corr} = \frac{2}{3} J_0 \eta \quad (4.4)$$

où, η est défini comme étant la correction de la température de commande du champ moyen aux valeurs expérimentales :

$$\eta = \frac{T_{N/C}^{exp}}{T_{N/C}^{MF}} \quad (4.5)$$

Cependant, on sait que la MFT est plus précise dans les dimensions supérieures. On peut considérer le facteur η comme une correction de l'approximation du champ moyen à partir des dimensions finies et de la coordination du modèle d'Ising [1]. Par exemple, η change entre 0,50 et 0,60 pour le modèle d'Ising à deux dimensions (2D) ($\eta=0,56$ et 0,50 pour le modèle carré 2D avec 4 et 3 coordinations, respectivement) [1]. En appliquant cela à nos résultats PBE, nous avons trouvé la valeur $T_N^{MF} = 789K$ qui est très élevée, donne le double de la valeur, par rapport à la valeur expérimentale $T_N = 338K$. Afin d'introduire l'effet géométrique de notre structure, on égalise la valeur de η à celle du carré 2D, de coordination 4 du modèle d'Ising avec $\eta = 0.56$, on obtient $T_N^{corr} = 437K$. Bien que cette valeur soit supérieure à l'expérience d'environ 100 000, mais reste une bonne estimation concernant l'approximation grossière utilisée. Par ailleurs, Le tableau 4.2 contient également le MF et les valeurs de température ordonnées corrigées pour toutes les fonctionnelles selon l'équation (4.4). Alors que HSE sous-estime le T_N^{corr} , la fonction SCAN donne une valeur exagérée de T_N^{corr} . Par conséquent, la fonctionnelle PBE reste la meilleure pour étudier les propriétés magnétiques.

Bibliographie

- [1] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Holt-Saunders, 1976.
- [2] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24) :17953, 1994.
- [3] D. O. Charkin, A. V. Urmanov, I. V. Plokhikh, A. D. Korshunov, A. N. Kuznetsov, and S. M. Kazakov. Synthesis and crystal structures of novel laoags-type alkaline earth–zinc, manganese, and cadmium fluoride pnictides. *Journal of Alloys and Compounds*, 585 :644–649, 2014.
- [4] B. Chen, Z. Deng, W. Li, M. Gao, Q. Liu, C. Z. Gu, F. X. Hu, B. G. Shen, B. Frandsen, S. Cheung, L. Lian, Y. J. Uemura, C. Ding, S. Guo, F. Ning, T. J. S. Munsie, M. N. Wilson, Y. Cai, G. Luke, Z. Guguchia, S. Yonezawa, Z. Li, and C. Jin. New fluoride-arsenide diluted magnetic semiconductor (ba,k)f(zn,mn)as with independent spin and charge doping. *Scientific Reports*, 6(1) :36578, Nov 2016.
- [5] B. e. a. Chen. Structural stability at high pressure, electronic, and magnetic properties of bafzns : A new candidate of host material of diluted magnetic semiconductors project supported by the national natural science foundation of china and project of ministry of science and technology of china. *Chinese Physics B*, 25(7) :077503, 2016.
- [6] Y. Fu and D. J. Singh. Applicability of the strongly constrained and appropriately normed density functional to transition-metal magnetism. *Phys. Rev. Lett.*, 121 :207201, Nov 2018.

- [7] S. Grimme. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry*, 27(15) :1787–1799, 2006.
- [8] F. D. M. Haldane and P. W. Anderson. Simple model of multiple charge states of transition-metal impurities in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 13 :2553–2559, Mar 1976.
- [9] I. Hamada. van der waals density functional made accurate. *Phys. Rev. B*, 89 :121103, Mar 2014.
- [10] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, 118(18) :8207–8215, 2003.
- [11] M. ImadaMIT, A. Fujimori, and Y. Tokura. Metal-insulator transitions. *Rev. Mod. Phys.*, 70 :1039–1263, Oct 1998.
- [12] B. G. Janesko, T. M. Henderson, and G. E. Scuseria. Screened hybrid density functionals for solid-state chemistry and physics. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 :443–454, 2009.
- [13] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, 54(16) :11169, 1996.
- [14] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 125(22) :224106, 2006.
- [15] F. D. Murnaghan. Finite deformations of an elastic solid. *American Journal of Mathematics*, 59(2) :235–260, 1937.
- [16] A. T. Nientiedt and W. Jeitschko. Equiatomic quaternary rare earth element zinc pnictide oxides rznpo and rznaso. *Inorganic chemistry*, 37(3) :386–389, 1998.

- [17] H. Peng, Z.-H. Yang, J. P. Perdew, and J. Sun. Versatile van der waals density functional based on a meta-generalized gradient approximation. *Phys. Rev. X*, 6 :041005, Oct 2016.
- [18] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18) :3865, 1996.
- [19] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of Chemical Physics*, 105(22) :9982–9985, 1996.
- [20] B. Saparov, D. J. Singh, V. O. Garlea, and A. S. Sefat. Crystal, magnetic and electronic structures and properties of new bamnpnf (pn = as, sb, bi). *Scientific Reports*, 3(1) :2154, Jul 2013.
- [21] J. Sun, A. Ruzsinszky, and J. P. Perdew. Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional. *Phys. Rev. Lett.*, 115 :036402, Jul 2015.
- [22] Y. e. a. Takano. Electrical and magnetic properties of lnoznpn (ln= rare earths ; pn= p, as, sb). *Journal of Alloys and Compounds*, 451(1) :467–469, 2008.
- [23] O. A. Vydrov and T. Van Voorhis. Nonlocal van der waals density functional : The simpler the better. *The Journal of Chemical Physics*, 133(24) :244103, 2010.

Chapitre 5

Étude des composés (BaK)F(ZnMn)As

5.1 Propriétés magnétiques de $(\text{Ba}_{1-y}\text{K}_y)\text{F}(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$

5.1.1 $\text{BaF}(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$

Comme l'objectif principal est de concevoir un nouveau DMS à partir du composé semi-conducteur non magnétique parent BaFZnAs , et afin de faire en sorte que ce composé présente les propriétés magnétiques, certains des atomes de Zn sont remplacés par des atomes de Mn à différentes concentrations x . Dans un premier temps, nous procédons à notre étude sur le dopage Mn (dopage de spin) uniquement, $\text{BaF}(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$, c'est-à-dire sans dopage K (dopage des trous). De plus, de nombreuses supercellules (SC) $n \times m \times \ell$ ont été construites en empilant les cellules unitaires de BaFZnAs tétragonal n fois dans la direction x , m fois dans la direction y et ℓ fois dans la direction z , où le BaFZnAs tétragonal contient 2 unités de formule (f.u.) par cellule, c'est-à-dire chaque supercellule (SC) contiendra au total $8(n \times m \times \ell)$ atomes et $2(n \times m \times \ell)$ atomes par espèce, Ba, F, Zn ou As, voir figure 5.1.

Par conséquent, les supercellules avec les concentrations $x = 6\%$, 11% et 25% sont obtenues comme suit : La supercellule $4 \times 4 \times 1$ (128 atomes), la supercellule $3 \times 3 \times 1$ (72 atomes) et la supercellule $2 \times 2 \times 1$ (32 atomes) sont respectivement utilisées pour simuler ces concentrations. De toute évidence, l'utilisation

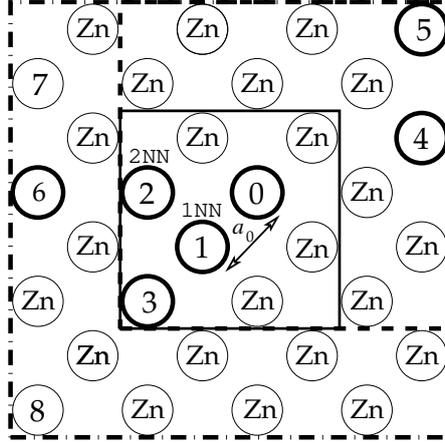


FIGURE 5.1 – Positions ioniques substitutionnelles uniques possibles de $2 \times 2 \times 1$ supercellule ou $y=25\%$ (ligne pleine), $3 \times 3 \times 1$ supercellule ou $y=12.5\%$ (ligne pointillée) et $4 \times 4 \times 1$ supercellule ou $6,25\%$ (ligne pointillée pointillée). Pour plus de clarté, seul le plan atomique Zn est représenté. A chaque fois un deuxième atome de Zn en position 1, 2, ou 3...etc., sera remplacé par un atome de Mn, tandis que nous fixons le premier atome de Mn en position 0.

d'un nombre pair d'atomes de Mn, à chaque fois, garantit qu'au moins un motif de spin antiferromagnétique peut être établi.

Les différentes positions ioniques substitutionnelles possibles des impuretés magnétiques nous permettent d'ajuster la séparation des centres d'impuretés des paires magnétiques, d_{Mn-Mn} , au niveau des matériaux hôtes $BaFZn_{1-x}Mn_xAs$. Pour $x=0,25$, $BaFZn_{0,75}Mn_{0,25}As$, seules trois positions ioniques de substitution possibles étaient autorisées, voir figure 5.1.

Pour $x=0,11$ et $x=0,06$ dans $BaFZn_{1-x}Mn_xAs$, nous avons calculé cinq types de positions ioniques qui correspondent à différentes distances de paires Mn, d_{Mn-Mn} . Afin de contrôler cette distance, l'un des deux atomes de Mn est fixé au site Mn_0 , tandis que la position de l'atome Mn_2 est choisie pour être placée dans des sites voisins distants différents $i = 1, 2, 3, 4$ et 5 , c'est-à-dire premier (1NN), deuxième (2NN), troisième (3NN), quatrième (4NN) et cinquième plus proche voisin (5NN), qui correspondent à $d_{Mn_0-Mn_i}$ distances de $a_0, \sqrt{2}a_0, 2a_0, \sqrt{5}a_0$ et $3a_0$, respectivement, où a_0 est la distance NN, voir figure 5.1. Pour $x=0,06$, nous omettons le 5NN.

Nous avons évalué la dépendance de J_0 avec la distance de paire Mn d_{Mn-Mn}

pour les concentrations x considérées, voir figure 5.2. Le J_0 dans les supercellules plus grandes et uniquement pour les centres magnétiques de la paire $Mn_0 - Mn_i$, peut être considéré comme l'interaction entre les atomes isolés de la paire 0^{th} et i^{th} NN distants de $d_{Mn_0-Mn_i}$, ou la quantité résolue par la distance du site $J_0(iNN) = J_0^i$, ou simplement J_i . Si l'on peut considérer la coexistence de différents voisins isolés, alors $J_0 = \sum_i J_i$. Dans l'existence de plusieurs voisins N_i au site iNN , alors $J_0 = \sum_i J_0^i = N_i J_0^i$, où N_i est le numéro du NN de type i . D'après la figure 5.2, l'ordre AF a l'énergie la plus faible pour toutes les configurations et concentrations.

En l'absence de trous, $BaFZn_{1-x}Mn_xAs$, du fait des substitutions isovalentes (Zn^{2+} , Mn^{2+}) comme un dopage de spin, les interactions SE-AF sont dominantes, où leur amortissement rapide avec l'augmentation de la distance (d_{Mn-Mn}) est très net. Cependant, cela n'exclut pas la présence d'autres interactions FM concurrentes [20], [3].

Ces interactions sont fortes mais de courte portée. Ainsi, le système $BaFZn_{1-x}Mn_xAs$ préfère toujours l'ordre AF ou plus strictement l'ordre du verre de spin (SG), comme le composé magnétique parent BaFMnAs, comme état magnétique stable pour différentes concentrations de Mn à différents regroupements de Mn. Ces résultats sont très cohérents avec les résultats expérimentaux. De plus, les travaux expérimentaux de Chen et al. [6], montrent qu'aucun ordre FM n'est obtenu pour le dopage Mn uniquement.

Il convient de noter que les valeurs correspondantes de J_0 , pour $x=11\%$ et $x=6.25\%$, indiquent que le gradateur Mn-Mn à la distance donnée d_{Mn-Mn} est bien isolé dans le semi-conducteur hôte dans les deux SC construits, figure 5.1. Même dans la concentration élevée en Mn, $x = 25\%$ (la plus petite supercellule $2 \times 2 \times 1$), le couplage du gradateur à la distance 1NN, J_1 , est isolé contrairement au 2NN, J_2 , comme le montre la figure 5.2, l'écart de la valeur reflète la nature non isolée de l'interaction du gradateur Mn-Mn. De plus, le nombre de plus proches voisins de l'atome Mn_0 à une distance de 2NN est doublé dans le calcul de J_2 . Par conséquent, la valeur de $J_2(2 \times 2 \times 1 \text{ SC})$ est presque égale à $N_2 \times J_2(3 \times 3 \times 1 \text{ ou } 4 \times 4 \times 1 \text{ SC})$. Ceux-ci confirment la nature très courte et localisée de l'interaction du superéchange AF sans ordre magnétique long, juste l'interaction indirecte 3d-3d comme superéchange Mn-3d-As-3p-Mn-3d.

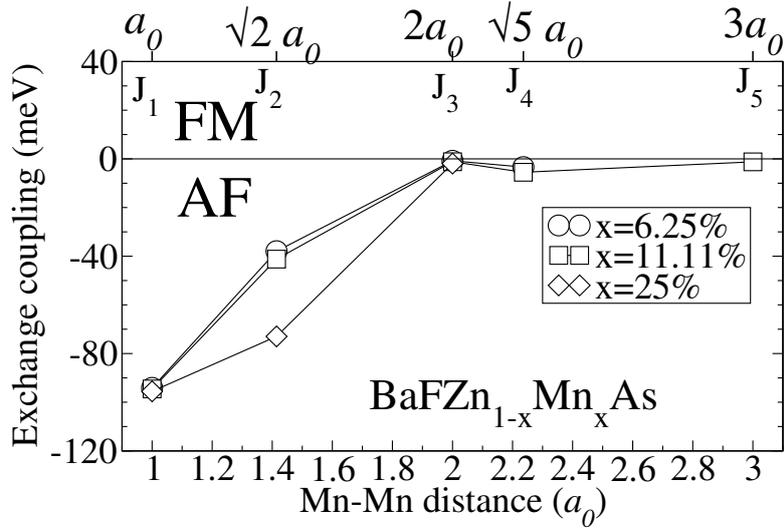


FIGURE 5.2 – Paramètre d'échange magnétique en fonction de la distance entre les atomes de la paire Mn (gradateur Mn-Mn), d_{Mn-Mn} , dans l'hôte BaF(ZnMn)As pour différentes concentrations de spin x au $(nm \times \ell)$ supercellule ($x @ (n \times m \times \ell)$ SC), $x=6.25\%$ @ $(4 \times 4 \times 1)$ SC (cercles), 11% @ $(3 \times 3 \times 1)$ SC (carrés) et 25% @ $(2 \times 2 \times 1)$ SC (losanges). Selon la définition de ΔE , nous avons l'ordre FM pour $J_0 > 0$ et l'ordre AF pour $J_0 < 0$. $J_i = J_0(d_{Mn-Mn})$ peut être considéré comme une interaction résolue en distance entre la paire isolée 0 et i^{th} NN distante de $d_{Mn_0-Mn_i}$, de sorte que $J_0(iNN) = J_0^i$ ou simplement J_i .

5.1.2 Propriétés électronique et magnétique de (BaK)F(ZnMn)As

Afin d'étudier l'effet du co-dopage des charges et du spin, nous suivons deux étapes. Premièrement, le composé parent BaFZnAs est dopé uniquement avec des atomes K, où un atome Ba est remplacé pour simuler le système $Ba_{0,95}K_{0,05}FZnAs$ et deux pour $Ba_{0,89}K_{0,11}FZnAs$, dans $3 \times 3 \times 1$ supercellule. Dans l'ensemble, nous avons constaté que le système $Ba_{1-y}K_yFZnAs$ reste non magnétique.

La figure 5.3 présente la densité totale de BaFZnAs et de $Ba_{1-y}K_yFZnAs$ dopé par $y=5,55\%$ et $y=11,11\%$.

Cette figure montre clairement que le niveau de Fermi traverse la bande de valence lorsque les porteurs de trous sont ajoutés au système. Nous voyons également que lorsque la concentration de K augmente, davantage de porteurs de trous sont ajoutés à la bande de valence. Deuxième étape, nous avons dopé le composé parent BaFZnAs avec à la fois la charge, via (Ba^{2+}, K^{1+}) , et le spin, via isovalent (Zn^{2+}, Mn^{2+}) , codopage par substitution, où les atomes $n(Zn)$ et $m(Ba)$ sont respectivement remplacés par des atomes $n(Mn)$ et $m(K)$.

En utilisant la supercellule $3 \times 3 \times 1$ nous avons construit le système $Ba_{1-y}K_yFZn_{1-x}Mn_xAs$, avec $x = n/18$ et $y = m/18$. Par conséquent, lorsque $n=2$ et $m = 1, 2, 3$ et 4 , nous pouvons obtenir les concentrations $x = 11,11\%$ et $y = 5,55\%, 11,11\%, 16,67\%$ et $22, 22\%$, respectivement. De plus, avec la supercellule $4 \times 4 \times 1$, on peut construire des systèmes avec $x=n/32$ et $y=m/32$, ce qui donne $x = 6,25\%$ et $y = 6,25\%, 12,5\%, 18,75\%$ et 25% , pour $n=2$ et $m = 2, 4, 6$ et 8 , respectivement.

Pour chaque y dans $Ba_{1-y}K_yFZn_{0,89}Mn_{0,11}As$, et $Ba_{1-y}K_yFZn_{0,94}Mn_{0,06}As$ nous avons calculé l'énergie totale des mêmes cinq systèmes utilisés, précédemment, dans le calcul du dopage de spin uniquement des systèmes $BaFZn_{1-x}Mn_xAs$, voir figure 5.1. De plus, la figure 5.4 montre les résultats calculés de la variation de J_0 avec les distances de paires Mn dans les différentes concentrations de trous $y = 0\%, 5\%, 11\%, 17\%$ et 22% pour le dopage de spin $x=11\%$ et $y=0\%, 6\%, 12\%, 19\%$ et 25% pour le dopage de spin de $x = 6\%$.

Pour le 1NN, on voit que la différence d'énergie ΔE est toujours négative là où il est difficile de décomposer l'état de spin singulet formé par les paires Mn, contrairement aux résultats pour les systèmes $BaZn_2As_2$ [12, 23]. Dans le présent matériau, l'interaction AF qui maintient l'état de spin singulet du 1NN a été

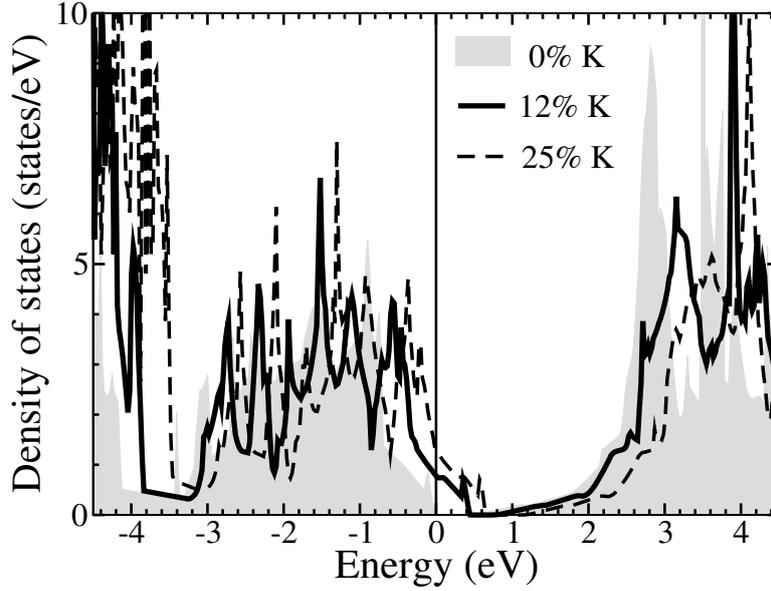


FIGURE 5.3 – Densité d'états de $Ba_{1-y}K_yFZnAs$ dopé par K , pour $y=0$, $y=25\%$, et $y=12\%$.

surmontée pour $y \geq 20\%$, cette interaction est la plus forte parmi les couplages qui ont une nature SE. Pour 2NN, l'interaction commence à devenir un ordre FM où la concentration de dopage K est égale à celle de Mn, $y \geq x$.

En effet, pour les dopages de spin $x=6.25\%$ et $x=11.11\%$, le couplage 1NN est passé à un couplage FM pour la concentration de trous $y \geq 20\%$. Alors qu'au-delà de 2NN l'interaction AF est surmontée et surtout pour les voisins les plus éloignés où l'interaction est FM pour tout trou $y \neq 0$. Ces résultats indiquent que le dopage K fait passer le système de l'état AF ou SG à l'ordre FM, ce qui signifie que le dopage des trous est responsable de la stabilisation de l'interaction FM.

Pour élucider l'origine de l'interaction FM entre les atomes de Mn, nous avons calculé la densité partielle des états de $Ba_{1-y}K_yFZn_{0.89}Mn_{0.11}As$ pour $y=11\%$, à différentes distances de paires Mn, comme illustré sur la figure 5.5.

A partir de cette figure, on voit que, pour les configurations stables, le niveau de Fermi est décalé vers des états supérieurs pour le spin up, alors qu'il y a une bande interdite apparaissant dans le spin down. Cela indique que $Ba_{1-y}K_yFZn_{0.89}Mn_{0.11}As$ devient un demi-métal.

Les résultats du DOS tracé montrent le comportement attendu du couplage

d'échange p-d avec une présence notable d'interaction de double échange (DE). Dans les cas limites, le DE représenté par un pic d'impureté magnétique au niveau de Fermi (trous localisés), tandis que les trous polarisés de la bande de valence du semi-conducteur hôte caractérisent le mécanisme de couplage d'échange p-d [20, 5, 1, 18].

Comme on le voit sur la figure 5.5, nos résultats montrent certains états entre le couplage d'échange DE et p-d. Ces états sont clairement visibles à travers le grand pic du DOS de l'état FM stable à 2NN, tandis que la netteté de ce pic chute ou s'aplatit lorsque l'on passe à de grandes distances, 4NN, ce qui est un signe de faiblesse ou de disparition de DE au profit d'échange p-d, voir les encarts de la figure 5.5.

Cependant, en raison de la proximité du système avec le métal- transition d'isolant (MIT), l'ordre FM à 1NN est peut-être trompeur.

Il est montré que les méthodes DFT peuvent introduire des conclusions erronées sur les mécanismes de couplage magnétique responsables du couplage FM à longue distance [20, 10, 3]. Du côté magnétique, on trouve dans des systèmes tels que les semi-conducteurs hôtes III-V dopés au Mn que les calculs DFT semi-locaux peuvent largement sous-estimer le couplage d'échange supérieur, en plaçant les états 3d de Mn trop élevés en énergie par rapport aux résultats de l'expérience [9]. De plus, un transfert considérable du poids spectral des états 3d de E_F vers une énergie plus faible, peut entraîner une suppression du couplage DE [20].

Cependant, la structure de bande calculée de l'un des systèmes les plus étudiés $BaZn_2As_2$, un autre composé parent pour l'isostructure DMS aux SupC à base de 122 Fe qui est très similaire au BaFZnAs réel, est en bon accord avec la spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) résultats expérimentaux [26, 25]. En particulier, aucun décalage notable n'a été observé pour les états 3d de Mn entre l'expérience et la théorie [29, 12].

5.2 Paramètre d'échange résolu en distance

Dans la section précédente, le couplage d'échange J_0 a été calculé pour des systèmes avec seulement deux atomes de Zn ($n(\text{Zn})=2$) remplacés par Mn dans : (i) $3 \times 3 \times 1$ supercellules pour la concentration $x= 11,11\%$ (2 atomes de Zn

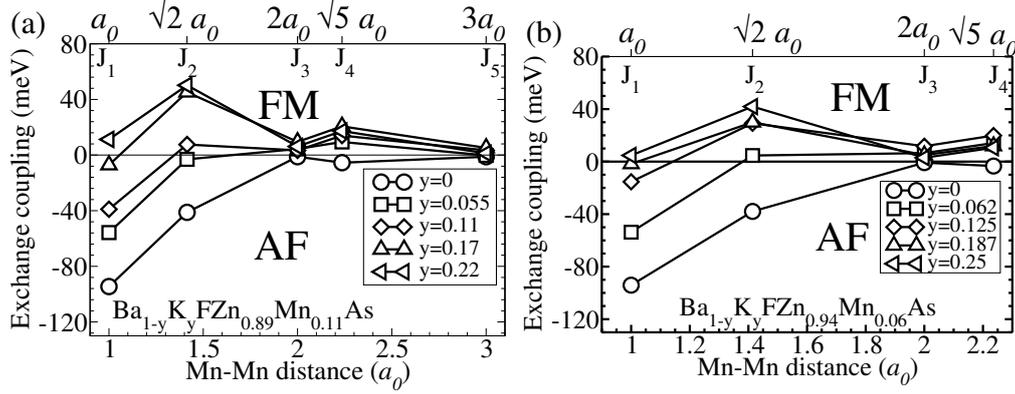


FIGURE 5.4 – Échange magnétique en fonction de la distance entre les atomes Mn dans $Ba_{1-y}K_yZn_{0.89}Mn_{0.11}As$ avec une charge variable y et un spin x co-dopant, (a) $x=11\%$, (b) $x=6\%$. La distance Mn-Mn est dans l'unité de la distance 1st NN a_0 .

remplacés par Mn à partir de 18 atomes de Zn, $x=2/18$) et (ii) $4 \times 4 \times 1$ supercellules pour la concentration $x=6,25\%$ (2 atomes de Zn remplacés par Mn à partir de 32 atomes de Zn, $x=2/32$), voir figure 5.1. Les systèmes codopants avec des atomes K pour les trous sont polarisés à des valeurs négligeables, inférieures à $\pm 0,002\mu_B$ pour tous les systèmes, où le remplacement des atomes Ba par K est choisi au hasard, donc aucun atome Mn en interaction médié par Ba/K sont attendus. De plus, dans la sous-section 5.1.1, nous avons montré que le couple d'atomes Mn peut être considéré comme deux atomes couplés isolés, distants $d_{Mn_0-Mn_i}$, dans les deux supercellules $3 \times 3 \times 1$ et $4 \times 4 \times 1$. L'atome Mn_0 est fixé à une position de substitution "0" et Mn_i placé dans différentes positions de substitution "i", voir figure 5.1. Par conséquent, $J_0(d_{Mn_0-Mn_i})$, ou simplement J_i , est défini comme :

$$J_i = \frac{E(Mn_0^\uparrow - Mn_i^\downarrow) - E(Mn_0^\uparrow \uparrow Mn_i^\uparrow)}{2} \quad (5.1)$$

où, $E(Mn_0^\uparrow - Mn_i^\downarrow)$ and $E(Mn_0^\uparrow \uparrow Mn_i^\uparrow)$ représentent E_{AF} et E_{FM} , respectivement, voir équation 4.2.

Dans la figure 5.4, le comportement de l'amortissement des oscillations de type RKKY est très clair pour la variation des paramètres d'échange avec la distance. De plus, ces résultats nous permettent d'aborder un autre point de vue ; la figure 5.8 montre la dépendance du couplage d'échange résolu en distance ou individuel $J_i(y)$

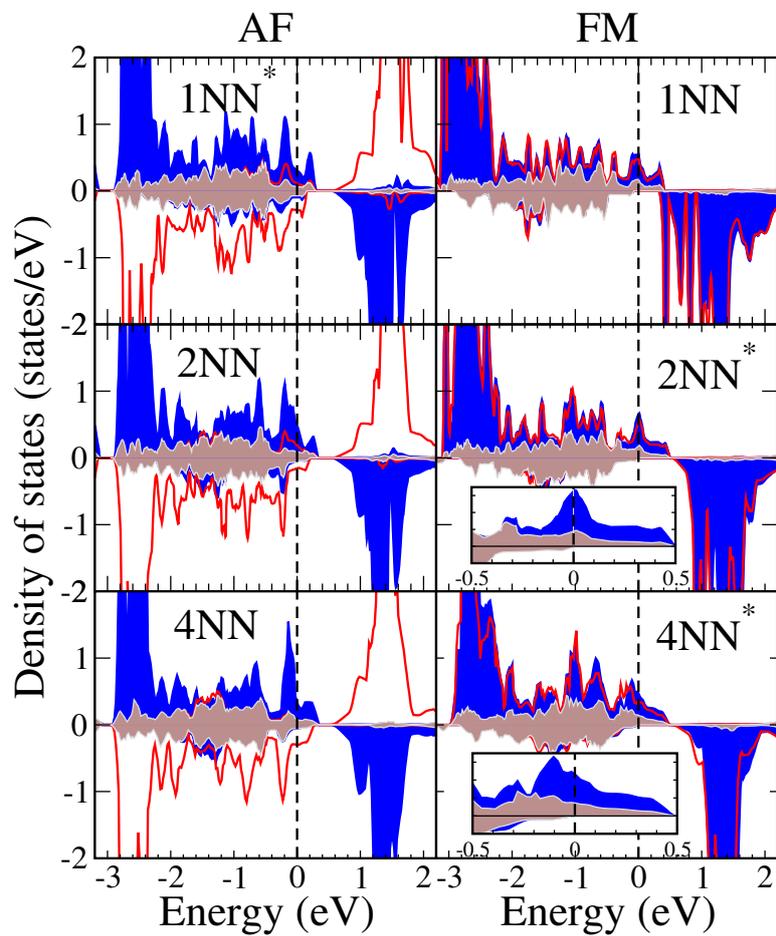


FIGURE 5.5 – Densité partielle des états des atomes Mn Mn_1 (courbe noire) et Mn_2 (courbe vide) et atomes As (courbe grise) de $Ba_{1-y}K_yFZn_{0.89}Mn_{0.11}As$ pour $y=11\%$ à 1NN, 2NN et 4NN de commande AF et FM. Les configurations magnétiques stables sont marquées en étoiles. Les encarts montrent le DOS d'un atome de Mn et d'un atome d'As au voisinage de E_F .

sur le dopage des trous. Nous remarquons deux modèles clairement distincts, l'un pour les petites distances, à savoir $J_1@1NN$ et $J_2@2NN$ ou interaction à courte portée (SRI), et l'autre pour les voisins restants à la distance au-delà du 2NN, c'est-à-dire J_3 , J_4 , ... etc., ou interaction à longue portée (LRI). alors que les interactions à courte portée sont très affectées par le dopage des électrons où elles se désintègrent très rapidement avec la concentration des trous, tandis que le couplage des interactions à longue portée n'est presque pas affecté par le dopage des trous. De plus, sans dopage par les trous, $y = 0$, l'interaction est soit très forte (et localisée) interaction AF un aux courtes distances ($J_1@1NN$ et $J_2@2NN$) soit négligeable aux grandes distances ($J_3@3NN$, $J_4@4NN$, ...). De plus, l'effet du dopage des trous n'est pas évident sur l'interaction à courte portée, alors qu'ils atteignent un maximum entre $y=6-12\%$ et $y=18-22\%$ pour un dopage de spin de $x=6\%$ et $x =11\%$, respectivement, voir figure 5.8.

L'interprétation des résultats peut devenir plus évidente si nous les discutons par rapport aux ratios y/x , voir l'axe des x supérieur dans la figure 5.8. Pour l'interaction à courte portée, à savoir J_1 et J_2 , l'interaction est AF avec une décroissance linéaire rapide avec les concentrations de trous jusqu'à ce qu'elle sature à des concentrations élevées, $y \gg x$, c'est-à-dire au-delà de $y \simeq 2x$. Ce comportement de saturation est très clair pour une faible concentration de dopage de spin $x = 6\%$. Cependant, cette saturation est plus susceptible d'être un changement de la tangente d'une autre variation linéaire, voir la section 5.3. Il est si difficile de le confirmer maintenant, et c'est à cause de la nature fluctuante de J_1 et J_2 avec un trouble substitutionnel (voir la figure 5.6). Étant donné que la relaxation structurelle est un facteur critique dans le calcul de toutes les propriétés physiques, il convient de noter que le paramètre de réseau dans le plan a diminue avec l'augmentation de la concentration de K y , tandis que le c paramètre est augmenté, voir la figure 5.7.

Comme le montrent nos résultats, il existe un petit écart par rapport à la variation linéaire des deux paramètres de réseau. Les résultats expérimentaux ont montré l'augmentation des deux paramètres avec l'augmentation des concentrations de K avec une augmentation rapide pour y inférieure à 5%, et avec un écart par rapport à la variation linéaire attendue due à des défauts comme les antisites et les interstitiels... etc., comme états par B . Chen et al. [6].

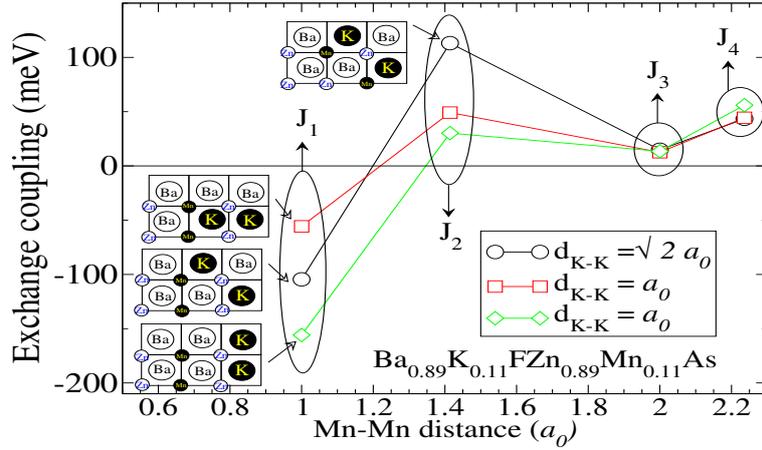


FIGURE 5.6 – Effet du désordre des trous et des centres de spin sur la constante de couplage magnétique. Alors que les positions des trous sont fixes, les distances des centres de rotation des paires d_{Mn-Mn} ont été modifiées à 1NN, 2NN, 3NN et 4NN, obtenant les paramètres d'échange J_1 , J_2 , J_3 et J_4 , respectivement. En même temps, pour chaque distance d_{Mn-Mn} , nous avons également changé les emplacements des centres des trous tout en gardant les positions des centres de spin fixes.

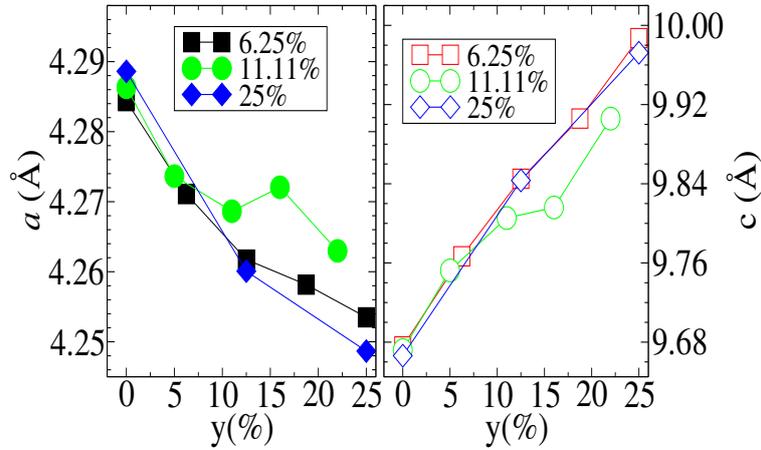


FIGURE 5.7 – Variation des paramètres de réseau "a" (panneau de gauche, symbole plein) et "c" (panneau de droite, symbole vide) avec des concentrations dopées au K pour une concentration dopée au Mn de $x=6\%$ (carré), $x=11\%$ (cercle), et $x=25\%$ (losange).

Pour l'interaction à longue portée, J_3 , J_4 ... etc., en un coup d'œil, l'interaction semble non affectée par le dopage des trous, bien que ce dopage soit très nécessaire

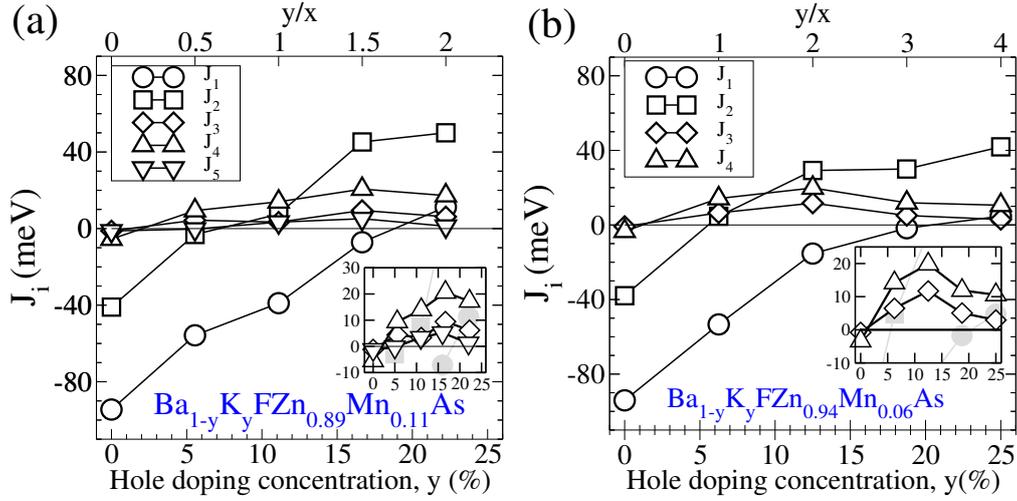


FIGURE 5.8 – Distance résolue ou paramètres d'échange individuels (J_i) en fonction des concentrations de dopage de charge ou de trou y et des concentrations de dopage de spin (a) $x=11\%$ et (b) $x=6\%$.

pour son apparence. En effet, en l'absence de trous, l'interaction est négligeable et tend vers AF ou SG. En y regardant de plus près, on remarque qu'il y a une augmentation de l'interaction jusqu'à ce qu'elle atteigne la valeur maximale aux alentours de $y/x=1,5$ à $1,6$, soit pour un dopage de spin de $x = 11\%$ et $x = 6,25\%$ le maximum de couplage longue portée est atteint pour un dopage de trou d'environ $y \simeq 16\%$ et $y \simeq 10\%$, respectivement. Les résultats expérimentaux ont été réalisés pour un dopage K fixé à $y=20\%$ avec un dopage Mn varié de $x=0.05$, 0.1 et 0.15 . Le T_C maximum de 30K a été obtenu pour un dopage Mn optimal de $x=10\%$. D'après nos estimations et avec une approximation grossière, nous allons estimer que pour $x=10\%$ il faut $y=15-16\%$ pour obtenir le maximum, alors que pour $x=15\%$ il faut $y=23\%$ pour 24% de dopage des trous pour maximiser le couplage d'interaction à plus longue portée. En combinant les résultats actuels avec les résultats expérimentaux, on peut donner une estimation du meilleur dopage de trou pour chaque valeur de dopage de spin.

Sur la base de l'Eq. (4.4), nous avons essayé d'estimer la dépendance de la température de Curie sur les concentrations de trous des deux systèmes dopés au spin, $x=6\%$ et $x=11\%$. La figure 5.9 montre un calcul naïf de la température magnétique de commande, où nous considérons : $J_0 = \sum_i J_i$. Dans cette approximation,

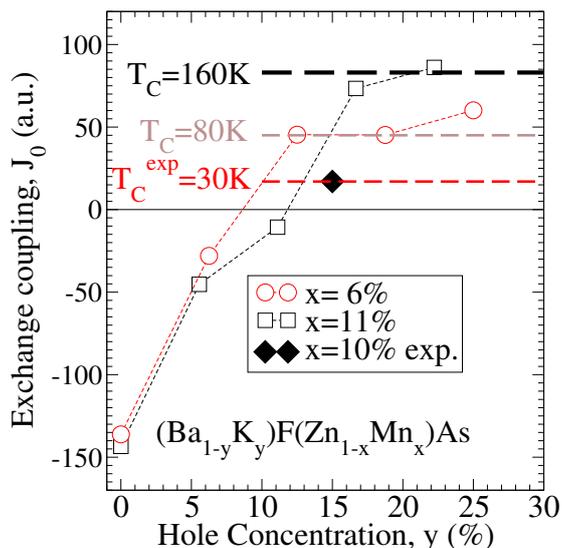


FIGURE 5.9 – Variation des paramètres d’échange avec la concentration de dopage de trou ” y ” à des concentrations de dopage de spin $x=6\%$ (cercle vide), $x=11\%$ (carré vide) et $x=10\%$ à partir du résultat expérimental de Ref.[6]. Les températures de Curie d’ordre T_C sont calculées à partir de l’équation (4.4), avec $\eta = 0,56$.

nous avons considéré que les centres de spin de la paire Mn sont isolés et qu’aucun couplage AF ne bloque les paires Mn-Mn voisines. À des concentrations élevées de trous, la température d’ordre T_C atteint un plateau. La même tendance a été obtenue pour l’expérimentation T_C de BaZn_2As_2 dopé Mn [28]. Comme observé sur cette figure, la valeur T_C est doublée avec le doublement des concentrations de dopage de spin dans la région du plateau.

5.3 Analyse du modèle

Dans la section précédente, nous avons constaté que les trous introduits conduisent le système au ferromagnétisme. De plus, comme l’interaction SE ne dépend pas de la concentration des trous, il existe une compétition entre l’interaction AF SE et d’autres types d’interactions FM. Pour trouver l’origine de l’ordre FM, de nombreux travaux expérimentaux plutôt que théoriques ont été menés au cours des deux dernières décennies [11, 7, 19, 16, 18, 4, 22]. La technique expérimentale de diffusion inélastique des neutrons a été utilisée par H. Kapa et al. [16] sur un sys-

tème Mn dopé ZnTe afin d'étudier l'effet du dopage des trous sur le paramètre d'échange NN J_1 . Dans ce travail, Nous considérons deux modèles,

- (i) Trous fortement localisés au niveau des sites accepteurs
- (ii) Trous faiblement localisés ou porteurs itinérants, modèle RKKY/Zener.

La différence entre les deux modèles est la dépendance de l'interaction à la distance entre les centres des paires Mn. Alors que pour le 1NN la dépendance est inverse de la distance dans le modèle RKKY, elle n'en dépend pas du tout pour le modèle à trous fortement localisés. Dans les deux modèles, la dépendance du couplage aux concentrations de trous "p" est linéaire, pour son dérivation voir la section 2.4.5 :

$$J(r, p) = J^{SE}(r) + J^h(r, p) \quad (5.2)$$

Dans les interactions de superéchange, deux ions magnétiques M_1 et M_2 sont connectés via les orbitales p de l'atome d'anion "A", où la force et leur nature (FM ou AF) dépendront de l'occupation orbitale des ions magnétiques et $M_1 - A - M_2$ angle [14, 17, 2, 15, 13]. Les longueurs de liaison et les angles du voisinage des atomes de Zn dans le composé BaFZnAs sont compilés dans le tableau 5.1. Deux angles de liaison Zn-As-Zn, θ_1 et θ_2 , correspondent respectivement aux paires Zn 1NN et 2NN. Lorsque deux atomes de Zn sont remplacés par des atomes de Mn, les dopants Mn à 1NN ou 2NN ont la même liaison qualitative (Mn-As) mais avec des angles de liaison Mn-As-Mn différents. On remarque que l'interaction directe Mn 3d-Mn 3d est plus pertinente en 1NN qu'en 2NN, voir figure 5.10.

De plus, comme la différence entre les distances 1NN et 2NN est très petite ($r_{2NN} = \sqrt{2}r_{1NN}$), nous supposons que l'équation approchée (5.2) pour l'interaction RKKY pour $r_{1NN}k_F \ll 1$ est toujours applicable à 2NN et cela est justifiable à partir de la figure 5.8 où le changement de 1NN et 2NN ont les mêmes modèles, en d'autres termes le même mécanisme prévaut à 1NN et 2NN, uniquement avec une force réduite, de sorte que :

$$J(r_{1NN}, p) = J^{SE}(r_{1NN}) + \frac{\zeta}{r_{1NN}}p$$

$$J(r_{2NN}, p) = J^{SE}(r_{2NN}) + \frac{\zeta}{r_{2NN}}p$$

TABLE 5.1 – Longueurs de liaison et angles du voisinage des atomes de Zn dans le composé BaFZnAs. θ_1 et θ_2 sont les angles des liaisons Zn-As-Zn pour 1NN et 2NN, respectivement. Les valeurs des angles et des longueurs de liaison proviennent du semi-conducteur parent BaFZnAs.

	Liaison Zn-As	Zn-As-Zn		Zn-Zn
	longueur	Nombre	Angle ($^\circ$)	Distance \AA
1NN	2.4	2	$\theta_1 = 71^\circ$	3.0
2NN	2.4	1	$\theta_2 = 110^\circ$	4.3

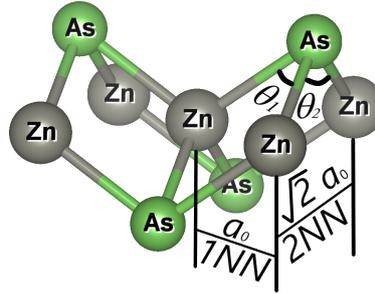


FIGURE 5.10 – Voisinage les atomes de Zn dans la structure BaFZnAs, où deux atomes de Zn seront remplacés par des atomes de Mn. Pour 1NN, les deux paires Zn remplacées par la paire Mn partageront deux atomes As (Mn-As-Mn) d'angle θ_1 et pour 2NN, un seul atome As sera partagé avec l'angle θ_2 . Pour plus d'informations, voir texte et tableau 5.1.

ou

$$\begin{aligned} J_1(p) &= J_1^{SE} + \zeta_{1NN}p \\ J_2(p) &= J_2^{SE} + \zeta_{2NN}p \end{aligned} \quad (5.3)$$

en notant que :

$$\frac{\zeta_{1NN}}{\zeta_{2NN}} = \frac{r_{2NN}}{r_{1NN}} = \sqrt{2} \quad (5.4)$$

nous pouvons prendre cette valeur comme condition géométrique de notre structure matérielle. Par cette condition, il est possible d'évaluer le mécanisme responsable du couplage en ajustant la variation de l'énergie de couplage d'échange résolue en distance J_1 et J_2 avec dopage de trou à l'interaction RKKY modélisée via l'équation (5.3).

Le tableau 5.2 montre les valeurs ajustées de J_1 et J_2 à l'équation suivante :

TABLE 5.2 – Paramètres d’ajustement, toute la range, de la dépendance du dopage des trous des paramètres d’échange via Eq. (5.5) pour b_j^i ($j = 0, 1$) et Eq. (5.6) pour a_j^i ($j = 0, 1, 2$) et i prend les valeurs $1NN$ et $2NN$.

Fitting parameters		Concentrations de dopage de spin x					
		6%			11%		
		$i = 1NN$	$i = 2NN$	ζ_{1NN}/ζ_{2NN}	$1NN$	$2NN$	ζ_{1NN}/ζ_{2NN}
b_j^i	b_0	-81.05	-23.44		-89.04	-34.32	
	b_1	24.92	18.50	1.34	52.02	46.07	1.129
a_j^i	a_0	-95.41	-38.30		-94.18	-40.92	
	a_1	48.09	52.52		25.72	33.00	
	a_2	2.16	-6.35	-	34.81	24.00	1.45

$$J_i = b_0^i + b_1^i y \quad (5.5)$$

qui décrivent la dépendance de l’interaction RKKY sur la concentration de trous, avec $i = 1NN$ ou $i = 2NN$, donc $b_1^{1NN} \equiv \zeta_{1NN} = \zeta/r_{1NN}$ et $b_1^{2NN} \equiv \zeta_{2NN} = \zeta/r_{2NN}$, et y est les concentrations de trous. La condition dans l’équation (5.4) est vérifiée via le calcul de $b_1^{1NN}/b_1^{2NN} = \zeta_{1NN}/\zeta_{2NN}$ à partir des valeurs ajustées dans tableau 5.2.

Dans les calculs DFT, qui est une approximation de champ moyen, toutes les interactions sont prises en compte simultanément de manière concurrente.

Comme la variation de J a été calculée à partir de cette approximation du champ moyen, et de notre discussion de DOS ci-dessus, nous avons mis à part la contribution possible de la signature unique \sqrt{y} de l’interaction DE dans MFA à un terme distinct comme [21, 20, 1] :

$$J_i = a_0^i + a_1^i \sqrt{y} + a_2^i y \quad (5.6)$$

il est évident que a_0^i (et b_0^i) représente J^{SE} , car le terme ne dépend pas des concentrations de trous, où $a_2^{1NN} \equiv \zeta/r_{1NN}$ et $a_2^{2NN} \equiv \zeta/r_{2NN}$. Ainsi, le terme a_1^i représente la contribution des interactions DE.

Pour une concentration de dopant de spin élevé, $x=11\%$, les résultats ajustés sont modifiés lorsque nous ajoutons la contribution DE en tant que terme séparé

au couplage linéaire, et nous obtenons un bon accord global des courbes d'ajustement dans toute la plage du trou concentrations, voir la figure 5.14. Cependant, comme on le voit bien sur la figure 5.8(b) et le tableau 5.2, les données utilisées pour ajuster les paramètres d'échange de $x=6\%$ à de petites concentrations de trous, $y \leq 2x$, sont très pauvres (car la contribution effective au changement de la fonction \sqrt{y} se situe aux valeurs inférieures de y), outre la nature très fluctuante de l'interaction à courte portée dans concernant les centres des trous et des impuretés de spin [8], voir la figure 5.6. Ainsi, le modèle échoue, pour une faible concentration " x " du co-dopant de spin, lorsque DE et RKKY (considérés comme double contribution) sont supposés appliqués séparément via l'équation (5.6). De plus, la dépendance du couplage à la concentration de trous pour une faible concentration de codopants de spin, $x = 6\%$, s'écarte de l'ajustement linéaire pour toute la gamme des concentrations de trous. Par conséquent, ni l'ajustement linéaire ni l'ajustement à double contribution ne conviennent à une faible concentration de dopage de spin, $x=6\%$.

D'un côté, le succès de l'interprétation de la variation de J_i , dans la section 5.2, par rapport au rapport y/x est très encourageant. De l'autre côté, comme le montre la figure 5.8(b) avec l'échelle supérieure, voir également la figure 5.13 (panneau supérieur), la variation de J_1 et J_2 avec y/x ratio de $x=6\%$ peut être vu comme deux variations linéaires : (i) la première dans la plage de $y/x \leq 2$ et (ii) la seconde au-delà de $y/x \approx 2$. Ainsi, nous considérerons, cette fois, deux plages distinctes de la variation de J_1 et J_2 avec la concentration de trous " y " pour les deux concentrations de dopage de spin ($x=6\%$ et $x=11\%$). Par conséquent, nous adaptons les valeurs de J_1 et J_2 , encore une fois, dans les plages $y \leq 2x$ et $y \geq 2x$, avec des pentes différentes, via l'équation linéaire (5.5), voir figure 5.11. Les résultats sont résumés dans le tableau 5.3, et la condition dans l'équation (5.4) est également vérifiée via le calcul de $b_{1NN}/b_{2NN} = \zeta_{1NN}/\zeta_{2NN}$ à partir des valeurs ajustées dans le même tableau 5.3. La figure 5.11 montre que le modèle linéaire pour des plages distinctes de concentration de trous correspond bien aux données.

Les résultats de $y \leq 2x$ plage finie d'ajustement des trous, pour les concentrations de dopage de spin considérées ($x=6\%$ et $y=11\%$), sont très cohérents mais ne reflètent pas le changement attendu du couplage RKKY à distances entre dopants magnétiques ($1/r$). Les résultats de la condition géométrique proposée dans

TABLE 5.3 – Paramètres d’ajustement, à deux plages finies $y \leq 2x$ et $y \geq 2x$ (avec $x=6\%$ et 11%), de la dépendance du dopage des trous des paramètres d’échange via Eq. (5.5) pour b_j^i ($j = 0, 1$), et i prend les valeurs $1NN$ et $2NN$.

Spin Conc.	Fitting parameters	Hole range fitting					
		$y \leq 2x$			$y \geq 2x$		
		$i = 1NN$	$i = 2NN$	ζ_{1NN}/ζ_{2NN}	$1NN$	$2NN$	ζ_{1NN}/ζ_{2NN}
$x=6\%$	b_0	-93.63	-34.93		-34.23	14.66	
	b_1	6.30	5.37	1.17	1.60	1.015	1.57
$x=12\%$	b_0	-89.04	-34.32				
	b_1	52.02	46.07	1.13			

le modèle via l’équation (5.4) dans l’intervalle $y/x \leq 2$, déviés de la valeur idéale ($\zeta_{1NN}/\zeta_{2NN} = \sqrt{2}$), où les pentes ne dépendent pas de la distance entre les centres de dopants magnétiques ($\zeta_{1NN}/\zeta_{2NN} \approx 1, 1$). Ce comportement reflète le modèle de trous plus localisés [16]. Tandis que pour $y \geq 2x$, à fort dopage des trous, la condition géométrique proposée du modèle de couplage de type RKKY est vérifiée, manifestée dans le rapport $\zeta_{1NN}/\zeta_{2NN} = R_{2NN}/R_{1NN} \approx 1, 57$.

Le changement de pente au rapport de dopage critique, $y/x \approx 2$, peut être considéré comme un changement de phase du système, par exemple, des régimes de couplage métallique à isolant ou fort à faible. Il faut noter que cette valeur critique est très proche de cette valeur $y \approx 1.6x$ où le couplage longue portée atteint son maximum (voir fin de section 5.2). Par conséquent, la dépendance de la pente sur les paramètres du système nécessite une analyse plus approfondie, par exemple, l’effet de la masse effective des porteurs ou la densité des états à E_F , $DOS(E_F)$. Cependant, le modèle est bien applicable pour une valeur élevée de trous ou plus rigoureusement une concentration y dopée au K.

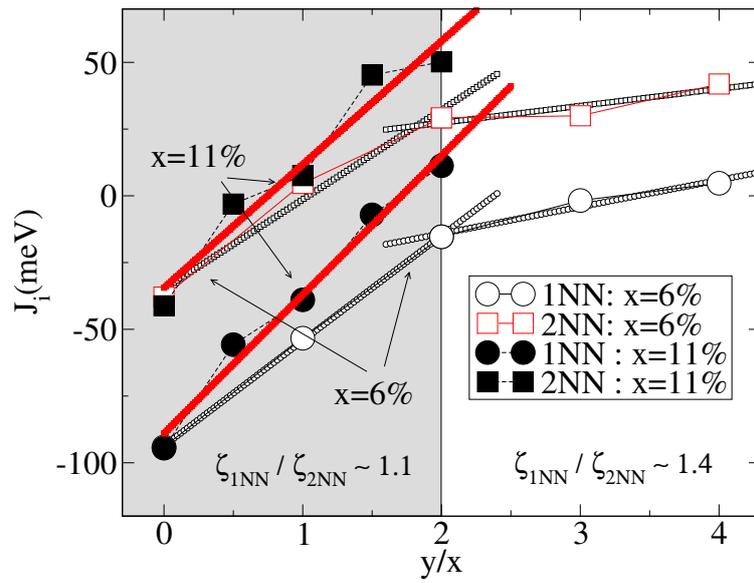


FIGURE 5.11 – Courbes d’ajustement de la dépendance des paramètres J_1 (cercles) et J_2 (carrés) sur la concentration de trous via l’équation linéaire (5.5) du modèle RKKY, pour le dopage de spin $x=11\%$ (symboles pleins) et 6% (symboles vides). Les deux plages distinctes de y/x utilisées pour l’ajustement, la zone grise ombrée indique la plage $y \leq 2x$ de la concentration de trous tandis que la plage restante est pour la concentration de trous y au-delà de $2x$.

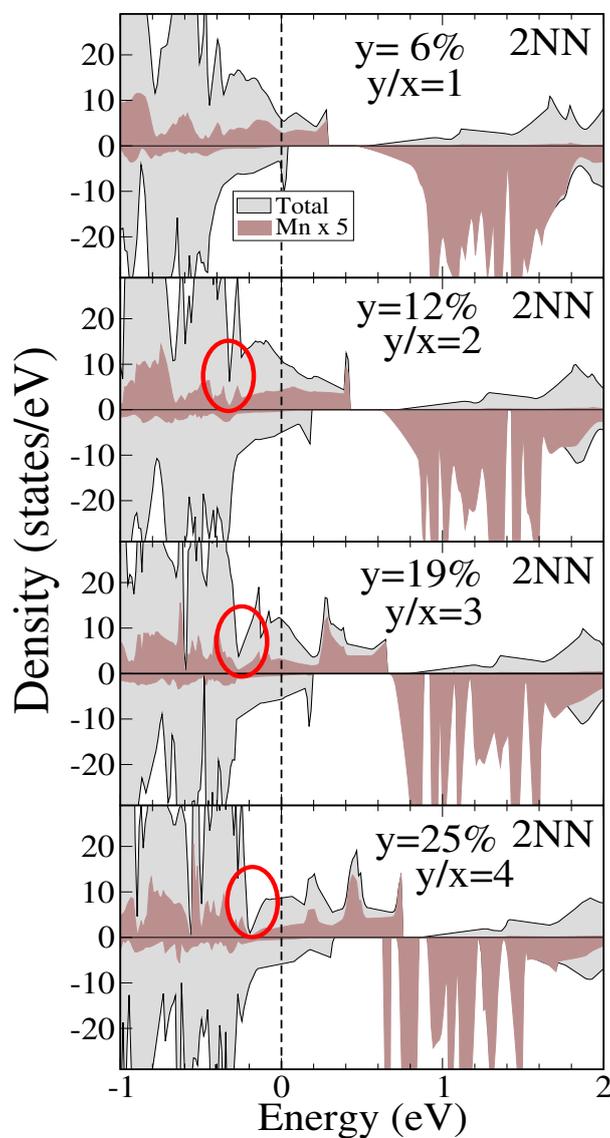


FIGURE 5.12 – Densité totale (courbe remplie de gris) et densité partielle des atomes de Mn (courbe remplie de noir) de $Ba_{1y}K_yFZn_{0.94}Mn_{0.06}As$ pour la concentration de dopage de spin $x=6.25\%$ et les concentrations de dopage de trou : $y=6.25\%$ ($y/x=1$), 12.50% ($y/x=2$), 19.75% ($y/x=3$), et 25% ($y/x=4$) à 4NN, uniquement pour l'ordre FM stable. L'éclipse dénote l'ouverture de l'entrefers, l'apparition de la bande d'impuretés.

5.4 Perspectives sur la dépendance des paramètres d'échange résolus en distance sur le rapport trou/spin (y/x)

Pour plus de clarté, nous traçons, dans la figure 5.13, uniquement les paramètres d'échange J_1 et J_2 , où la figure montre la variation de J_1 et J_2 en fonction du rapport de trou au spin, x/y . Dans la même figure, en bas, nous traçons la différence entre les paramètres d'échange du 1NN et du 2NN et du 3NN et du 4NN. La remarque principale est que le $\Delta J_{34} = J_4 - J_3$ est saturé à environ $x = y$ avec un plateau. Ce plateau dépend des concentrations de dopage de spin. Plus les concentrations de dopage de spin sont grandes, plus les valeurs de plateau sont grandes. Tandis que $\Delta J_{12} = J_2 - J_1$ ont un caractère fluctuant avec une augmentation globale par rapport aux concentrations de trous. En effet, les valeurs de J_1 et J_2 sont très dépendantes du désordre des centres de dopage de spin et de charge [27], comme le montre la figure 5.6. Dans cette figure, J_1 et J_2 fluctuent à peine en raison de leur forte dépendance au désordre et à l'anisotropie. Alors que l'interaction à longue portée, J_3 et J_4 sont moins sensibles ou sans dépendance au trouble.

Ces résultats sont cohérents, dans une certaine mesure, avec l'analyse de Surmach et al. [24] de la dépendance au dopage des trous des paramètres de couplage d'échange du paire de spin de l'état fondamental singulet du proches voisins Mn-Mn dans le système $(BaK)(ZnMn)_2As_2$ en combinant l'effet des interactions de superéchange et de double échange, où le modèle prédit une différence fixe entre les états magnétiques excités successifs.

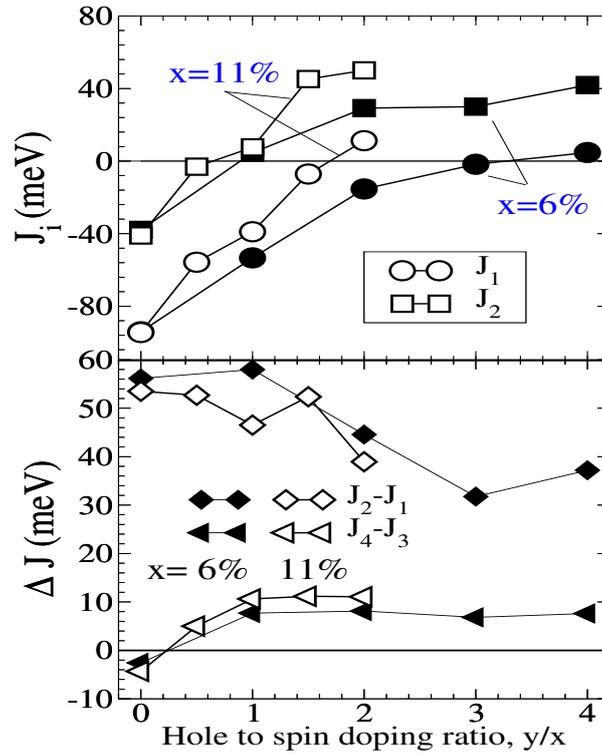


FIGURE 5.13 – Seules les interactions à courte portée (J_1 et J_2) sont représentées sur la même figure en redimensionnant leur variation au rapport des concentrations de trou et de spin (y/x) pour $x=6\%$ et $x=11\%$ (panneau du haut). En bas, la variation de la différence $\Delta J_{12} = J_2 - J_1$ entre le couplage 1NN J_1 et 2NN J_2 (cercle) et $\Delta J_{34} = J_4 - J_3$ entre le Couplage 4NN J_4 et 3NN J_3 (carré) avec concentration dopée K "y" pour les deux concentrations dopées Mn "x" de $x=6\%$ symbole plein et $x=11\%$ symbole vide.

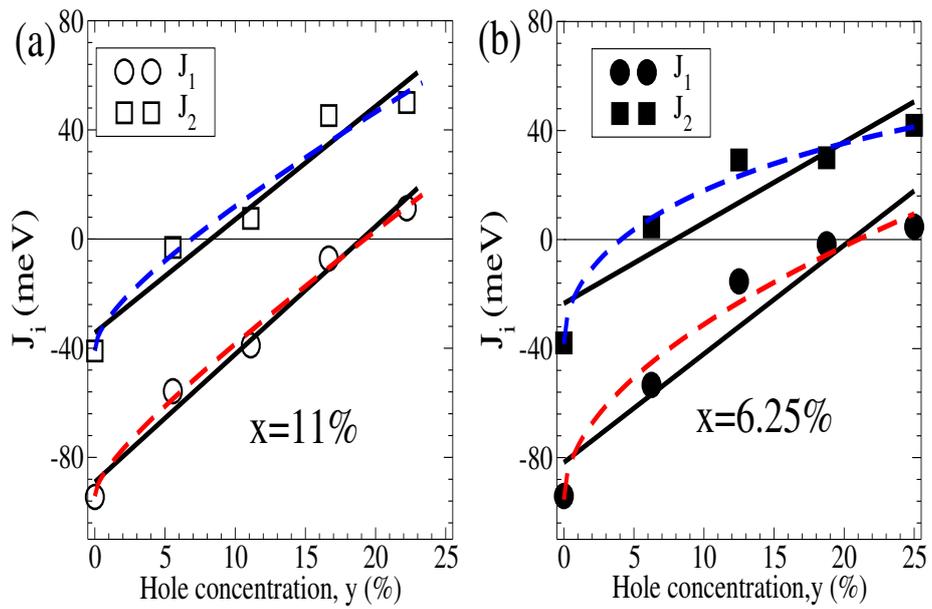


FIGURE 5.14 – Courbes d’ajustement de la dépendance des paramètres J_1 et J_2 à la concentration des trous via l’équation (10) (lignes pleines) et l’équation (11) (lignes pointillées) du modèle RKKY, pour le dopage de spin (a) $x=11\%$ et (b) 6% .

Bibliographie

- [1] H. Akai. Ferromagnetism and its stability in the diluted magnetic semiconductor (in, mn)as. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :3002–3005, Oct 1998.
- [2] P. W. Anderson. Antiferromagnetism. theory of superexchange interaction. *Phys. Rev.*, 79 :350–356, Jul 1950.
- [3] A. N. Andriotis and M. Menon. Codoping induced enhanced ferromagnetism in diluted magnetic semiconductors. *Journal of Physics : Condensed Matter*, jun 2021.
- [4] L. D. Anh, P. N. Hai, and M. Tanaka. Observation of spontaneous spin-splitting in the band structure of an n-type zinc-blende ferromagnetic semiconductor. *Nature Communications*, 7(1) :13810, Dec 2016.
- [5] B. Belhadji, L. Bergqvist, R. Zeller, P. H. Dederichs, K. Sato, and H. Katayama-Yoshida. Trends of exchange interactions in dilute magnetic semiconductors. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(43) :436227, oct 2007.
- [6] B. Chen, Z. Deng, W. Li, M. Gao, Q. Liu, C. Z. Gu, F. X. Hu, B. G. Shen, B. Frandsen, S. Cheung, L. Lian, Y. J. Uemura, C. Ding, S. Guo, F. Ning, T. J. S. Munsie, M. N. Wilson, Y. Cai, G. Luke, Z. Guguchia, S. Yonezawa, Z. Li, and C. Jin. New fluoride-arsenide diluted magnetic semiconductor (ba,k)f(zn,mn)as with independent spin and charge doping. *Scientific Reports*, 6(1) :36578, Nov 2016.
- [7] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald. Donor impurity band

- exchange in dilute ferromagnetic oxides. *Nature Materials*, 4(2) :173–179, Feb 2005.
- [8] A. J. R. da Silva, A. Fazzio, R. R. dos Santos, and L. E. Oliveira. Disorder and the effective Mn – Mn exchange interaction in $\text{ga}_{1-x}\text{mn}_x\text{As}$ diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, 72 :125208, Sep 2005.
- [9] I. Di Marco, P. Thunström, M. I. Katsnelson, J. Sadowski, K. Karlsson, S. Lebègue, J. Kanski, and O. Eriksson. Electron correlations in $\text{mnxga}_{1-x}\text{as}$ as seen by resonant electron spectroscopy and dynamical mean field theory. *Nature Communications*, 4(1) :2645, Oct 2013.
- [10] T. Dietl and H. Ohno. Dilute ferromagnetic semiconductors : Physics and spintronic structures. *Rev. Mod. Phys.*, 86 :187–251, Mar 2014.
- [11] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 287(5455) :1019–1022, 2000.
- [12] J. K. Glasbrenner, I. Žutić, and I. I. Mazin. Theory of mn-doped ii-ii-v semiconductors. *Phys. Rev. B*, 90 :140403, Oct 2014.
- [13] J. Goodenough. *Magnetism and the Chemical Bond*. Inorganic Chemistry Section / Interscience monographs on chemistry. Interscience Publishers, 1963.
- [14] V. Halpern. A generalized mechanism for superexchange. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 291(1424) :113–128, 1966.
- [15] J. Kanamori. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 10(2) :87–98, 1959.
- [16] H. Kepa, V. K. Le, C. M. Brown, M. Sawicki, J. K. Furdyna, T. M. Giebultowicz, and T. Dietl. Probing hole-induced ferromagnetic exchange in magnetic semiconductors by inelastic neutron scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :087205, Aug 2003.

- [17] H. Kramers. L'interaction entre les atomes magnétogènes dans un cristal paramagnétique. *Physica*, 1(1) :182–192, 1934.
- [18] S. Ohya, K. Takata, and M. Tanaka. Nearly non-magnetic valence band of the ferromagnetic semiconductor gamnas. *Nature Physics*, 7(4) :342–347, Apr 2011.
- [19] A. Richardella, P. Roushan, S. Mack, B. Zhou, D. A. Huse, D. D. Awschalom, and A. Yazdani. Visualizing critical correlations near the metal-insulator transition in $\text{Ga}_1\text{Mn}_x\text{As}$. *Science*, 327(5966) :665–669, 2010.
- [20] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, P. H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V. A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki, and R. Zeller. First-principles theory of dilute magnetic semiconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 82 :1633–1690, May 2010.
- [21] K. Sato, P. H. Dederichs, H. Katayama-Yoshida, and J. Kudrnovský. Exchange interactions in diluted magnetic semiconductors. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(48) :S5491–S5497, nov 2004.
- [22] M. Sawicki, D. Chiba, A. Korbecka, Y. Nishitani, J. A. Majewski, F. Matsukura, T. Dietl, and H. Ohno. Experimental probing of the interplay between ferromagnetism and localization in $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$. *Nature Physics*, 6(1) :22–25, Jan 2010.
- [23] M. A. Surmach, B. J. Chen, Z. Deng, C. Q. Jin, J. K. Glasbrenner, I. I. Mazin, A. Ivanov, and D. S. Inosov. Weak doping dependence of the antiferromagnetic coupling between nearest-neighbor Mn^{2+} spins in $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 97 :104418, Mar 2018.
- [24] M. A. Surmach, B. J. Chen, Z. Deng, C. Q. Jin, J. K. Glasbrenner, I. I. Mazin, A. Ivanov, and D. S. Inosov. Weak doping dependence of the antiferromagnetic coupling between nearest-neighbor Mn^{2+} spins in $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 97 :104418, Mar 2018.
- [25] H. Suzuki, G. Q. Zhao, K. Zhao, B. J. Chen, M. Horio, K. Koshiishi, J. Xu, M. Kobayashi, M. Minohara, E. Sakai, K. Horiba, H. Kumigashira, B. Gu,

- S. Maekawa, Y. J. Uemura, C. Q. Jin, and A. Fujimori. Fermi surfaces and $p-d$ hybridization in the diluted magnetic semiconductor $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$ studied by soft x-ray angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 92 :235120, Dec 2015.
- [26] H. Suzuki, K. Zhao, G. Shibata, Y. Takahashi, S. Sakamoto, K. Yoshimatsu, B. J. Chen, H. Kumigashira, F.-H. Chang, H.-J. Lin, D. J. Huang, C. T. Chen, B. Gu, S. Maekawa, Y. J. Uemura, C. Q. Jin, and A. Fujimori. Photoemission and x-ray absorption studies of the isostructural to Fe-based superconductors diluted magnetic semiconductor $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 91 :140401, Apr 2015.
- [27] S.-R. E. Yang and A. H. MacDonald. Disorder and ferromagnetism in diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, 67 :155202, Apr 2003.
- [28] K. Zhao, Z. Deng, X. C. Wang, W. Han, J. L. Zhu, X. Li, Q. Q. Liu, R. C. Yu, T. Goko, B. Frandsen, L. Liu, F. Ning, Y. J. Uemura, H. Dabkowska, G. M. Luke, H. Luetkens, E. Morenzoni, S. R. Dunsiger, A. Senyshyn, P. Böni, and C. Q. Jin. New diluted ferromagnetic semiconductor with Curie temperature up to 180 K and isostructural to the ‘122’ iron-based superconductors. *Nature Communications*, 4(1) :1442, Feb 2013.
- [29] F. Zhu, W. X. Jiang, P. Li, Z. Q. Yang, H. Y. Man, Y. Y. Li, C. Liu, D. Guan, J.-F. Jia, F. L. Ning, W. Luo, and D. Qian. Electronic structure of $\text{Ba}(\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})_2\text{As}_2$. *Applied Physics Letters*, 111(6) :062106, 2017.

Conclusion generale

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude ab-initio pour les composés BaKFZnMnAs où les ordres de substitution co-dopés K et Mn sont pour le dopage trou et spin, respectivement, en utilisant les fonctionnelles d'échange-corrélation les plus importantes sur les composés parents des deux limites. cas, du composé magnétique BaFMnAs et du semi-conducteur BaFZnAs. Nous avons évalué la dépendance du paramètre de couplage d'échange J_0 sur la distance de paire Mn d_{MnMn} pour des concentrations de spin de $x=6\%$, 11% et 25% . Sans dopage des trous, l'interaction a un amortissement exponentiel avec l'augmentation de la distance d_{MnMn} . De plus, l'interaction a presque diminué de moitié en passant de $1NN$ à $2NN$, conservant sa nature. Cette interaction courte et localisée caractérise l'interaction des superéchanges AF ou l'ordre du verre de spin. Cependant, au-delà du deuxième voisin, l'interaction est négligeable.

Nous avons dopé le composé parent BaFZnAs avec à la fois la charge, via (Ba^{2+} , K^{1+}) et le spin, via isovalent (Zn^{2+} , Mn^{2+}), co-dopage de substitution. Où, nous avons trouvé que le système $Ba_{1-y}K_yFZnAs$, dopé par des trous et sans élément dopant magnétique, reste non magnétique. Les résultats du DOS tracé montrent le comportement attendu du couplage d'échange p-d à grandes distances, avec une bonne présence du double échange à petites distances. Ces résultats sont très cohérents avec les résultats expérimentaux.

A travers la dépendance du couplage d'échange résolu en distance $J_i(y)$ au dopage des trous, nous remarquons deux schémas bien distincts (i) un pour les petites distances, à savoir $J_1@1NN$ et $J_2@2NN$ ou à courte portée (SRI), et (ii) l'autre pour les voisins restants à la distance au-delà du $2NN$, c'est-à-dire J_3 , J_4 , ... etc, ou l'interaction à longue portée (LRI). Alors que l'interaction à courte portée est très affectée par le dopage par les trous avec un changement presque linéaire,

contrairement à l'interaction à longue portée qui n'est pas affectée par le dopage par les trous, bien que ce dopage par les trous soit très nécessaire à son apparition. De plus, nous avons constaté qu'il montre un pic à $y=16\%$ pour $x=11\%$ et $y=10\%$ pour $x=6\%$, ce qui signifie que les deux ensembles de concentrations de spin ont culminé au même rapport, à environ $y/x = 1.5$. Par conséquent, il est plus probable que la variation du degré de l'interaction magnétique d'échange dépende du rapport de la charge aux concentrations de dopage de spin, y/x . En appliquant l'idée actuelle à la découverte expérimentale, on peut donner une estimation du meilleur dopage de trou pour chaque valeur de dopage de spin. Selon nos estimations et avec une approximation grossière, nous avons trouvé que lorsque $x=10\%$, il faut $y=15-16\%$ pour obtenir l'interaction FM maximale, tandis que pour $x=15\%$ il faut $y=23$. Sur la base d'un calcul de champ moyen naïf, la température d'ordre FM (T_C) atteint un plateau à forte concentration de trous, au-delà de $y/x = 2$. La valeur T_C est doublée en doublant la concentration de dopage de spin dans la région du plateau.

Enfin, la variation de l'énergie de couplage d'échange résolue en distance J_1 et J_2 , termes SRI, avec le dopage des porteurs a été analysée en termes d'un modèle d'interaction RKKY comme condition géométrique de notre structure matérielle. Par cette condition, on peut évaluer le mécanisme responsable du couplage. Cette évaluation nous a permis de considérer que l'interaction RKKY est le mécanisme responsable du couplage magnétique dans les semi-conducteurs magnétiques $(Ba_{1-y}K_y)F(Zn_{1-x}Mn_x)As$, au-delà de la valeur du rapport de codopage charge/spin $y/x \approx 2$. Nous espérons que ce travail aidera à clarifier les mécanismes responsables du ferromagnétisme dans les semi-conducteurs, en particulier dans ce nouveau type de matériaux vDW, en tant que matériaux pionniers qui prouvent chaque jour leurs mérites dans diverses applications technologiques.