

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



Faculté des Mathématique, d'Informatique et des Sciences de la Matière
Département : Sciences de la Matière
Spécialité : **Physique**

M É M O I R E

Pour obtenir le diplôme de

Master

Option : **Physique de la matière condensée**

Présenté et soutenu par

Salah Norelhouda

Le Magnétisme dans les semi-conducteurs magnétiques dilués à base de Carbure de Silicium SiC : Etude ab-initio

Dirigé par :

Dr. Bourouis Chahrazed

Présenté et soutenu devant la commission d'examen

Septembre 2020

*“Je ne suis rien, je sais! mais je
compose mon rien avec un petit
morceau de tout.”*

Victor HUGO

Remerciements

Ce manuscrit arrive enfin dans sa version définitive. Il ne me reste qu'une dernière chose, et non des moindres : remercier en tout premier lieu Mme, *Bourouis Chahrazed* pour avoir encadré efficacement ce mémoire. Tout au long de cette période et malgré la difficulté des circonstances que nous avons vécues (le Covid 19, le confinement..), elle a su orienter mes recherches aux bons moments et me prodiguer ses conseils avisés qui ont permis d'aboutir à la production de ce travail. Pour ses idées constructives sur la physique des matériaux et la simulation numérique. Pour tout cela, sa disponibilité, sa gentillesse et sa confiance, je la remercie vivement.

Je remercie les membres de jury d'avoir accepté de présider et d'examiner ce modeste travail.

A mes parents exceptionnels, pour leur amour et leur soutien (vous étiez ma promesse d'idéal..). A mes sœurs et mes frères.

“Salah-NorElhouda

Résumé

Dans ce manuscrit, nous présentons les résultats obtenus des études faites avec la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les approximations LDA, PBE-GGA et WC-GGA ont été utilisées dans le calcul des propriétés structurales du composé binaire SiC, tandis que les approximations LDA, PBE-GGA et mBJ-LDA ont été utilisées dans le calcul des propriétés électroniques de ce dernier. Les résultats obtenus ont montré que les valeurs des paramètres de réseaux fournies par l'approximation GGA peuvent être les plus proches aux valeurs expérimentales, pour cette raison, nous les avons utilisées dans l'étude des propriétés structurales des semi conducteurs magnétiques dilués (DMS) $\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$ avec $\text{MT}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ et Fe . Pour les propriétés électroniques et magnétiques de ses derniers nous avons utilisé le potentiel d'échange modifié de Becke-Johnson combiné avec l'approximation du gradient généralisé (mBJGGA). Les résultats de l'étude structurale de nos matériaux ont montré que ces derniers sont plus stables dans la phase ferromagnétique que dans la phase non magnétique et leurs moments magnétiques totaux sont des entiers. A l'exception du composé ternaire $\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$ qui a montré une stabilité dans l'état non magnétique, tous les autres matériaux sont des demi-métaux.

Mots-clés

Semiconducteurs magnétiques dilués (DMS), ferromagnétisme, demi-métallicité, FP-LAPW+lo, DFT.

Abstract

In this manuscript, we present the results obtained from studies done with the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method in the framework of the density functional theory (DFT). LDA, PBE-GGA and WC-GGA approximations are used in the calculation of the structural properties of the binary composite SiC. while the LDA, PBE-GGA and mBJ-LDA approximations has been used in the calculation of electronic properties. The results obtained showed that the values of the lattice parameters provided by the GGA approximation can be the closest to the experimental values, for this reason we have used them in the study of structural properties of diluted semiconductors $\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$ with $\text{MT}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ and Fe . For the electronic and magnetic properties of the letter we used the modified Becke-Johnson exchange potential combined with the general gradient approximation (mBJGGA). The results of the structural study in different materials showed that the latter are more stable in the ferromagnetic phase than in the non-magnetic phase and their total magnetic moments are integers. With the exception of the ternary $\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$ which showed stability in the non-magnetic state, all other materials are half-metals.

Keywords

Diluted magnetic semiconductors (DMS), ferromagnetism, demi-metallicity, FP-LAPW + lo, DFT.

ملخص

في هذه المخطوطة ، نقدم النتائج التي تم الحصول عليها من الدراسات التي أجريت بإستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FPLAPW في إطار نظرية الكثافة الدالة (DFT). التقريبات GGA-PBE ، LDA و WC-GGA أستعملت لحساب الخواص البنيوية للمركب الثنائي SiC في حين تم إستخدام التقريبات GGA ، LDA و mBJ- LDA في حساب الخواص الإلكترونية لهذا الأخير. أظهرت النتائج أن قيم ثابت الشبكة التي يوفرها تقريب GGA يمكن أن تكون هي الأقرب إلى القيم التجريبية ، و لهذا السبب إستخدمناها في دراسة الخصائص البنيوية لأشباه النواقل المغناطيسية المخففة (DMS) لهذه المركبات باستخدام $Si_{0.75}MT_{0.25}C$ مع $MT = V, Cr, Mn \text{ et } Fe$ ، تم الحصول على الخصائص الإلكترونية و المغناطيسية لهذه المركبات باستخدام mBJ-GGA . أظهرت نتائج الدراسة البنيوية لمختلف المواد أن هذه الأخيرة أكثر إستقرارا في الطور الفيرومغناطيسي من في الطور غير المغناطيسي و عزومها المغناطيسية الكلية هي أعداد صحيحة باستثناء المركب الثلاثي $Si_{0.75}Fe_{0.25}C$. جميع المواد الأخرى هي نصف معدنية.

الكلمات المفتاحية

أشباه النواقل المغناطيسية المخففة ((DMS، الفيرومغناطيسية، النصف معدنية، FPLA، DFT ، PW .

Table des matières

I	Introduction Générale	I
II	Etat de l'art	1
1	Etat de l'art	2
1.1	Magnétisme et matériaux magnétiques	2
1.1.1	Historique	2
1.1.2	Notions de magnétisme	4
1.1.3	Classes des matériaux magnétiques	5
1.1.4	Applications du magnétisme	10
1.2	L'électronique de spin et leurs applications	11
1.2.1	Introduction à la Spintronique	11
1.2.2	L'électronique de spin et leurs applications	11
1.2.3	Principaux Phénomènes et Dispositifs de la spintronique	12
1.2.3.1	Débuts de la spintronique : Magnéto-résistance Géante (GMR)	13
1.2.3.2	Magnéto-résistance Tunnel (TMR)	14
1.2.3.3	Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM)	15
1.2.4	La spintronique dans les semi-conducteurs comme successeur possible	16
1.2.5	Les semi-conducteurs ferromagnétiques	18
1.2.6	Semi-conducteurs magnétiques dilués DMS	18
1.2.7	Les semi-conducteurs magnétiques dilués à base de SiC	19
1.3	Généralités sur le carbure de silicium (SiC)	20
1.3.1	État de connaissances du SiC	20
1.3.2	Aspects structuraux	21
1.3.3	Propriétés électroniques du SiC	24
1.3.4	Propriétés physiques	25
1.3.5	Comparaison du SiC avec d'autres semiconducteurs	26
1.4	Conclusion	28
	BIBLIOGRAPHIE du premier chapitre	29
III	Outils Théoriques	31
2	Théorie de la fonctionnelle de la densité et Méthodes ab initio	32
2.1	Equation de Schrödinger indépendante du temps	32
2.2	Approximation de Born-Oppenheimer	34
2.3	Approximations de Hartree	34
2.4	Approximations de Hartree-Fock :	36

2.5	Théorie de la fonctionnelle de la densité	37
2.5.1	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	37
2.5.2	Les équations de Kohn-Sham	38
2.5.3	La fonctionnelle d'échange-corrélation	39
2.5.3.1	L'approximation de la densité locale (LDA)	40
2.5.3.2	L'approximation du gradient généralisé (GGA)	41
2.5.3.3	Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient gé- néralisé (GGA) avec polarisation du spin	41
2.5.3.4	L'Approche mBJ	42
2.6	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :	42
2.6.1	Méthode des ondes planes augmentées (APW) :	43
2.7	Principe de la méthode FP-LAPW :	44
2.7.1	La Méthode LAPW+LO (Singh en 1991) :	45
2.7.2	La méthode L/APW+lo :	45
2.8	Le Code Wien2k :	45
2.8.1	L'initiation	46
2.8.2	Cycle auto-cohérent	46
2.8.3	Détermination des propriétés :	47
	BIBLIOGRAPHIE du deuxième chapitre	48

IV Résultats et Interprétations

Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des com- posés SiC et Si_{0.75}MT_{0.25}C (MT=V, Cr, Mn et Fe) 50

3	Résultats et Discussions	51
3.1	Introduction	51
3.2	Etude du composé binaire SiC	51
3.2.1	Détails de calculs	51
3.2.2	Test de convergence	54
3.2.3	Propriétés Structurales	57
3.2.4	Propriétés électroniques	60
3.2.4.1	Structure de bandes d'énergie	60
3.2.4.2	Densité d'états électronique (DOS)	63
3.3	Etude des semiconducteurs magnétiques dilués	
	Si _{1-x} MT _x C	68
3.3.1	Introduction	68
3.3.2	Méthode de calcul adoptée pour les composés Si _{0.75} MT _{0.25} C (MT = V, Cr, Mn et Fe)	68
3.3.3	Propriétés structurales et Stabilité magnétique	68
3.3.4	Propriétés électroniques	73
3.3.4.1	Structure de bandes d'énergie	73
3.3.4.2	Densités des états électroniques (DOS)	76
3.3.5	Propriétés magnétiques	84
3.4	Conclusion	85
	BIBLIOGRAPHIE du troisièm chapitre	86

V Conclusion Générale 87

Table des figures

1.1	Différents matériaux magnétiques	5
1.2	Matériaux magnétiques non-ordonnés	6
1.3	Variation de (a) l'aimantation en fonction du champ appliqué et (b) la susceptibilité en fonction de la température pour un matériau diamagnétique.	6
1.4	Paramagnétisme : (a) Un réseau de spins, (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué, (c) Variation thermique de $1/\chi$	7
1.5	Différents matériaux magnétiques ordonnés	7
1.6	Domaines magnétiques à l'intérieur d'un matériau ferromagnétique : (a) en l'absence de champ magnétique extérieur (\vec{H}_{ext}), (b) après l'application de \vec{H}_{ext} jusqu'à la saturation.	8
1.7	Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins ; (b) Variation sous l'effet du champ de l'aimantation ($T_1 < T_C < T_2 < T_3$) ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.	9
1.8	Antiferromagnétisme : (a) Un réseau de spins, (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de $1/\chi$	9
1.9	Le ferrimagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.	10
1.10	Schéma représentant les mécanismes de la GMR pour un système métal ferromagnétique/ couche non magnétique/ métal ferromagnétique. (a), Lorsque le spin des électrons qui traversent ce système est orienté dans le même sens que l'aimantation du matériau, on obtient un état de faible résistance. (b), Par contre, si le spin des électrons et l'aimantation du matériau ont une orientation antiparallèle, la résistance est plus importante.	13
1.11	Illustration d'une jonction tunnel magnétique. Les électrodes sont séparées par une barrière isolante. L'électrode dont l'aimantation est fixe est appelée couche piégée, dure ou de référence tandis que l'autre électrode est appelée couche libre, douce ou de stockage.	14
1.12	Schéma de la dépendance de la conductance en fonction de l'orientation relative des électrodes magnétiques. En considérant que le spin de l'électron est conservé lors de la traversée de la barrière tunnel et que la conductance dépend de la densité d'état électronique au niveau de Fermi, les deux configurations parallèle (a) et antiparallèle (b) ne présentent pas les mêmes propriétés de transport électronique.	15
1.13	Architecture d'une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions Tunnels magnétiques [12].	16
1.14	Représentation schématique d'un transistor à Spin-FET [13]	17

1.15 a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire (DMS).	18
1.16 Les découvreurs de SiC : J. J. Berzelius (à gauche) et F. H. Moissan (à droite, reçoit le prix Nobel de chimie).	21
1.17 Environnement tétraédrique d'un atome de carbone entouré de ses plus proches voisins.	22
1.18 Représentation dans le plan (11 $\bar{2}$ 0) du motif de base des polytypes 3C, 4H et 6H-SiC.	24
1.19 Structures de bandes des polytypes 3C et 4H-SiC calculées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation de la densité locale.	25
2.1 La répartition de la maille élémentaire en sphère atomique et en région interstitielle.	43
2.2 Organigramme des programmes du code WIEN2k[28].	47
3.1 (a) Structure cristalline du SiC montrant les liaisons tétraédriques. (b) Positions atomiques dans la maille du SiC par projection sur une face; les fractions indiquent les côtés des atomes par rapport au plan de base, en unité d'arrête. Les points en 0 et 1/2 sont sur le réseau cfc; ceux en 1/4 et 3/4 sont sur un réseau identique déplacé par rapport au premier d'un quart de la diagonale du cube.	52
3.2 Première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des points et lignes de hautes symétrie.	53
3.3 Evolution de l'énergie totale en fonction du nombre de points k pour une valeur fixe de RMT*Kmax, calculée par LDA.	55
3.4 Evolution de l'énergie totale en fonction du nombre de points k pour une valeur fixe de RMT*Kmax, calculée par GGA.	55
3.5 La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre RMT*Kmax calculée par LDA.	56
3.6 La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre RMT*Kmax calculée par GGA.	56
3.7 Variations de l'énergie totale en fonction du volume du binaire SiC dans la phase zinc-blende calculées par les trois approximations : LDA, GGA-PBE et GGA-WC.	58
3.8 Structure de bandes d'énergie du SiC dans la phase zinc-blende, calculée par LDA.	61
3.9 Courbes de densités d'états électroniques totale et partielle du SiC dans la phase zinc-blende, obtenues par LDA.	65
3.10 Courbes de densités d'états électroniques totale et partielle du SiC dans la phase zinc-blende, obtenues par GGA.	66
3.11 Courbes de densités d'états électroniques totale et partielle du SiC dans la phase zinc-blende, obtenues par mBJ-LDA.	67
3.12 Structures cristallines des composés : (a) Si _{0.75} V _{0.25} C, (b) Si _{0.75} Cr _{0.25} C, (c) Si _{0.75} Mn _{0.25} C et (d) Si _{0.75} Fe _{0.25} C.	69
3.13 Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés Si _{0.75} V _{0.25} C et Si _{0.75} Cr _{0.25} C.	70

3.14	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$ et $\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$	70
3.15	Variation du paramètre de réseau 'a' en fonction du numéro atomique du dopant dans les composés SiC et $\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$ ($\text{MT} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ et Fe).	71
3.16	Structure de bandes d'énergies polarisées en spin du composé $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$	73
3.17	Structure de bandes d'énergies polarisées en spin du composé $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$	74
3.18	Structure de bandes d'énergies polarisées en spin du composé $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$	74
3.19	Structure de bandes d'énergies polarisées en spin du composé $\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$	75
3.20	Densités d'états totales et partielles du composé $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$	78
3.21	Densités d'états totales et partielles du composé $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$	80
3.22	Densités d'états totales et partielles du composé $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$	82
3.23	Densités d'états totales et partielles du composé $\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$	83

Liste des tableaux

1.1	Notations et hexagonalité des polytypes de SiC avec leur nombre correspondant de sites non équivalents.	23
1.2	Propriétés physiques à température ambiante des principaux polytypes du SiC comparées à celles de Si, GaAs, Diamant, GaN et ZnO.	27
3.1	Configurations électroniques et paramètres physiques des éléments.	53
3.2	Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour le composé SiC dans les deux approximations LDA et GGA	57
3.3	Valeurs du Paramètre du réseau a_0 (Å), du module de compression B (GPa), de sa dérivée B' et de l'énergie totale minimale E_{min} (Ry) du SiC dans la phase zinc-blende, calculées par la LDA, la GGA-PBE et la GGA-WC.	59
3.4	Valeurs du gap énergétique E_g du SiC.	62
3.5	Valeurs calculées du paramètre de réseau (a) et du module de compressibilité (B) des composés SiC et $Si_{0.75}MT_{0.25}C$ (MT = V, Cr, Mn et Fe).	71
3.6	Les valeurs de ΔE_1 et ΔE_2 des composés $Si_{0.75}MT_{0.25}C$ (MT = V, Cr, Mn et Fe).	72
3.7	Valeurs calculées du gap (E_g) dans la configuration spin up (spin down) et du gap demi-métallique (G_{HM}) pour les composés $Si_{0.75}MT_{0.25}C$ (MT = V, Cr, Mn et Fe).	76
3.8	Valeurs calculées des moments magnétiques totaux et locaux des composés $Si_{0.75}MT_{0.25}C$ (MT = V, Cr, Mn et Fe). Comparées aux valeurs de la littérature	84

"I don't see how you can work on physics and write poetry at the same time. In science you want to say something nobody knew before, in words everyone can understand. In poetry, you are bound to say something that everybody knows already, in words that nobody can understand"

Paul Dirac, said of J. Robert
Oppenheimer
Quoted by Ray Monk in his book
Robert Oppenheimer

Première partie
Introduction Générale

Introduction Générale

Les origines du magnétisme sont restées longtemps mystérieuses, mais elles sont bien mieux appréhendées aujourd'hui. Du point de vue historique, les connaissances sur le magnétisme restèrent approximativement en l'état jusqu'au XIX^{ème} siècle. Aucune théorie sérieuse ni aucune autre grande application autre que la boussole ne furent inventées durant plus de XXI^{ème} siècles. L'intérêt porté aux phénomènes magnétiques n'a cessé de croître depuis les premiers travaux de *Pierre Curie* à la fin du siècle dernier, montre que les propriétés magnétiques des corps dépendent de leur température. Et au début du XX^{ème} siècle, les progrès réalisés dans l'étude de la matière à l'échelle atomique permettent alors d'explorer plus en détail le phénomène du magnétisme et d'en donner une interprétation quantique. *Neils Bohr* explique ainsi à l'aide de la classification périodique pourquoi le magnétisme apparaît chez les éléments de transition tels que le fer, et les physiciens américains *Samuel Abraham Goudsmit* et *George Eugene Uhlenbeck* montrent que l'électron lui-même se comporte comme un petit aimant.

Le magnétisme est un domaine de la physique qui a toujours été étroitement lié à des applications pratiques : les boussoles et compas de marine jusqu'au XIX^{ème} siècle, les dynamos et moteurs électriques depuis la fin du siècle dernier, l'électronique après la Seconde Guerre mondiale, les techniques d'enregistrement magnétique du son, et enfin l'informatique.

L'électronique classique, qui a envahi notre quotidien, est basée sur le contrôle de courants de charge, électrons de charge négative et trous de charge positive. Les composants des plus simples (amplificateurs, filtres,...) aux plus complexes (mémoires, microprocesseurs), sont réalisés avec des matériaux semi-conducteurs, majoritairement du silicium. Cependant, cette électronique se heurte à des problèmes de miniaturisation, puisqu'il existe une limite physique qu'il n'est pas possible de franchir sans repenser le concept de cette électronique.

L'exploitation de la seconde propriété de l'électron, le *spin*, va permettre de surpasser cette limite tout en conservant le fondement de la technique de l'électronique classique. Dans cette idée, la spintronique ou encore électronique de spin est un domaine de la physique situé à l'interface entre l'électronique et le magnétisme qui a vu le jour. Le spin de l'électron est utilisé, en plus de sa charge, comme second degré de liberté pour la conduction du courant électrique. On peut ainsi imaginer de nouveaux composants électriques aux fonctionnalités originales, telles que les vannes de spin (SV).

La première manifestation d'un effet caractéristique de spintronique a été la magnétorésistance géante (Giant Magneto-Resistance, ou GMR), découverte en 1988 à Orsay par Albert Fert et P. Graunberg (Prix Nobel 2007) qui a suscité au sein de la communauté scientifique un très vif intérêt pour la spintronique. Les dernières années ont par ailleurs vu l'apparition des mémoires MRAM (Magnetic Random Access Memory), qui sont destinées à remplacer les mémoires RAM actuelles à l'horizon de quelques années.

La manipulation simultanée du spin et de la charge des électrons requiert des matériaux innovants en vue de réaliser de nouveaux composants pouvant répondre aux contraintes de performance et de miniaturisation. La spintronique utilise principalement des métaux mais depuis la proposition d'un transistor à spin à base de semi-conducteurs en 1990 par Datta et Das de nouvelles possibilités se sont ouvertes. Les matériaux semi-conducteurs

Introduction Générale

présentent généralement l'avantage de conserver l'information du spin sur une distance plus longue que dans les métaux.

Le challenge majeur est donc d'arriver à élaborer des semi-conducteurs (SC) aussi proches que possible des semi-conducteurs usuels de la microélectronique mais qui présentent en plus des propriétés magnétiques fortement couplées aux propriétés électroniques. Cela étendrait les avantages de l'électronique de spin et les possibilités de la microélectronique. Une des voies prometteuses dans la réalisation de tels matériaux est l'élaboration de Semi-Conducteurs Magnétiques Dilués (DMS).

Les DMS à base de carbure de silicium (SiC) font l'objet d'une attention particulière de la part de la communauté scientifique et connaissent aujourd'hui un essor très important. Ils apparaissent comme des matériaux très prometteurs pour la fabrication de futurs dispositifs spintroniques de forte puissance et de haute fréquence en raison de ses propriétés électroniques, magnétiques et optiques fascinantes. Ils peuvent être aussi des demi-métaux et ont la particularité d'avoir une température de Curie relativement élevée, ce qui ouvre les portes aux applications à température ambiante.

Le carbure de silicium (SiC) est un matériau à grand gap qui a la possibilité de garder ses propriétés semiconductrices aux hautes températures, une faculté que la plupart des semiconducteurs à petit gap n'ont pas. Il y en a plus de 200 polytypes connus, tels que 2H-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC, 3C-SiC, 15R et 21R, etc. Le 3C-SiC est l'un des polytypes importants qui possède certaines propriétés physiques uniques, tant du point de vue électronique (large bande interdite, forte conductivité thermique, forte mobilité électronique, ...) que du point de vue physico-chimique (dureté, résistance à la corrosion, grande stabilité,...).

Les DMS à base de SiC peuvent remplacerait l'actuelle technologie du silicium qui arrive à ses limites physiques en termes de réduction en taille, de courant de fuite et surtout de dissipation thermique. La raison est une relative similitude des étapes technologiques pour le SiC avec celles du silicium. Le transfert des techniques, mises au point et développées sur silicium, et leur adaptation aux spécificités du SiC sont aujourd'hui relativement maîtrisées.

La majeure partie de ces découvertes et la compréhension des propriétés physiques de ces nouveaux matériaux reviennent aux calculs ab initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'une des caractéristiques les plus importantes de ce calcul ab initio est de minimiser le temps et les risques par rapport aux études expérimentales. La plupart des résultats obtenues par cet outil donnent un bon accord avec ceux obtenues expérimentalement. De plus, les calculs ab initio peuvent prédire les propriétés et par conséquent, ils peuvent orienter les travaux expérimentaux.

Dans ce contexte, ce travail est une contribution à la détermination des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués à base de SiC (Carbure de Silicium) dopés par des métaux de transition MT= V, Cr, Mn, et Fe. En utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel total (FP-LAPW) de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Introduction Générale

Après cette introduction générale, le manuscrit se compose de trois chapitres ;

Dans le premier chapitre ; nous prévoyons de donner un état de l'art qui est divisé en trois parties :

1. nous présentons un cadre scientifique assez vaste sur le domaine du magnétisme et matériaux magnétiques.
2. nous donnons une recherche bibliographique sur les fondements et les applications les plus répandues de la spintronique.
3. nous établirons les généralités sur le carbure de silicium. Après un historique sur le matériau, nous détaillerons sa structure et ses propriétés qui le rendent intéressant pour l'électronique de spin.

Le second chapitre ; décrit le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Nous rappelons en premier lieu la théorie sur laquelle sont basés nos calculs prédictifs à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). On présente : l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer, les équations de Kohn et Sham, les trois approximations connues du potentiel d'échange-corrélation à savoir celle de la densité locale (LDA), du gradient généralisé (GGA), et celle TB-mBJ, plus la méthode de la résolution des équations de Kohn et Sham. Puis dans la deuxième partie, nous exposons le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), et une description du code de calcul WIEN2k employé pour simuler les différentes propriétés physiques des matériaux étudiés.

Le troisième chapitre, est dédié aux calculs des propriétés physiques des composés $\text{Si}_{1-x}\text{MT}_x\text{C}$ où sont présentés les résultats de nos calculs avec discussion et interprétation ; il est subdivisé en deux parties : la première est consacrée à l'étude des propriétés structurales et électroniques du semi-conducteur SiC pur et la deuxième à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétique dilués : $\text{Si}_{1-x}\text{MT}_x\text{C}$ ($x=0.25$).

Deuxième partie

Etat de l'art

Chapitre 1

Etat de l'art

Introduction

Ce chapitre introductif est dédié à l'explication de certains concepts de base qui nous permettront de situer progressivement le cadre scientifique de notre étude et qui seront utiles à la bonne compréhension de ce manuscrit. Il se divise en trois thèmes.

Après un bref historique, nous commencerons premièrement par présenter une synthèse bibliographique, assez générale dans laquelle nous exposons quelques notions de base sur les différents comportements des matériaux en présence d'un champ magnétique extérieur, ainsi leurs propriétés et leurs applications dans les différents domaines.

Puis, nous allons définir et exposer les fondements et les applications les plus répandues de la spintronique et des différentes familles de semi-conducteurs magnétiques. Les différents types d'interactions magnétiques existants dans les DMS sont rappelés brièvement.

Nous terminerons par établir un bilan sur l'état des connaissances dans le carbure de silicium. Nous présenterons, dans une première partie, un bref historique de ce semi-conducteur avant de décrire quelques-unes de ses propriétés structurales, physiques et électroniques qui lui confèrent des aptitudes remarquables pour des utilisations très diversifiées en environnement sévère.

1.1 Magnétisme et matériaux magnétiques

1.1.1 Historique

Depuis la nuit des temps et au fil des âges, le magnétisme a toujours fasciné les esprits. Considéré comme un des grands miracles de la nature. En effet, les phénomènes magnétiques ont toujours retenu l'attention, notamment en raison de leur action à distance. Qu'il s'agisse de notre existence quotidienne, on les retrouve partout depuis la fermeture des portes d'armoire ou de réfrigérateurs, dans les voitures et les téléphones portables jusqu'aux suspensions des trains à grande vitesse. Qu'il s'agisse aussi de science pure, ils sont présents à toutes les échelles de dimension, depuis les particules élémentaires jusqu'aux amas de galaxies, en passant par la structure et l'histoire de notre Terre[1].

La magnétite préoccupe les hommes depuis des millénaires avant notre ère, les plus anciennes traces d'objets ferromagnétiques fabriqués par l'Homme ont été retrouvées dans

CHAPITRE 1. Etat de l'art

des tombes Sumériennes et Egyptiennes datant du quatrième millénaire avant Jésus Christ (Av.JC.). Il n'existe cependant pas de certitude selon laquelle leurs propriétés magnétiques étaient connues et utilisées ou si ces objets n'avaient qu'un intérêt esthétique.

Il existe aussi une légende des matériaux magnétiques dont leur découverte par les chinois, remonte à 2500 ans av. J.C, à cette époque on fabriquait les boussoles rudimentaires, qui guidaient les voyageurs à travers les déserts, à base de la pierre à aimant.

Selon les témoignages historiques, les premiers indices d'observations des propriétés magnétiques de la pierre d'aimant, principalement de la magnétite (Fe_3O_4), datent du VI^{ème} siècle av. J.C. En Grèce, on trouve des références à des travaux de Thalès de Milet ([-625]-[-546]) qui serait le premier à avoir décrit le phénomène d'attraction de petits morceaux de fer par certains minerais de fer en provenance de magnésie (Asie Mineure).

Démocrite ([-460]-[-370]), plus connu pour être le précurseur de la description atomiste de la matière, proposa ensuite une théorie de l'attraction magnétique basée sur le fait que la quantité de vide entre les atomes est différente dans le fer et dans l'aimant.

Platon ([-428]-[-348]) constata qu'un morceau de fer mis en contact avec un aimant se comportait comme un aimant.

Les mêmes découvertes ont été faites parallèlement en Chine, où l'on trouve les premières applications à l'architecture : les villes et les édifices officiels étaient construits selon cette direction privilégiée indiquée par l'aimant, qui était considérée comme d'inspiration divine.

En application, le plus ancien manuscrit mentionnant l'existence des pierres aimant est l'oeuvre d'un écrivain Chinois, Guanzhong datant du XI^{ème} siècle av. J.C, il fallait un siècle plus tard pour trouver une telle mention dans un texte Européen, ce qui implique que l'occident a hérité la boussole de la Chine[2].

Il aura fallu attendre la fin du XIX^{ème} siècle et le début du XX^{ème} siècle pour que soit abordée avec succès l'étude théorique des matériaux magnétiques. Pierre Curie (1859 - 1906) introduisit ou précisa les notions de diamagnétisme, de paramagnétisme et de ferromagnétisme et Paul Langevin (1872 - 1946) celles de magnétisme induit et permanent ; ce dernier établit aussi la théorie statistique classique du paramagnétisme.

Des avancées décisives ont été réalisées dans la description classique du magnétisme des solides par Pierre Weiss (1865 - 1940), et par Louis Néel, qui reçut en 1970 le prix Nobel de physique entre autres pour ses théories de l'antiferromagnétisme (1936) et du ferrimagnétisme (1948). En 1927, la détermination du «moment cinétique intrinsèque» de l'électron par Dirac qui fut appelé le spin, puis Werner Heisenberg montra en 1929 que les fortes interactions magnétiques responsables de l'ordre magnétique étaient d'origine électrostatique et de nature quantique, et pouvaient s'interpréter en termes de couplage entre deux spins voisins.

CHAPITRE 1. Etat de l'art

1.1.2 Notions de magnétisme

Le magnétisme est le domaine de la physique où on étudie les propriétés magnétiques dûes aux moments magnétiques des particules qui constituent la matière. Les effets magnétiques jouent un rôle crucial dans les propriétés observées. Comme les atomes constituent la matière condensée, il est important de rappeler que ce sont les interactions entre les atomes dans le réseau cristallin qui déterminent les propriétés principales du cristal : les interactions entre les électrons donnent naissance à la structure de bandes d'énergie et les interactions entre les ions déterminent les propriétés vibrationnelles du réseau cristallin.

On s'intéresse dans ce travail aux seules propriétés magnétiques, mais une petite notification est toujours nécessaire à une bonne compréhension.

Nous savons qu'un atome est constitué d'un noyau, et autour de ce noyau, les électrons se rassemblent et tournent, et il résulte de ce mouvement un moment magnétique appelé « moment orbital » d'après la loi d'Ampère. En parallèle, l'électron fait un mouvement de rotation sur lui-même qui génère un autre moment magnétique dit « moment de spin ». Le moment magnétique atomique qui est l'origine du magnétisme, provient alors :

- de la contribution orbitale de moment magnétique due à la rotation des électrons autour du noyau μ_L .
- de la contribution du moment magnétique de spin μ_S .

Le moment magnétique des atomes isolés et ions libres, sont déterminés par la règle de Hund. Les moments magnétiques de tous les électrons s'ajoutent dans une somme vectorielle des moments de chaque électron. Si cette somme est différente de zéro, alors l'atome possède un moment magnétique dipolaire.

Il existe principalement deux grandes familles d'atomes magnétiques : la première correspond au remplissage de la sous-couche 3d des éléments de transition de la série du fer et la seconde correspond au remplissage progressif de la sous-couche f des terres rares ou d'actinides. Ces éléments comportent une couche électronique 3d, 4f ou 5f incomplète et portent un moment magnétique lorsqu'ils sont isolés, seuls quelques uns conservent un moment lorsqu'ils font partie d'un édifice atomique. Par contre, des éléments non magnétiques à l'état d'atome isolé se révèlent magnétiques quand ils appartiennent à un système : c'est le cas des autres éléments de transition 4d et 5d.

Pour les solides, la situation est totalement différente à cause du grand nombre d'atomes et donc d'électrons. Pour caractériser au niveau macroscopique le magnétisme d'une substance, on utilise l'aimantation de la substance qui est définie comme le moment magnétique par unité de volume[3].

Les moments magnétiques des matériaux peuvent être changés par l'application d'un champ magnétique. En effet, lorsqu'on applique un champ magnétique à un système de particules (électrons ou noyaux), le système acquiert une aimantation (moment magnétique par unité de volume) (unité : A/m), qui est leur réponse. Une caractéristique fondamentale des matériaux magnétiques appelée la susceptibilité magnétique χ est la grandeur qui permet de décrire cette réponse . C'est une grandeur caractéristique des propriétés magnétiques, qui dépend à la fois de la température, de l'état d'aimantation et de la

CHAPITRE 1. Etat de l'art

fréquence, mais aussi de la composition chimique, de la structure cristalline ou encore de la structure granulaire. La susceptibilité magnétique est définie comme le rapport entre l'aimantation \vec{M} et le champ magnétique appliqué \vec{H}

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}} \quad (1.1)$$

D'une manière générale, χ est un tenseur, mais si le matériau est isotrope, la susceptibilité devient un scalaire.

Chaque matériau a donc un comportement magnétique lié à sa nature, aussi pour les distinguer, ils sont classés en familles selon leur comportement lorsqu'on applique un champ magnétique extérieur. C'est la susceptibilité magnétique qui détermine la catégorie du matériau.

1.1.3 Classes des matériaux magnétiques

Nous venons de voir que l'origine du magnétisme se situe dans les mouvements de rotation des électrons et comment ils agissent l'un sur l'autre entre eux. Il faut savoir que toute la matière est magnétique mais quelques matériaux sont plus magnétiques que d'autres. La distinction principale est que dans quelques matériaux il n'y a aucune interaction collective des moments magnétiques atomiques, tandis qu'en d'autres il y a une interaction très forte entre les moments atomiques. Du point de vue du magnétisme coopératif, les matériaux magnétiques se partagent en deux grandes familles : les matériaux magnétiques non ordonnés et les matériaux magnétiques ordonnés. La première famille correspond au magnétisme non coopératif, catégorie dans laquelle on trouve les diamagnétiques et les paramagnétiques, les matériaux de cette famille sont ceux qui ne montrent aucune interaction magnétique collective et n'ont pas un ordre magnétique. la seconde au magnétisme coopératif où l'on trouve les ferromagnétiques, les antiferromagnétiques et les ferrimagnétiques (Figure 1.1). Les matériaux de cette famille montrent à longue portée un ordre magnétique au-dessous d'une certaine température critique.

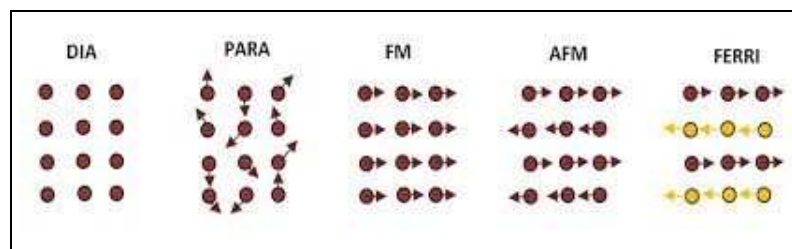


FIGURE 1.1 – Différents matériaux magnétiques

Les ferromagnétiques et les ferrimagnétiques sont habituellement les matériaux que nous considérons comme magnétiques (se comportent comme le fer). Les trois restants sont considérés habituellement comme « non magnétiques ».

1.1.3.1 Matériaux magnétiques non ordonnés (Magnétisme non-coopératif)

Dans ce type de matériaux, l'énergie d'agitation thermique dépasse l'énergie d'échange qui est responsable de l'ordre magnétique, donc ne présentent pas d'aimantation spontanée

CHAPITRE 1. Etat de l'art

macroscopique. On distingue les diamagnétiques et les paramagnétiques.

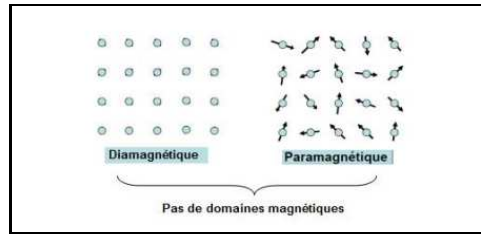


FIGURE 1.2 – Matériaux magnétiques non-ordonnés

1.1.3.1.a Matériaux diamagnétiques

En absence du champ magnétique appliqué, les matériaux diamagnétiques ne comportent pas des moments magnétiques, où tous les électrons sont appariés en doublets associant deux électrons de spin opposés occupants le même niveau d'énergie, son moment magnétique global résultant est nul, donc ces matériaux ne sont pas aimantés en absence du champ magnétique.

Lorsqu'on applique un champ magnétique, La magnétisation induite s'opère dans la direction opposée à ce dernier, où la rotation des électrons autour du noyau acquiert en chaque petite région une intensité magnétique (aimantation).

Ce genre de magnétisme est caractérisé par une susceptibilité magnétique négative extrêmement faible de l'ordre de 10^{-5} , pratiquement indépendante de la température et de l'intensité du champ magnétique exciteur.

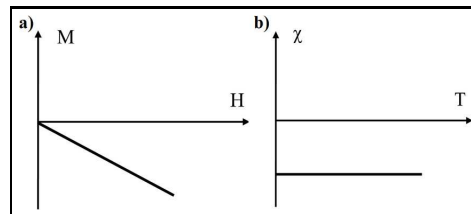


FIGURE 1.3 – Variation de (a) l'aimantation en fonction du champ appliqué et (b) la susceptibilité en fonction de la température pour un matériau diamagnétique.

Les matériaux comme l'argent, l'or, le cuivre, le mercure ou le plomb, le quartz, le graphite, les gaz rares ainsi qu'une grande majorité des composés organiques se rangent dans cette catégorie.

1.1.3.1.b Matériaux paramagnétiques

Le paramagnétisme définit des substances qui comportent des atomes possédant des moments magnétiques permanents qui ne sont pas interagissent entre eux. A température ambiante, les moments sont orientés d'une manière aléatoire dans n'importe quelle direction, car l'agitation thermique est supérieure à l'interaction d'échange. Ces derniers se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation globale s'annule.

CHAPITRE 1. Etat de l'art

Sous l'action d'un champ magnétique, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ ce qui provoque une augmentation d'aimantation à l'intérieur du matériau « aimantation induite », celle-ci disparaît directement lorsque le champ d'excitation est indisponible.

Ainsi, le paramagnétisme est caractérisé par une susceptibilité magnétique positive et de faible amplitude ; comprise entre 10^{-3} et 10^{-6} .

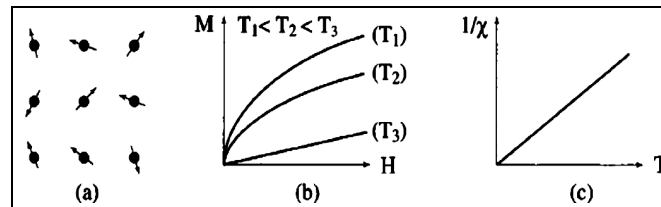


FIGURE 1.4 – Paramagnétisme : (a) Un réseau de spins, (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué, (c) Variation thermique de $1/\chi$.

Dans le cas idéal, l'inverse de la susceptibilité initiale varie proportionnellement à la température : *c'est la loi de Curie*.

L'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques.

1.1.3.2 Matériaux magnétiques ordonnés (Magnétisme coopératif)

Certaines substances présentent un arrangement magnétique spontané, c'est-à-dire que même en l'absence d'un champ extérieur, les moments magnétiques atomiques sont arrangés de façon régulière en raison de l'existence d'une interaction d'origine électrostatique et de nature quantique : c'est l'interaction d'échange. Cet arrangement peut être parallèle (ferromagnétisme), antiparallèle avec compensation des moments (antiferromagnétisme) ou antiparallèle sans compensation des moments (ferrimagnétisme). Cet arrangement peut ne pas être colinéaire (cas de la frustration magnétique).

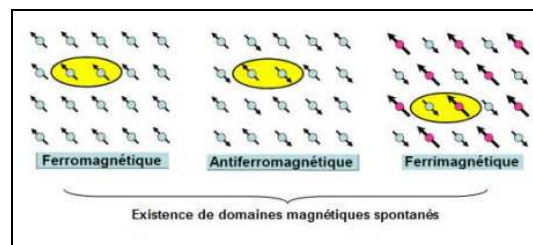


FIGURE 1.5 – Différents matériaux magnétiques ordonnés

1.1.3.2.a Matériaux ferromagnétiques

Les matériaux ferromagnétiques sont devenus très importants dans peu de temps, ceci est dû essentiellement à leurs propriétés spécifiques, car on retrouve dans chacun d'entre

CHAPITRE 1. Etat de l'art

eux que les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres. Cette interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange d'Heisenberg [1].

En absence de champ appliqué, les moments s'arrangent spontanément dans des domaines, appelés « domaines magnétiques » ou « domaines de Weiss » (Figure 1. 6.(a)), ils peuvent mesurer jusqu'à 1mm. Cet arrangement permet de diminuer l'énergie totale du système. A l'intérieur d'un domaine tous les moments magnétiques atomiques sont maintenus parallèles par les forces d'échange, de telle sorte que chaque domaine se présente comme un petit volume aimanté à saturation avec une orientation différente de celles de ces voisins de telle sorte que l'aimantation globale de l'échantillon peut être nulle. Les interfaces entre ces domaines sont appelées « parois de Bloch » (1932) à travers lesquelles l'orientation des moments magnétiques passe progressivement d'un domaine à l'autre [4].

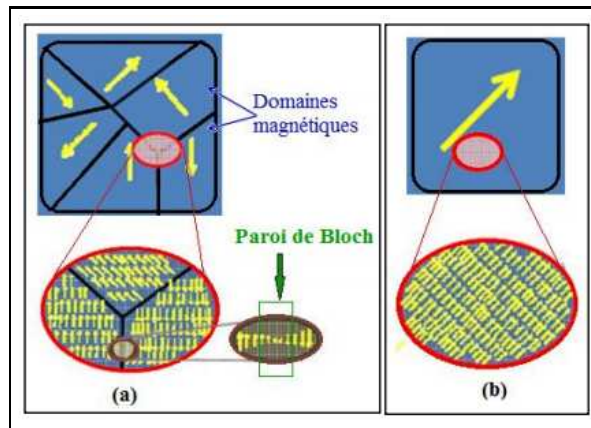


FIGURE 1.6 – Domaines magnétiques à l'intérieur d'un matériau ferromagnétique : (a) en l'absence de champ magnétique extérieur (H_{ext}), (b) après l'application de H_{ext} jusqu'à la saturation.

La dimension transversale δ de cette paroi est définie par deux énergies : l'énergie d'échange, responsable du ferromagnétisme et l'énergie d'anisotropie magnétocristalline. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur un matériau ferromagnétique, les domaines magnétiques s'alignent progressivement avec la direction du champ (Figure 1.6(b)). Si le matériau est isotrope, la susceptibilité magnétique est positive et elle est généralement de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des matériaux paramagnétiques, sa valeur se situe entre 50 et 104 [5].

A l'instar des paramagnétiques, l'agitation thermique joue un rôle crucial dans les matériaux ferromagnétiques. Au-delà d'une température critique de transition, appelée la température de Curie, l'interaction d'échange n'est pas suffisante pour maintenir les moments magnétiques alignés entre eux, et le matériau se comporte comme un paramagnétique.

En effet, tous les corps ferromagnétiques deviennent paramagnétiques au-dessus de la température de Curie.

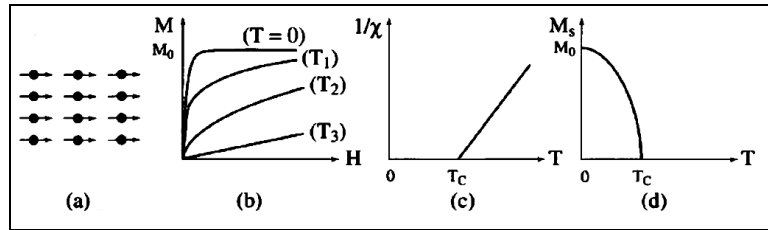


FIGURE 1.7 – Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins ; (b) Variation sous l'effet du champ de l'aimantation ($T_1 < T_C < T_2 < T_3$) ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.

Les matériaux ferromagnétiques les plus couramment utilisés sont : le fer, le nickel et le cobalt, et certains de ces alliages comme le NiFe ou le CoFe .

1.1.3.2.b Matériaux antiferromagnétiques

Ces matériaux composés d'atomes ont des moments magnétiques permanents identiques mais orientés de façon antiparallèle en deux sous-réseaux d'aimantations égales et opposées, ce qui résulte une aimantation globale nulle en absence du champ et ceci est dû aux interactions d'échange négatives entre atomes voisins.

La susceptibilité est faiblement positive, elle augmente avec l'agitation thermique jusqu'à une valeur maximale de température dite température de Néel, au-dessus de cette température l'agitation thermique perturbe les moments magnétiques et le comportement des matériaux antiferromagnétiques devient comparable à celui des matériaux paramagnétiques.

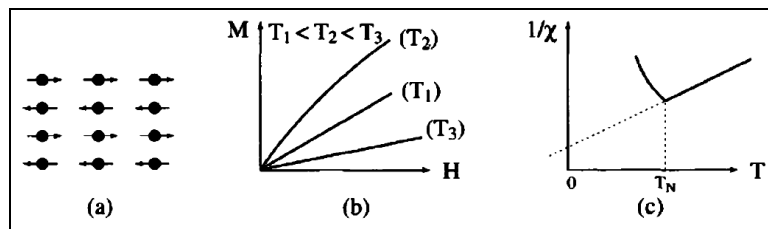


FIGURE 1.8 – Antiferromagnétisme : (a) Un réseau de spins, (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de $1/\chi$.

Un assez grand nombre d'oxydes, de chlorures et autres composés des métaux de transition sont antiferromagnétiques.

1.1.3.2.c Matériaux ferrimagnétiques

Différemment du type antiferromagnétique, on constate qu'il existe un déséquilibre de la substance de ces matériaux dû aux deux sous réseaux de nature distincte. Ce déséquilibre provient à un manque de compensations exactes des aimantations.

Les moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitude différente., Il en résulte une aimantation spontanée du matériau, même en l'absence d'un champ extérieur appliqué, ce dernier varie en fonction de la température. Une température spécifique, dite

CHAPITRE 1. Etat de l'art

température de Curie.

En comparaison avec la température de Curie, dans toutes les températures au-dessous de cette dernière, on a un comportement du ferromagnétique, par contre toutes celles au-dessus, les moments magnétiques sont redistribués aléatoirement, ce qui réduit l'aimantation, dans ce cas on découvre un comportement paramagnétique.

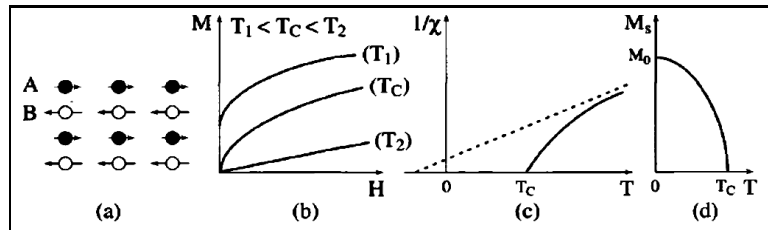


FIGURE 1.9 – Le ferrimagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de $1/\chi$; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.

Les ferrites comme la magnétite (Fe_3O_4), les grenats magnétiques comme le YIG (grenat d'Yttrium et de Fer) et les hexaferrites comme le $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ sont des exemples de matériaux ferrimagnétiques.

1.1.4 Applications du magnétisme

Le magnétisme est un domaine très vaste de la physique qui n'a pas cessé d'évoluer jusqu'à nos jours. Sa contribution et ses applications concrètes sont nombreuses et existent dans beaucoup de domaines, médical, militaire, spatial, industriel, etc. La plupart des moteurs électriques rotatifs ou linéaires, ainsi que les alternateurs et les dynamos sont des dispositifs qui tirent profit de l'électromagnétisme.

Les matériaux magnétiques sont en outre de précieux supports d'information ; les bandes magnétiques ont été pendant de nombreuses années le moyen privilégié d'enregistrer des informations analogiques ou numériques ; les informations y sont stockées grâce à l'état de polarisation de particules d'oxyde de fer dans un substrat souple. Les disques durs, composant essentiel des ordinateurs, sont des disques recouverts d'une couche magnétique où on peut enregistrer des données.

Le magnétisme a fait un grand parcours à l'occasion de l'évolution de la mécanique quantique. Effectivement, les améliorations et les innovations apportées ces dernières années aux matériaux magnétiques sont essentiellement basées sur une meilleure connaissance des mécanismes physiques du magnétisme aux échelles atomiques ainsi que sur des procédés d'élaboration améliorés. Les progrès obtenus ont également été stimulés par une demande accrue en vue d'applications toujours plus performantes donnant naissance à la spintronique ou l'électronique de spin qui sera la porte vers le sujet de ce mémoire.

1.2 L'électronique de spin et leurs applications

1.2.1 Introduction à la Spintronique

Imaginez des ordinateurs démarrant en une fraction de seconde, des mobiles et des cartes à puces pouvant stocker 100 fois plus d'informations, des microprocesseurs dont les circuits peuvent être instantanément reconfigurés en fonction du type de tâche qu'ils doivent effectuer. Imaginez des mémoires d'ordinateur non volatiles, des milliers de fois plus rapides. Aujourd'hui, tout cela est devenu une réalité.

Avec le développement de la science et de la physique en particulier, la recherche permanente sur les technologies actuelles en vue d'améliorer la miniaturisation ainsi que la rapidité des composants met aujourd'hui en évidence des limites de l'électronique classique. C'est pourquoi de plus en plus de projets étudient une nouvelle sorte de l'électronique : la spintronique ou l'électronique de spin, qui utilise le spin pour traiter ou stocker des informations.

L'électronique utilise les propriétés des électrons, particules élémentaires découvertes par Joseph John Thomson en 1897. Cette particule est caractérisée aussi par un spin. La notion de spin de l'électron fut découverte en 1921 grâce à l'expérience de Stern et Gerlach qui permit de quantifier la composante du moment magnétique d'un atome.

La spintronique peut se décrire comme une électronique qui exploite non seulement la charge, mais aussi le spin des électrons. Son développement a suivi la découverte de la Magnétorésistance Géante (GMR) en 1988. Son utilisation a permis d'augmenter les capacités de stockage des disques durs des ordinateurs. Albert Fert et Peter Grünberg se sont ainsi vu décerner le prix Nobel de physique en 2007 pour leur découverte.

Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60. La découverte de la GMR a conduit aux premières utilisations pratiques de cette influence.

De nombreux autres phénomènes exploitant aussi le spin des électrons se sont ensuite révélés et, aujourd'hui, la spintronique se développe dans de très nombreuses directions : magnétorésistance tunnel, phénomènes de transfert de spin, spintronique avec semi-conducteurs, spintronique moléculaire, spintronique avec multiferroïques, etc.

1.2.2 L'électronique de spin et leurs applications

Avant la description des principaux phénomènes de la spintronique, nous allons voir brièvement quelques briques de base essentielles pour la compréhension des phénomènes détaillés dans la suite.

- **Asymétrie de spin des porteurs du courant** : cette dissymétrie entre le nombre d'électrons de spin up et de spin down dans un matériau magnétique et dans un matériau

CHAPITRE 1. Etat de l'art

non-magnétique, engendrera un moment magnétique macroscopique non nul.

• **Approximation de Mott** : Lors du passage d'un courant électrique dans un matériau, les électrons subissent des collisions avec d'autres particules (électron, impureté), avec des excitations collectives (phonons, magnons) ou encore avec les défauts cristallins (dislocations, joints de grains). Il est possible de définir une longueur caractéristique, appelé libre parcours moyen, sur laquelle les collisions ont lieu. Cette longueur contribue à la résistance électrique d'un matériau donné. En effet, la résistivité dans un solide est définie par[6] :

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} \quad (1.2)$$

Où m est la masse effective de l'électron, n nombre d'électrons par unité de volume, e la charge électrique fondamentale et τ le taux de relaxation qui est directement lié au libre parcours moyen par la relation :

$$v_f = \frac{\lambda}{\tau} \quad (1.3)$$

Où v_f est la vitesse des électrons au niveau de Fermi.

Une grandeur importante dans le transport électronique est la diffusion électronique qui correspond au changement de l'état de l'électron qui a lieu lors des collisions entre l'électron et une autre particule. En ce qui concerne le transport dépendant du spin, nous sommes amenés à définir une longueur de diffusion de spin l_{sf} correspondant à la distance moyenne parcourue entre deux collisions n'affectant pas le spin de l'électron. En général l_{sf} est supérieur à ce qui veut dire que le spin des électrons est conservé entre deux collisions. L'approximation de Mott consiste à supposer que le spin des électrons est conservé et donc que les électrons de spin up et de spin down conduisent le courant par deux canaux indépendants en parallèle[6].

• **Diffusion dépendante du spin** : Tout phénomène de diffusion nécessite un état final vers lequel la particule peut être diffusée. Dans un matériau magnétique le nombre d'électrons est différent pour les électrons de spin up et de spin down, c'est-à-dire, la densité d'états non occupés est différente pour ces deux états. Or nous avons vu (Equation (1.2)) que la résistivité dépend de la densité d'états au niveau de Fermi. Donc, en fonction du spin des électrons, la probabilité de diffusion sera différente si les spins des électrons ont la même orientation que l'aimantation du matériau magnétique ou non. Si les spins des électrons sont orientés dans la même direction que l'aimantation du matériau, la résistance sera plus faible que si l'orientation est antiparallèle[6].

• **Effet d'accumulation de spin** : L'apparition d'une zone de transition entre le matériau magnétique et le matériau non magnétique lors de l'injection du courant, est due à la différence entre le nombre d'électrons de spin up et de spin down dans le métal magnétique, alors que ce nombre est identique dans le métal non magnétique.

1.2.3 Principaux Phénomènes et Dispositifs de la spintronique

La spintronique possède des applications importantes, les plus répandues étant la lecture des disques durs par la GMR, la magnétorésistance tunnel (TMR : Tunnel Magneto-

Resistance) et l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM : Magnetoresistive Random Access Memories) dans nos ordinateurs.

1.2.3.1 Débuts de la spintronique : Magnétorésistance Géante (GMR)

La première manifestation d'un effet caractéristique de la spintronique a été la magnétorésistance géante ou GMR (Giant Magneto Resistance). Cet effet a été observé pour la première fois par Baibich et al [7]. et Binash et al. [8] dans les systèmes à base de multicouches, typiquement plusieurs dizaines de répétitions métal ferromagnétique/métal non magnétique. Pour faciliter l'explication de ce phénomène, nous allons considérer un système similaire appelé vanne de spin décrit par la première fois en 1991 [9].

Ce système est composé de deux couches ferromagnétiques séparées par un métal non magnétique. Lorsqu'un courant électrique passe à travers cette structure, on observe que la résistance dépend de la configuration magnétique des électrodes ferromagnétiques : si les aimantations sont parallèles, la résistance sera minimale tandis que si les aimantations sont antiparallèles, la résistance sera maximale. Pour expliquer ce phénomène, considérons le schéma de la Figure 1.10 :¹

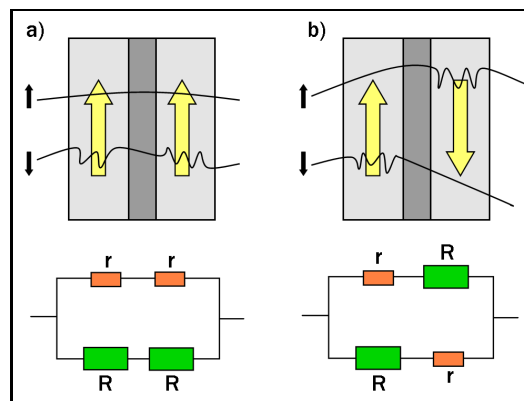


FIGURE 1.10 – Schéma représentant les mécanismes de la GMR pour un système métal ferromagnétique/ couche non magnétique/ métal ferromagnétique. (a), Lorsque le spin des électrons qui traversent ce système est orienté dans le même sens que l'aimantation du matériau, on obtient un état de faible résistance. (b), Par contre, si le spin des électrons et l'aimantation du matériau ont une orientation antiparallèle, la résistance est plus importante.

En supposant que l'approximation de Mott décrite précédemment est vérifiée, si les aimantations des couches magnétiques ont une orientation parallèle entre elles (Figure 1.10.a), les électrons de spin opposé à l'aimantation (canal minoritaire) seront plus diffusés que ceux dans la même direction des aimantations (canal majoritaire). Dans le cas où les aimantations sont alignées antiparallèlement (Figure 1.10.b), chaque famille de spin sera plus ou moins diffusée selon que l'aimantation est orientée dans la même direction que le spin des électrons ou non. Nous pouvons schématiser ces systèmes par deux circuits électriques en parallèle où r représente la résistance du canal majoritaire et R celle du canal minoritaire avec $r < R$. La résistance totale du système lorsque les aimantations

1. On peut schématiser ce système par des circuits électriques avec les résistances r (faible résistance) et R (haute résistance) en série ou en parallèle.

CHAPITRE 1. Etat de l'art

sont dans l'état parallèle R_P et dans l'état antiparallèle R_{AP} sont respectivement : La magnétorésistance géante GMR est définie comme la différence relative entre les états parallèle et antiparallèle :

$$R_P = \frac{2rR}{(r + R)} \quad (1.4)$$

et

$$R_{AP} = \frac{r + R}{2} \quad (1.5)$$

$$GMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (1.6)$$

Les valeurs de GMR expérimentales obtenues pour les vanes de spin atteignent des valeurs autour de 20 %. Par contre, ses valeurs se réduisent à quelques % sur les piliers magnétiques car la faible résistance du cuivre séparant les deux couches magnétiques est beaucoup plus sensible aux résistances parasites qui peuvent apparaître lors de la nanostructuration des piliers[6].

1.2.3.2 Magnétorésistance Tunnel (TMR)

La magnétorésistance tunnel ou TMR (Tunnel MagnetoResistance) s'observe dans des systèmes appelés jonctions tunnel magnétiques constitués de deux électrodes ferromagnétiques séparées par une fine couche isolante, appelée barrière tunnel, dont l'épaisseur est de quelques nanomètres. Une des électrodes a une aimantation dont le sens peut être modifié par rapport à l'aimantation de l'autre électrode (Figure 1.11). Cette première électrode est appelée couche libre, couche douce ou encore couche de stockage. L'autre électrode, dont l'aimantation est fixe, est appelée couche piégée, couche dure ou couche de référence.

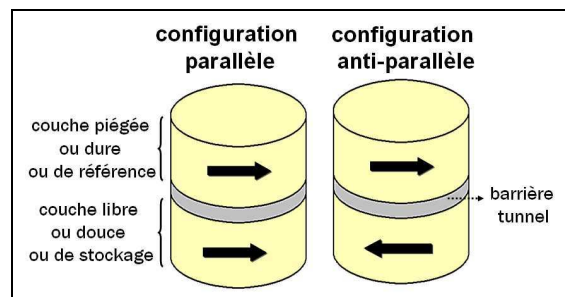


FIGURE 1.11 – Illustration d'une jonction tunnel magnétique. Les électrodes sont séparées par une barrière isolante. L'électrode dont l'aimantation est fixe est appelée couche piégée, dure ou de référence tandis que l'autre électrode est appelée couche libre, douce ou de stockage.

La première mesure de magnétorésistance tunnel date de 1975 par Jullière [11]. Une TMR de 14 % a été observée à 4,2 K sur une tricouche de Fe/GeOx/Co. En raison de la nature isolante de la barrière tunnel, le courant qui traverse la jonction passe d'une électrode à l'autre par effet tunnel. Pour expliquer le transport électronique dans une jonction tunnel magnétique, une approche quantique est donc nécessaire. Dans ce cas, l'électron est représenté par sa fonction d'onde. On peut montrer que la densité de présence d'un électron dans la barrière tunnel décroît de manière exponentielle au long de la barrière. En

CHAPITRE 1. Etat de l'art

considérant que le spin des électrons est conservé lors du transport, d'après la règle d'Or de Fermi, cette probabilité de transition par effet tunnel d'un électron d'une électrode ferromagnétique à l'autre est proportionnelle au produit de la densité d'état initiale dans la première électrode par la densité d'état finale dans la deuxième électrode[6].

Par conséquent, la conductance G est aussi proportionnelle au produit des densités d'état initiale et finale. La conductance pour deux électrodes ferromagnétiques indexées 1 et 2 vérifie :

$$G \propto n_1^\uparrow \cdot n_2^\uparrow + n_1^\downarrow \cdot n_2^\downarrow \quad (1.7)$$

Où n^\uparrow et n^\downarrow sont les densités des états avec spin up et spin down respectivement.

Dans le cas où les aimantations de deux couches sont parallèles, on a $n_1^\uparrow > n_1^\downarrow$ et $n_2^\uparrow > n_2^\downarrow$ (Figure 1.12.a). Dans le cas où les aimantations sont antiparallèles, on a $n_1^\uparrow > n_1^\downarrow$ et $n_2^\downarrow > n_2^\uparrow$ (Figure 1.12.b). Un changement de configuration des aimantations d'un état parallèle vers un état antiparallèle entraîne donc un changement du courant électrique à travers la barrière tunnel. Dans ce modèle, dit modèle de Jullière, la TMR est définie par :

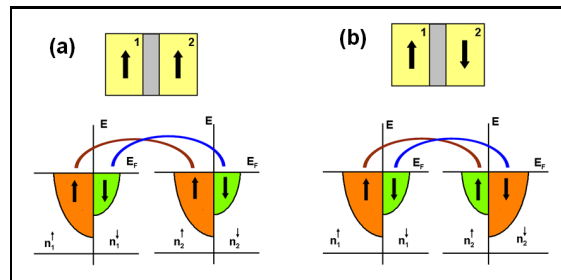


FIGURE 1.12 – Schéma de la dépendance de la conductance en fonction de l'orientation relative des électrodes magnétiques. En considérant que le spin de l'électron est conservé lors de la traversée de la barrière tunnel et que la conductance dépend de la densité d'état électronique au niveau de Fermi, les deux configurations parallèle (a) et antiparallèle (b) ne présentent pas les mêmes propriétés de transport électronique.

$$TMR = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (1.8)$$

P_i ($i = 1$ et 2) : est la polarisation des électrodes ferromagnétiques définie par :

$$P = \frac{n_i^\uparrow - n_i^\downarrow}{n_i^\uparrow + n_i^\downarrow} \quad (1.9)$$

Pour un matériau non magnétique, $P=0$ tandis que pour un matériau dont les spins au niveau de Fermi sont complètement polarisés on a $P=|1|$.

1.2.3.3 Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM)

La magnétorésistance tunnel a rapidement trouvé des applications dans le stockage magnétique. Il est possible de fabriquer des matrices de jonctions (TMR) de taille sub-micronique pour coder l'information par une série de 0 et de 1 : état « 0 » correspond

à la configuration parallèle (résistance faible) et état « 1 » correspond à la configuration antiparallèle (résistance forte). En pratique, plus la différence entre les deux niveaux de résistance est élevée, plus la lecture de l'état est rapide. La non-volatilité de ces systèmes magnétiques et la démonstration d'écriture subnanoseconde permettent d'envisager leur utilisation en tant que mémoire de stockage d'une grande fiabilité et de support pour le traitement de données logiques. De tels systèmes sont appelés MRAM[12].

La Figure 1.14, représente l'architecture des MRAM : une jonction tunnel magnétique connectée en série avec un transistor de sélection, une ligne de bit et une ligne de mot. L'écriture est effectuée en fermant le transistor et en faisant passer des courants à travers la ligne de bit et la ligne de mot qui se croisent au niveau du point mémoire adressé. On crée ainsi deux champs magnétiques orthogonaux au niveau de la jonction. Ces deux champs sont suffisants pour changer l'orientation de la couche libre. Chaque champ magnétique pris indépendamment ne permet pas le renversement de l'aimantation de la couche libre car le champ magnétique créé à l'intersection des deux courants doit être supérieur au champ coercitif de la couche libre[12].

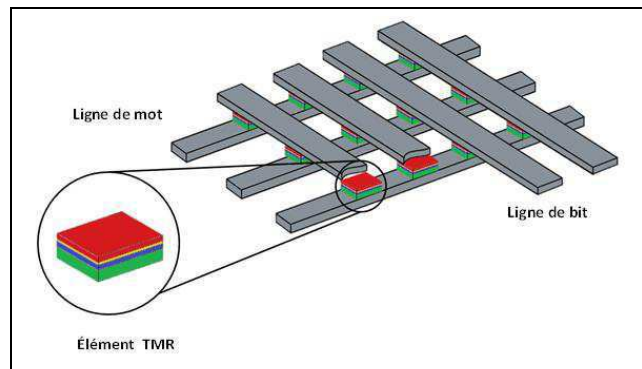


FIGURE 1.13 – Architecture d'une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions Tunnelles magnétiques [12].

Le principe de lecture d'un bit est de faire circuler un courant entre une ligne de mot et une ligne de bit. La mesure de la résistance ainsi obtenue correspond à l'état de résistance faible ou fort. Cependant, en appliquant une tension entre deux lignes, un ensemble de chemins possibles pour le courant traversant une ou plusieurs jonctions tunnel magnétiques se superposent. Pour éviter ce problème de lecture, un transistor en série a été ajouté avec chaque cellule pour pouvoir les adresser chacune individuellement lors de la lecture[12].

1.2.4 La spintronique dans les semi-conducteurs comme successeur possible

La spintronique s'est largement développée, surtout dans les domaines du stockage magnétique des informations et des mémoires magnétiques intégrées. Les chercheurs voient dans l'extension de la spintronique au domaine des semi-conducteurs un potentiel de développement plus prometteur. La spintronique dans les semi-conducteurs a plusieurs intérêts : une longueur de cohérence de spin plus élevée par rapport aux métaux et en plus un seul composant pourrait combiner la détection de l'information (stockage dans

CHAPITRE 1. Etat de l'art

une mémoire MRAM), son traitement (par manipulation des spins) et sa transmission (du magnétique vers optique).

Depuis la proposition d'un transistor à spin à base de semi-conducteurs (SpinFET : Spin Field Effect Transistor), en 1990 par Datta et Das [13], de nouvelles possibilités se sont ouvertes. Le transistor de Datta et Das est constitué de deux électrodes de métal ferromagnétiques (Source et Drain) et d'un canal de conduction formé d'une hétéro structure semi-conductrice. Ce canal forme un gaz d'électrons bidimensionnel. Ainsi, la source injecte un courant électrique polarisé en spin. Suivant l'application ou non d'une tension de grille, il est possible de provoquer ou non la rotation du spin des électrons injectés suivant l'effet de précession de Rashba [14].

Suivant la tension appliquée à la grille, le drain détecte un courant de même polarisation ou de polarisation différente de celle des électrons injectés par la source. Expérimentalement, ce dispositif est difficilement réalisable à cause du désaccord de conductivité à l'interface métal/semi-conducteur. Pour résoudre un tel problème, une solution serait d'avoir un semi-conducteur possédant un ferromagnétisme induit par des porteurs à température ambiante. Il n'y aurait alors plus de différence de conductivité entre la source (ou le drain) et le canal, l'injection de spins polarisés se ferait donc correctement.

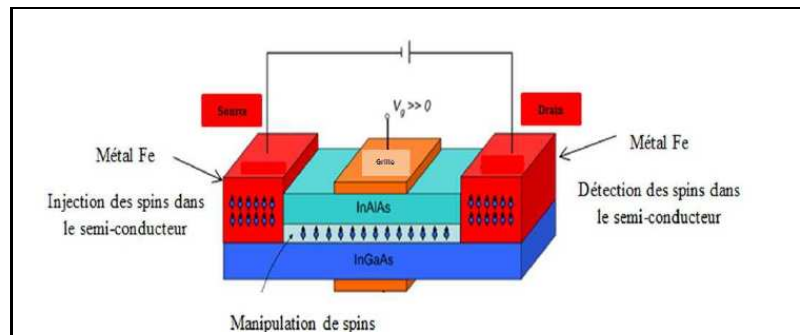


FIGURE 1.14 – Représentation schématique d'un transistor à Spin-FET [13]

Le challenge majeur est donc d'arriver à élaborer des semi-conducteurs (SC) aussi proches que possible des semi-conducteurs usuels de la microélectronique mais qui présentent en plus des propriétés magnétiques fortement couplées aux propriétés électroniques. Cela étendrait les avantages de l'électronique de spin et les possibilités de la microélectronique. Une des voies prometteuses dans la réalisation de tels matériaux est l'élaboration de **Semi-Conducteurs Magnétiques Dilués** ou l'acronyme en anglais **DMS** (pour Diluted Magnetic Semiconductors). Réaliser un DMS, consiste à concevoir un semi-conducteur possédant un ferromagnétisme induit par les porteurs de charge (électrons, trous)[15].

Pour réaliser un composant fonctionnant à l'aide du spin dans un matériau semi-conducteur, doivent être maîtrisées : Une injection efficace et contrôlée d'un courant polarisé en spin dans le semi-conducteur. Néanmoins, pour une utilisation pratique, le DMS doit conserver ses propriétés ferromagnétiques caractérisées par une température de Curie supérieure à la température ambiante[15].

1.2.5 Les semi-conducteurs ferromagnétiques

Les semi-conducteurs ferromagnétiques peuvent être divisés en deux familles distinctes suivant la concentration et la répartition des atomes magnétiques dans le semi-conducteur hôte : les semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique et les semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont repartis d'une manière aléatoire.

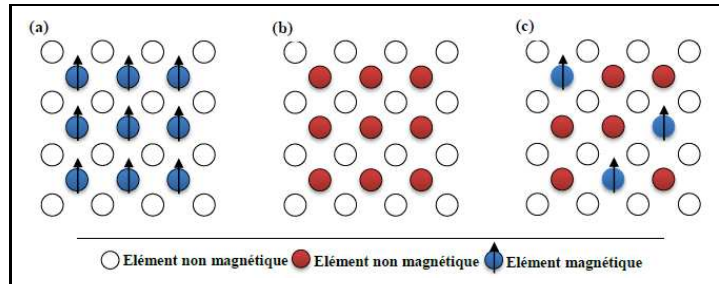


FIGURE 1.15 – a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire (DMS).

a) Les semi-conducteurs magnétiques : dans ces matériaux, l'ordre ferromagnétique et propriétés semi-conductrices coexistent. Les éléments magnétiques sont introduits en grande quantité et forment avec le semi-conducteur hôte un réseau ordonné. Cette classe de semi-conducteurs magnétiques comme par exemple, les chalcogénures d'euporium EuX ($X=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$) ou les semi-conducteurs de type spinelle comme le CdCr_2Se_4 , présentent un comportement ferromagnétique à basse température. Cependant, la structure cristalline de ces matériaux est très différente de celles des semi-conducteurs usuels de la microélectronique et ils sont donc difficilement intégrables(Figure 1.16.a).

c) Les Semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) : doivent leur nom au fait qu'au cours de leur élaboration un faible pourcentage (généralement 2 à 6%) d'ions magnétiques tels que Fe, Mn ou Co sont incorporés dans le semi-conducteur hôte pour lui conférer des propriétés ferromagnétiques. Les DMS présentent de grands avantages pour des applications de la spintronique(Figure 1.16.c).

1.2.6 Semi-conducteurs magnétiques dilués DMS

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont sous le feu des projecteurs de la communauté scientifique depuis le début des années 90. L'intérêt pour ces matériaux est stimulé par leurs applications dans l'électronique de spin. En effet, Le couplage semiconducteur / ferromagnétique nous laisse envisager un fort potentiel en spintronique et les applications seraient assez variées. Elles s'orientent vers les transistors de spin à effet de champ, la logique et des mémoire ultra denses non volatiles et des émetteurs de lumière à spin polarisée.

En fonction de la matrice semi-conductrice hôte nous distinguerons plusieurs types de DMS :

1. **Les DMS à base des semi-conducteur II-VI** : essentiellement tellurure et sélénure, dopés au Mn, au Fe ou au Co ont été intensivement étudiés au cours des années 70-80. Les propriétés magnétiques de ces DMS II-VI sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Les progrès des techniques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semi-conducteurs ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants. Actuellement les études se concentrent préférentiellement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétérostructures (par exemple puits quantiques) et sur les semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x, \text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$).
2. **Les DMS à base des semi-conducteurs IV-VI** : Ces matériaux ont une très grande densité de porteurs, suffisante pour que les interactions ferromagnétiques qu'ils véhiculent soient plus fortes que l'antiferromagnétisme. La possibilité de contrôler l'apparition d'une phase ferromagnétique par la densité de porteurs est connue dans ($\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$) depuis 1986. Toutefois ces matériaux ne sont pas compatibles avec ceux constituant l'électronique moderne, car leur structure cristallographique est différente.
3. **Les DMS à base des semi-conducteurs III-V** : (Essentiellement dopés au manganèse) font aujourd'hui l'objet de nombreuses publications. Le premier composé étudié en couches minces fut l'arséniure d'indium dopé au Mn. Le groupe d'H. Ohno a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène dans le ($\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$) ferromagnétique, puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semi-conducteurs III-V dopés Mn et notamment le composé ($\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$) qui fait l'objet, depuis 1996, de nombreuses publications expérimentales et théoriques. Dans les DMS III-V composés de manganèse, les ions magnétiques divalents Mn^{2+} sont accepteurs. Le couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs, domine. Le caractère magnétique et le dopage sont totalement liés, ce qui est un inconvénient de taille pour l'étude et la compréhension de ces systèmes.
4. **Les DMS à base des semi-conducteurs IV** : Les semi-conducteurs IV (Si, Ge) ont été les derniers à investir le champ d'étude des semi-conducteurs magnétiques dilués. La compatibilité avec la technologie à base silicium on en fait des candidats privilégiés pour leur abondance et coûts d'exploitation bas. Leur sous-représentations dans le monde des DMS tient probablement aux difficultés à y étudier la polarisation en spin des porteurs par des moyens optiques à cause des gaps indirects du silicium et du germanium. De plus, l'utilisation des semi-conducteurs IV a généralement pour conséquence la formation de composés métalliques (siliciures, germaniures).

1.2.7 Les semi-conducteurs magnétiques dilués à base de SiC

Les composants majoritaires de l'industrie de la microélectronique reposent sur les semi-conducteurs de la colonne IV et particulièrement le silicium. La réalisation de DMS à base de semi-conducteurs de la colonne IV pourrait donc être particulièrement intéressante puisque leur intégration à la technologie de la microélectronique en serait facilitée.

CHAPITRE 1. Etat de l'art

Malgré leur compatibilité en matière d'intégration dans l'industrie de la microélectronique, les résultats expérimentaux sur les semi-conducteurs de la colonne IV sont relativement peu nombreux. Or, au même titre que le ZnO ou le GaN, le Carbure de Silicium (SiC) présente une large bande interdite (3,0 eV pour le polytype 6H-SiC).

De plus le SiC possède d'excellentes propriétés de transport et a maintenant atteint une forte maturité dans l'industrie microélectronique. C'est donc un matériau très prometteur dans le domaine de la spintronique qui possède déjà de nombreuses applications dans les domaines des hautes fréquences et des fortes puissances.

Trouver un semi-conducteur dilué ferromagnétique à température ambiante et comprendre les mécanismes fondamentaux responsables de l'apparition de ce type de magnétisme est un défi majeur à soulever. Au vu des différentes possibilités de matériaux susceptibles d'être ferromagnétiques à température ambiante, le SiC dopé au MT semble être un candidat prometteur. Les premiers résultats expérimentaux sur le SiC implanté avec des métaux de transition ont été rapidement publiés dès 2001 par Theodoropoulou et al. [16], par exemple.

1.3 Généralités sur le carbure de silicium (SiC)

Dans cette troisième et dernière partie, nous allons présenter le matériau SiC et mis en relie ses propriétés physiques et électroniques.

1.3.1 État de connaissances du SiC

Le carbure de silicium (SiC) est un matériau synthétique qui est très peu présent à l'état naturel, on en trouve de très petites quantités dans quelques météorites ou sous forme de traces microscopiques dans certaines roches.

Le SiC a été découvert en 1824 de façon accidentelle par le scientifique suédois Jöns J. Berzelius (Fig. I.17) au cours d'une expérience pour produire artificiellement du diamant. Il est néanmoins connu en gemmologie sous le nom de moissanite en l'hommage au prix Nobel français Ferdinand H. Moissan (Figure 1.17) qui, en 1905, le découvre le premier à l'état naturel dans les fragments d'une météorite trouvée au fond du cratère Diablo Canyon (Arizona).

Ce matériau artificiel disponible aujourd'hui est donc entièrement synthétisé pour les besoins de la technologie. La production industrielle du carbure de silicium sous forme de poudre abrasive, appelé carborundum, débute en Pennsylvanie à partir de 1891 grâce au procédé d'Eugène G. Acheson. Aussi, pendant de nombreuses années, les applications de SiC se limitent-elles à l'exploitation de ses propriétés mécaniques exceptionnelles ainsi que de sa résistance à la température et aux agents chimiques corrosifs pour la réalisation de céramiques de revêtement.

Dès 1907, l'ingénieur Henri J. Round remarque les propriétés électroluminescentes de SiC. Toutefois, les recherches visant à la mise au point d'une future filière électronique SiC ne s'accroissent véritablement que dans le courant des années 1950 sous l'impulsion des

CHAPITRE 1. *Etat de l'art*

groupes militaires et spatiaux. Elles ont clairement pour objectif de répondre à une demande stratégique de nouveaux composants, pour la réalisation des quels les technologies classiques du silicium (Si) et de l'arséniure de gallium (GaAs) ne sont plus exploitables.

Le besoin de réaliser des composants à base de SiC conduit, très rapidement, de nombreux utilisateurs potentiels à intensifier leurs efforts pour essayer de produire des substrats de qualité satisfaisante. C'est Joseph A. Lely qui propose, en 1955, la première méthode de croissance de monocristaux de SiC de pureté électronique.

Néanmoins, le manque de reproductibilité du procédé, la taille réduite des cristaux obtenus et l'impossibilité de contrôler efficacement le dopage résiduel limitent fortement les possibilités d'applications. Des progrès réellement significatifs ne sont réalisés qu'à partir de 1978. L'idée initiale est simple et le mérite de sa mise en oeuvre en revient à Yu. M. Tairov et V. F. Tsvetkov. Ces auteurs introduisent un germe dans le procédé Lely permettant ainsi l'obtention de substrats de bonne qualité et de taille plus importante. En utilisant cette méthode, dite méthode de Lely modifiée (LML), il devient alors possible de faire croître de véritables monocristaux, de façon contrôlée. Depuis, d'autres techniques de croissance, plus performantes, ont été élaborées de sorte que dans le court terme, une production à l'échelle industrielle de composants électroniques basés sur SiC puisse être envisagée.



FIGURE 1.16 – Les découvreurs de SiC : J. J. Berzelius (à gauche) et F. H. Moissan (à droite, reçoit le prix Nobel de chimie).

La communauté scientifique du carbure de silicium conflue aujourd'hui dans de grands colloques périodiques tels l'ICSCRM (International Conferences on Silicon Carbide and Related Materials) et l'ECSCRM (European Conferences on Silicon Carbide and Related Materials). L'explosion du nombre de contributions à l'ICSCRM, depuis 28 à Washington en 1987 jusqu'à plus de 500 à Pittsburgh en 2005, témoigne d'un intérêt toujours croissant pour ce matériau.

1.3.2 Aspects structuraux

Une des particularités majeures du SiC est son polytypisme. Le polytypisme est en fait une forme particulière de polymorphisme dans une direction privilégiée. Le polymorphisme étant la possibilité pour un matériau de cristalliser suivant plusieurs structures.

CHAPITRE 1. Etat de l'art

Le SiC présente une grande variété de polytypes qui peuvent avoir des propriétés physiques légèrement différentes (par exemple la largeur du gap peut varier de 2.4 eV pour le 3C-SiC à 3.35 eV pour le 2H-SiC, les autres polytypes possèdent des gaps intermédiaires). De ce fait, l'appellation SiC est un nom générique recouvrant toutes les formes stoechiométriques connues de carbone et de silicium cristallisant en phase solide. En parlant de SiC, on ne fait donc pas référence à une forme cristallographique unique parfaitement identifiée comme pour Si ou GaAs mais à une famille de cristaux : ils sont tous différents mais partagent cependant certaines propriétés physiques fondamentales. Cette multitude de structures constitue l'ensemble des variétés allotropiques ou polytypes recensés de SiC. La littérature en rapporte aujourd'hui près de 200 se répartissant dans les géométries cubiques, hexagonales et rhomboédriques[17].

Le carbure de silicium est un composé binaire formé de deux atomes de la colonne IV du tableau périodique. Les structures électroniques des électrons de valence d'un atome isolé de C ([He]2s²2p²) ou de Si ([Ne]3s²3p²) sont très proches. Quelle que soit la variété allotropique, la structure cristalline du SiC a pour fondement principal la liaison Si-C. La structure cristalline du SiC en volume est similaire à celle du diamant. Pour chaque atome de C ou de Si, les quatre électrons de valence forment des orbitales hybrides de type sp³. Ainsi chaque atome de C (respectivement Si) est au centre d'un tétraèdre régulier formé par les atomes de Si (respectivement C) (Figure 1.18). La liaison Si-C est essentiellement covalente (88 % covalente et 12 % ionique, l'atome de C est plus électronégatif que Si)[17]. Celle-ci confère au matériau des propriétés particulièrement intéressantes et qui seront décrites au paragraphe 1.3.4. Le polytypisme du SiC provient du fait que les

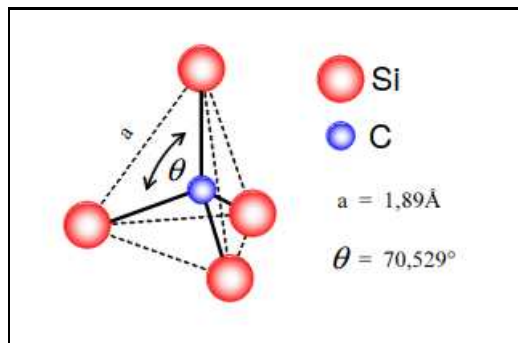


FIGURE 1.17 – Environnement tétraédrique d'un atome de carbone entouré de ses plus proches voisins.

tétraèdres, formés par un atome et ses quatre plus proches voisins, peuvent s'assembler de plusieurs manières. En effet, l'environnement des atomes vis à vis de leurs premiers voisins est donc identique dans toute la structure cristalline de SiC. Les tétraèdres sont arrangés de telle sorte que les atomes se situent dans des plans parallèles contenant des noeuds d'hexagones réguliers. Les polytypes diffèrent alors seulement par une séquence et une période d'empilement de ces plans ou bicouches silicium-carbone[17].

Les structures cristallographiques sont classées selon trois familles : cubique composée par un seul polytype de structure zinc blende appelé β -SiC, hexagonale et rhomboédrique regroupées sous le terme générique α -SiC.

Plusieurs notations existent pour définir les différentes structures cristallographiques.

CHAPITRE 1. Etat de l'art

La plus utilisée est celle de Ramsdell[18], chaque polytype est noté nX-SiC où n désigne la période élémentaire constituant le cristal et X la structure cristallographique : C pour cubique, H pour hexagonale et R pour rhomboédrique. L'unique forme cubique, aussi appelée est à faces centrées. Les phases rhomboédriques et hexagonales sont regroupées sous le nom générique. La structure du polytype 2H est de type wurtzite tandis que celle de 3C-SiC tient à celui de la blende de zinc. Les autres variétés cristallines mêlent les structures précitées, les plus populaires étant 4H et 6H-SiC. La représentation dans le plan $(11\bar{2}0)$, perpendiculaire au plan des bicouches (Figure 1.19), permet de visualiser aisément les trois types de position des atomes Si et C notés arbitrairement A, B et C pour quelques polytypes parmi les plus courants. Elle est très usitée car elle schématise précisément les séquences de superposition de chacun d'eux[17].

Une autre notation, celle de Jagodzinski [19], caractérise la séquence d'empilement par l'environnement hexagonal (h) ou cubique (k) des atomes. Comme mentionné plus haut, la sphère de coordinence délimitée par les atomes plus proches voisins de Si et C est identique en site hexagonal ou cubique. Par contre, l'environnement formé par les atomes seconds voisins, ou au-delà, peut être différent. Ainsi, dans 6H-SiC, il existe un site hexagonal et deux sites cubiques notés k_1 et k_2 . En principe, une correspondance entre les variétés allotropiques et le nombre de sites non équivalents peut être établie (Table. 1.1).

A partir de la nomenclature proposée par Jagodzinski, il est possible de calculer le pourcentage d'hexagonalité. Une relation linéaire le lie, effectivement, à la valeur de bande interdite (gap) de sorte que 0,33, 40, 50 et 100% soit respectivement affectés à 3C, 6H, 15R, 4H et 2H-SiC². Ainsi, par exemple, dans 6H-SiC, 33% des atomes Si et C sont dans des sites hexagonaux et 66% dans des sites cubiques[17].

TABLE 1.1 – Notations et hexagonalité des polytypes de SiC avec leur nombre correspondant de sites non équivalents.

Notation de Ramsdell	de	Notation ABC	Notation de Jagodzinski	Hexagonalité (%)	Nombre de sites non équivalents
3C		ABC	k	0	1
2H		AB	h	100	1
4H		ABCB	hk	50	2
6H		ABCACB	hkk	33	3

Il existe un très grand nombre de polytypes. Les plus courants sont les 3C, 4H ou 6H (Figure 1.19). Dans cette étude qui va concerner les DMS à base de SiC, nous nous intéresserons au seul polytype 3C.

2. Règle valable jusqu'à 50% d'hexagonalité.

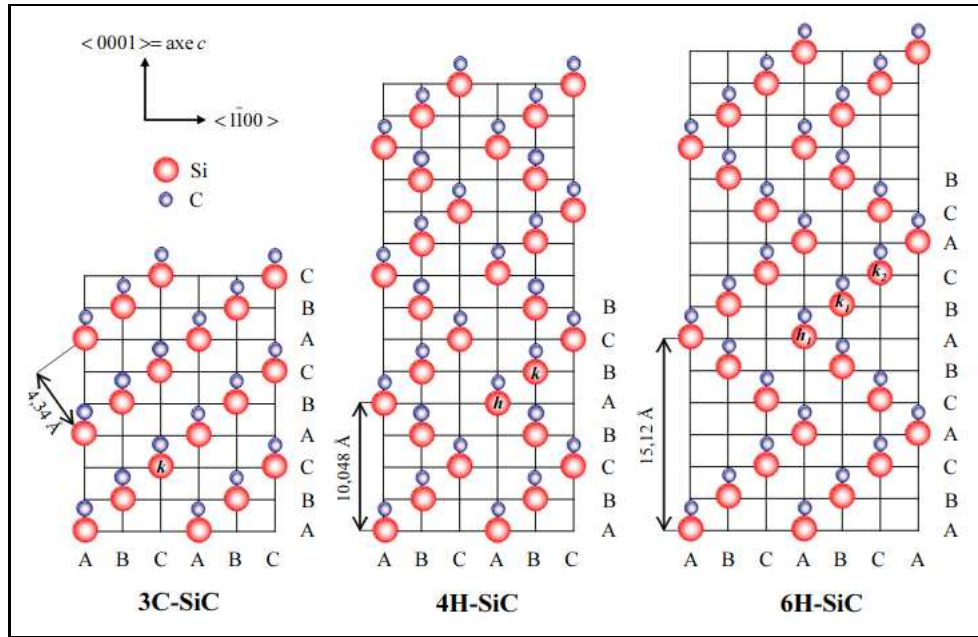


FIGURE 1.18 – Représentation dans le plan $(11\bar{2}0)$ du motif de base des polytypes 3C, 4H et 6H-SiC.

1.3.3 Propriétés électroniques du SiC

Les propriétés électroniques du SiC proviennent spécialement de la structure de bande et sont fortement liées au polytype. On observe d'un polytype à l'autre, des différences notables de ces propriétés électroniques. En particulier, la largeur de bande interdite varie de 2,3 à 3,3 eV, en passant de la forme cubique 3C-SiC à la forme wurtzite 2H-SiC. On définit donc, souvent, une loi d'échelle dans laquelle la largeur de bande interdite est directement proportionnelle au pourcentage d'hexagonalité (c'est-à-dire en fait au pourcentage de successions de bicouches non alternées ABA, BAB, ACA, etc. dans la cellule unitaire)[17].

Toutes ses variétés allotropiques sont des matériaux à bande indirecte de sorte que les transitions de la bande de valence à la bande de conduction soient accompagnées d'un changement de vecteur d'onde et donc de pertes énergétiques par émission de phonons. Ceci n'en fait pas un bon candidat pour les applications optroniques. Par contre, SiC est largement utilisé comme support pour la croissance de GaN pour diodes électroluminescentes.

La structure de bande est fortement dépendante de la maille cristalline. La Figure.1.20 montre que pour le 3C-SiC, le minimum de la bande de conduction se situe autour du point X tandis qu'il est au voisinage du point M pour le polytype 4H et, plus généralement, pour les structures hexagonales[17].

De façon rigoureuse, la bande interdite est dépendante de la température considérée. Ainsi existe-t-il une faible variation de la bande interdite E_g avec la température T . L'équation de Goldberg et al, déduite de l'expérience, en donne une expression pour le 3C-SiC :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{6.0 \times 10^{-4} T^2}{(T + 1200)} \quad (1.10)$$

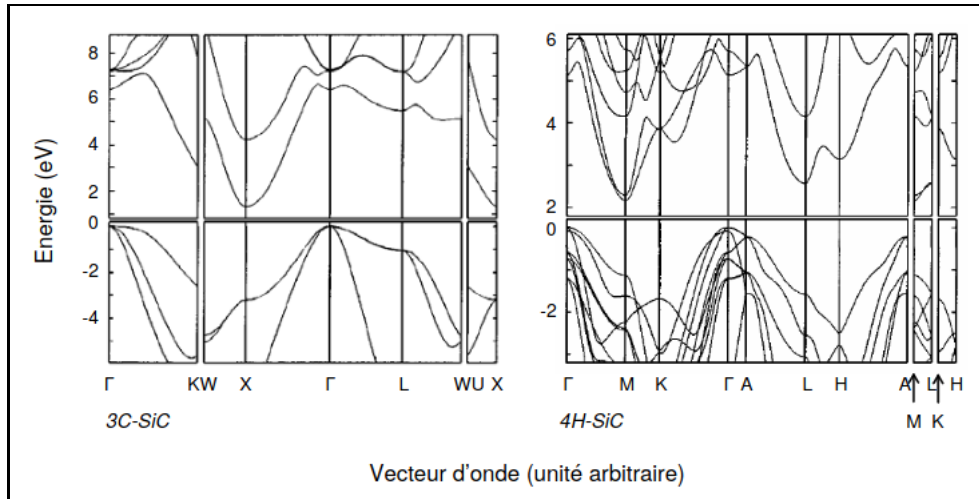


FIGURE 1.19 – Structures de bandes des polytypes 3C et 4H-SiC calculées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation de la densité locale.

avec $E_g(0)=2,396$ eV. La valeur du gap diminue donc lorsque la température augmente.

1.3.4 Propriétés physiques

Nous présentons dans ce paragraphe les propriétés physiques intéressantes du carbure de silicium qui en font un matériau idéal aux nombreuses applications dans les domaines thermomécaniques et électroniques.

Bien que de structure cristallographique différente, tous les polytypes connus de SiC présentent des propriétés physiques communes. Elles proviennent de la spécificité de la liaison chimique Si-C qui, microscopiquement, régit la plupart des propriétés mécaniques et thermiques ainsi que la forte résistance aux agents corrosifs. Comme nous l'avons évoqué auparavant, la nature de cette liaison Si-C est essentiellement covalente avec une contribution ionique de 12 %. En effet, le carbone est légèrement polarisé négativement. L'ionicité peut être mise en évidence par la piézoélectricité. Le SiC étant un composé polaire, la constante de couplage piézoélectrique est relativement importante.

La première des propriétés du SiC à avoir été exploitée est sa dureté (trois fois supérieure à celle du silicium) que seuls le diamant et le nitrure de bore sont capables de dépasser. Cette dureté bien connue du carborundum, provient directement de la faible valeur des distances interatomiques dans la liaison Si-C (0,194 nm), à comparer avec 0,234 nm pour silicium et 0,154 nm pour le diamant. Pour la même raison, la conductivité thermique de SiC est très largement supérieure à celle du silicium ou de l'arséniure de gallium (elle vaut quatre fois celle du silicium). En pratique, elle est de l'ordre de grandeur de celle du cuivre. Cette excellente conductivité thermique qui caractérise le carbure de silicium permet par exemple, une évacuation rapide de la chaleur produite dans un dispositif.

Le carbure de silicium est depuis longtemps utilisé dans l'industrie pour durcir les outils de découpe ou sous forme d'abrasif. De même, des fibres de SiC sont utilisées pour renforcer les matrices des matériaux composites à hautes performances mécaniques. Aussi

SiC fait partie des matériaux réfractaires à grand gap. De ce fait, il est très peu influencé par la température et peut opérer au-delà de 500°C alors que le silicium reste limité à 300°C. Il ne fond pas en-dessous de 35 atmosphères mais se sublime à haute température. Bozack et al. ont étudié les décompositions de surface selon la température de recuit et observent un enrichissement de la surface en carbone dès 800°C. Il est aussi peu sensible aux radiations[17].

La mobilité relativement restreinte des porteurs de charge présente un inconvénient évident pour les applications à la microélectronique. En revanche, les valeurs assez élevées de champ de claquage et de vitesse de dérive limite des électrons sont à l'avantage du carbure de silicium. Au vu de ces arguments, la miniaturisation des composants en SiC devrait se dérouler correctement[17].

1.3.5 Comparaison du SiC avec d'autres semiconducteurs

Le SiC est un matériau intéressant pour la microélectronique. Ces caractéristiques physiques en font un matériau prometteur pour le développement d'une électronique spécifique dans les domaines de la haute température, de la puissance et des hyperfréquences.

Afin de mieux nous rendre compte des potentialités électriques des principaux polytypes du SiC, nous dressons sur le Tableau. 1.2 leurs principales propriétés. Il est intéressant de comparer les propriétés du SiC avec celles d'autres semiconducteurs à grand gap. Pour cette raison, nous citons également celles des semiconducteurs les plus courants (Si et GaAs) et celles des autres semiconducteurs à grand gap étudiés à l'heure actuelle : le GaN et le diamant.

Le fait que SiC surclasse Si pour les applications en environnement sévère, apparaît évident à presque tous les stades. La question de l'intérêt du carbure de silicium par rapport au diamant reste toutefois posée puisque ce dernier est, sur de nombreux points, supérieur à tous les polytypes. Le choix du SiC repose tout simplement sur le fait que la technologie permettant d'obtenir de grandes surfaces de diamant monocristallin est balbutiantetandis que celle du SiC est déjà plus mature[20].

Une première analyse de ce tableau montre que le carbure de silicium possède comparativement aux autres semiconducteurs des valeurs élevées pour l'énergie de gap, le champ de claquage, vitesse de saturation et les mobilités. Détaillons plus précisément ces caractéristiques. La concentration en porteurs intrinsèques (thermiquement générés) à l'origine de courants de fuite dans les composants électroniques dépend de la valeur de E_g . Plus le gap est grand, plus l'énergie thermique à fournir aux électrons pour passer de la bande de valence à celle de conduction est importante. Les semiconducteurs à grand gap présentent donc des concentrations en porteurs intrinsèques faibles même à haute température. Par exemple, le 6H-SiC possède un niveau de porteurs intrinsèques aussi bas que 10^{14} cm^{-3} à 1000°C alors que le silicium perd ses propriétés semiconductrices dès 200°C en devenant conducteur. Cependant, cet avantage à haute température est insuffisant si le matériau n'a pas une bonne tenue en température. Par exemple, le diamant s'oxyde à l'air au-delà de 400°C et ZnO peut connaître une faible variation de sa stoechiométrie. En revanche, SiC résiste très bien à l'oxydation en formant un oxyde protecteur SiO_2 à une vitesse 10 à 100 fois plus faible que pour Si[21].

CHAPITRE 1. Etat de l'art

TABLE 1.2 – Propriétés physiques à température ambiante des principaux polytypes du SiC comparées à celles de Si, GaAs, Diamant, GaN et ZnO.

Propriétés	Si	GaAs	6H-SiC	3C-SiC	4H-SiC	Diamant	GaN	ZnO
Gap(eV) à 300k	1.1	1.42	3.0	2.4	3.26	5.5	3.4	3.4
Paramètre de maille (°A)	5,43	5,65	a=3.08 c=15.12	4,36	a=3.08 c=10.08	3,56	a=3.19 c=5.18	a=3.25 c=5.20
Point de fusion °C	1414	1237	2830	2830	2830	3200	2500	1975
Champ de claquage (10^6 V/cm ⁻¹)	0.25	0.4	2.5	2.12	1	10	5	/
Mobilité électronique (cm ² . V ⁻¹ .s ⁻¹)	1500	8500	800	1000	350	2200	900	200
Vitesse de saturation (10^7 cm.s ⁻¹)	1.12	2.0	2	2.5	2	2.7	2.7	3.0
conductivité thermique (W/cm.K)	1.5	0.5	4.9	3.6	3.7	20	1.3	1.3
Mobilité des trous (cm ² . V ⁻¹ .s ⁻¹)	600	400	90	40	98	1600	150	5-50

La forte conductivité thermique du SiC, supérieure à celle du cuivre (4 W/cm.K), lui permet de dissiper efficacement la chaleur générée dans un composant en fonctionnement et donc de limiter son auto-échauffement. Cela est particulièrement vrai pour les composants de puissance pour lesquels SiC est tout à fait adapté en raison de son fort champ de claquage. Toutes ces propriétés font du SiC un matériau de choix pour les applications hautes températures et/ou fortes puissances. Par ailleurs, la forte énergie de liaison Si-C (5 eV) lui donne un caractère réfractaire et une excellente inertie chimique, lui permettant de résister aux rayonnements énergétiques et aux environnements corrosifs.

Comme le silicium ou le diamant, SiC a un gap indirect qui limite fortement son utilisation en optoélectronique, même si l'une des premières diodes émettant dans le bleu fut fabriquée en SiC. Ce matériau trouve cependant des débouchés importants dans le secteur optoélectronique car il se révèle être un substrat très adapté à la croissance de GaN,

CHAPITRE 1. Etat de l'art

semiconducteur ayant connu la plus forte progression industrielle cette dernière décennie pour la réalisation de diodes bleues ou même blanches[21].

Soulignons aussi que les performances théoriques du diamant et du nitrure de gallium sont bien meilleures que celles du SiC pour les mêmes applications. Cependant, le diamant est loin de voir une issue industrielle. Même si de nombreux aspects de la technologie diamant sont maîtrisés en laboratoire, son développement ne semble pas «amorçable» tant qu'il n'existe pas de procédés de croissance massive capable d'élaborer des monocristaux centimétriques. Technologiquement, SiC est à l'heure actuelle le seul matériau capable de combler les lacunes des autres semiconducteurs dans les domaines des hautes températures, des hautes puissances et des hautes fréquences[21].

1.4 Conclusion

Ce premier chapitre a permis de présenter les fondements de base et les généralités sur le magnétisme, la spintronique et les semi-conducteurs magnétiques dilués à base du 3C-SiC. Le but est de donner une large présentation des thèmes étudiés dans ce travail de mémoire.

Pour ce faire, nous avons rappelé, un certain nombre de notions de base du magnétisme, notions qui nous serviront de point de départ dans les chapitres suivants et d'établir le cadre théorique nécessaire à l'étude des propriétés magnétiques des matériaux traités dans notre manuscrit.

L'objectif de rappels sur la spintronique était de montrer les perspectives d'ouverture de cette nouvelle voie de l'électronique. Tout en soulignant la grosse tâche à mettre en oeuvre par les chercheurs pour arriver à l'intégrer dans l'électronique traditionnelle. Ainsi, une famille de nouveaux matériaux magnétiques est née : il s'agit des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Après un bref historique, on a exposé la réalisation de ces nouveaux composants, aussi proches que possible des semi-conducteurs usuels et présentant des propriétés magnétiques très couplées aux propriétés électroniques. Un état de l'art du SiC est ensuite présenté du point de vue expérimental et théorique.

Bibliographie

- [1] M.Cyrot. et. al, " *Magnétisme FONDLEMENTS I* ", Grenoble-France : EDP sciences, (2000).
- [2] Ph.Robert, "Matériaux de l'électrotechnique.Traité l'électricité, Presse polytechniques Romandes. Troisième édition,(1989).
- [3] C.Kittel,"Introduction to Solid State Physics".Quatrième édition,(1971)
- [4] J. Degauque, Matériaux à propriétés magnétiques dures : notions de base, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques.
- [5] D. C. Jiles, Introduction to magnetism and magnetic materials, Chapman and Hall, (1998).
- [6] Maria Marins de Castro Souza,Commutation précessionnelle de mémoire magnétique avec polariseur à anisotropie perpendiculaire,(THÈSE de doctorat),L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE, (2006)
- [7] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Physical Review Letters*, 61 :2472, (1988).
- [8] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B*, 39 :4828, (1989).
- [9] B. Dieny, V.S. Speriosu, S.S.P. Parkin, B.A. Gurney, D.R. Wilhoit, and D. Mauri.Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers. *Physical Review B*, 43 :1297, (1991).
- [10] M. Julliere. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics Letters A*, 54 :225,(1975).
- [11] Amina Neggache,"Propriétés électroniques des alliages d'Heusler $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ et Co_2MnSi ",THÈSE,Université de Lorraine,(2014)
- [12] S. Datta, B. Das, "Electronic analog of the electro-optic modulator" *Appl. Phys. Lett.*, 56, 665, (1990).
- [13] W.J. Gallagher and S. P. P. Parkin, "Development of the magnetic tunnel junction MRAM at IBM : From first junctions to a 16-Mb MRAM demonstrator chip", *IBM J. Res. and Dev.* 50 (2006), 1-5.
- [14] Mamadou Lamine Diallo,"Apport de la sonde atomique tomographique dans l'étude structurale et magnétique du semi-conducteur magnétique 6H-SiC implanté avec du fer",Normandie Université,THÈSE de doctorat.
- [15] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton,R. G. Wilson, and J. M. Zavada, Magnetic Properties of Fe- and Mn-Implanted SiC,*Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 4, no. 12, p. G119, (2001)

- [16] Jeremie LEFEVRE, "Etude des effets D'irradiation dans le polytype cubique du CARBURE DE SILICIUM PAR LES TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES DE PHOTOLUMINESCENCE ET DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE", these, Ecole Polytechnique, Palaiseau. (2008)
- [17] L. S. Ramsdell. Am. Mineralogist, 32 (1947), p. 64.
- [18] H. Jagodzinski. Acta. Cryst., 2 (1949), p. 201.
- [19] W. J. Choyke, D. R. Hamilton, and L. Patrick. Phys. Rev., 133 (1964), p. A1163.
- [20] M. J. Bozack. Surface studies on SiC as related to contacts. Phys. Stat. Sol. B, 202 (1997), p. 549.
- [21] Frédéric Mercier, "Cristallogenèse de carbure de silicium cubique en solution à haute température", Thèse, Institut Polytechnique de Grenoble, (2009).

Troisième partie
Outils Théoriques

Chapitre 2

Théorie de la fonctionnelle de la densité et Méthodes ab initio

Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes de calculs quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des grandeurs physiques et chimiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons), telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation...etc. C'est une méthode dite de premier principe (ab initio). En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système quantique donné à plusieurs corps, les méthodes ab initio visent à résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience ce qui permet de calculer numériquement les états électroniques de ce système afin d'en extraire les principales propriétés.

Ce second chapitre contient les rappels théoriques qui mettent en place le cadre dans lequel ces travaux de mémoire ont été effectués et vont être présentés dans le chapitre suivant. Dans un premier temps, nous allons décrire les approximations quantiques fondamentales introduites pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un système complexe, à savoir l'approximation de Born-Oppenheimer, l'approximation de Hartree et l'approximation de Hartree-Fock. Ensuite, nous expliquons comment le potentiel d'échange-corrélation peut être traité à travers différentes approximations (LDA, GGA et MBJ).

Enfin, les principaux fondements de la DFT, de la méthodes ab initio FP-LAPW ainsi que le code Wien2k ayant permis l'étude de la structure électronique et des propriétés magnétiques du DMS : SiC dopé au MT (MT = V, Cr, Mn et Fe) seront présentées.

2.1 Equation de Schrödinger indépendante du temps

L'un des problèmes fondamentaux de la physique et de la chimie quantique est la description de la structure des systèmes à plusieurs corps. Ces systèmes comprennent un très grand nombre de particules (électrons et noyaux) en interaction. Dans le cas des processus stationnaires, l'état fondamental du système est décrit par l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

Où :

H : L'opérateur Hamiltonien, il incorpore tous les termes d'énergies du système à étudier et s'obtient en remplaçant dans l'expression classique de l'énergie totale des grandeurs physiques par les opérateurs qui leurs sont associés en mécanique quantique.

ψ : Fonction propre du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système.

E : Energie totale ; elle s'obtient en appliquant l'hamiltonien H sur la fonction d'onde. Pour un système isolé à n électrons et N noyaux, l'hamiltonien contient tous les termes d'énergie cinétique et potentielle, il s'écrit comme suit [1] :

$$H = T_n + T_e + V_{e-n} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (2.2)$$

Les termes apparaissant dans l'hamiltonien prennent les formes explicites suivantes :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=0}^{N_n} \frac{\Delta \vec{R}_k}{M_n} \quad \text{est l'opérateur énergie cinétique des noyaux.}$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=0}^{N_e} \frac{\Delta \vec{r}_j}{m_e} \quad \text{est l'opérateur énergie cinétique des électrons.}$$

$$V_{e-n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{k=1}^{N_n} \frac{Z_k e^2}{|\vec{R}_k - \vec{r}_j|} \quad \text{est l'opérateur énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux (interaction coulombienne attractive électron-noyau).}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{k=j+1}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|} \quad \text{est l'opérateur d'énergie potentielle des électrons (interaction coulombienne répulsive électron-électron).}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^{N_n} \sum_{k'=k+1}^{N_n} \frac{Z_k Z_{k'} e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_{k'}|} \quad \text{est l'opérateur énergie potentielle des noyaux (interaction coulombienne répulsive noyau-noyau).}$$

Où :

Z_k : représente le nombre atomique de l'atome k ,

e : le module de la charge de l'électron,

m_e et M_n : la masse des électrons et noyaux respectivement,

\vec{r}_j : définissent les positions des électrons,

$\vec{R}_k; \vec{R}_{k'}$: définissent les positions des noyaux.

On ne peut arriver à des solutions exactes de l'équation de Schrödinger que dans le cas des systèmes à deux corps (atome d'hydrogène, oscillateur harmonique, ...). Pour un atome polyélectronique ou un système à plusieurs corps l'équation de Schrödinger n'est pas soluble exactement. On a recourt donc à trois approximations pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules en interaction.

2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation faite dans la théorie de la structure électronique est l'approximation de Born-Oppenheimer [2] ou l'approximation adiabatique, qui consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux.

des particules quantiques. En se basant sur l'importante différence de masse entre les deux types de particules. Rappelons que le noyau le plus léger, le proton, a une masse au repos égal à 1836 fois celle de l'électron. Le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons. Par conséquent, les électrons répondent presque instantanément aux changements des positions des noyaux. De là, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée et l'énergie de répulsion noyaux-noyaux devient constante. Dans ce cas $T_{n-n}=0$ et V_{n-n} est constante .

La fonction d'onde du système est approximée par le produit :

$$\psi(r_i, R_A) = \psi_e(r_i, R_A)\psi_n(R_A) \quad (2.3)$$

La fonction d'onde des noyaux, $\psi_n(R_A)$ est indépendante des positions (\vec{r}_i) des électrons qui sont moyennées en un nuage. La fonction d'onde « électronique » $\psi_e(r_i, R_A)$ est fonction propre de H_e .

$$H_e\psi_e(r_i, R_A) = E_e(R_A)\psi_e(r_i, R_A) \quad (2.4)$$

$E_e(R_A)$: est l'énergie électronique, c'est-à-dire l'énergie totale des électrons dans le champ des N noyaux, plus l'énergie d'interaction entre noyaux.

Ainsi l'hamiltonien du système dans l'équation (2) s'écrit sous la forme :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \quad (2.5)$$

2.3 Approximations de Hartree

En 1927, D.R. Hartree [3,4] proposa une méthode approchée de résolution de l'équation de Schrödinger pour les atomes polyélectronique. C'est la méthode du champ auto cohérent, qu'on nomme le plus souvent par l'expression anglaise self-consistent (sigle SCF : « selfconsistent field »).

Cette méthode consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, donc que leur mouvement est décorrélé on arrive donc à remplacer l'interaction de chaque électron avec le reste de l'atome par l'interaction avec un champ

CHAPITRE 2. Outils théoriques

moyen créé par le noyau et l'ensemble des autres électrons. La fonction d'onde totale est le produit de fonctions d'ondes mono-électronique. L'hamiltonien s'écrit alors, comme une somme des Hamiltoniens décrivant un seul électron :

$$H = \sum H_i \quad (2.6)$$

On obtient alors une équation de Schrödinger pour chaque fonction d'onde (ou orbitale) $\psi_i(r)$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.7)$$

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (2.8)$$

$$U_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon |\vec{r}_i - \vec{r}_k|} \quad (2.9)$$

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.10)$$

Où :

$U_i(r_i)$: est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

\vec{r}_k : est la position fixe des noyaux k.

$V_i(r_i)$: est le champ effectif de Hartree.

La fonction d'onde du système électronique entier est approximée par le produit de fonctions d'ondes à une particule, orthogonales entre elles et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons, soit :

$$\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \prod_i \psi_i(r_i) \quad (2.11)$$

Et :

$$E = E_e = \sum_{i=1}^{N_e} E_i \quad (2.12)$$

Avec :

$$H_i \psi = E_i \psi \quad (2.13)$$

Le principe variationnel est utilisé pour chercher les fonctions d'ondes qui minimisent l'énergie du système.

La méthode de Hartree a négligé la corrélation entre les mouvements des électrons individuels et ne satisfait pas au principe d'exclusion de Pauli qui stipule que la fonction d'onde décrivant un système à plusieurs corps doit changer de signe lors de la permutation des coordonnées de deux électrons quelconques ce qui implique une surestimation de la répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique.

2.4 Approximations de Hartree-Fock :

De nombreuses améliorations ont été introduites par V. Fock en 1930 [5] à l'approximation de Hartree pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli en introduisant les spins. L'électron étant un fermion (particule de spin 1/2), la fonction d'onde $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ d'un système atomique à N électrons doit être antisymétrique sous l'échange de n'importe quelle paire de coordonnées (r_i, r_j) .

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \psi_1(r_{p_1}) \psi_2(r_{p_2}) \dots \psi_N(r_{p_N}) \quad (2.14)$$

Où les fonctions d'onde monoélectroniques sont des spin-orbitales :

$$\psi_{nlm_l m_s}(r) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \chi_{\frac{1}{2}, m_s}(\sigma) \quad (2.15)$$

et (r_1, r_2, \dots, r_N) désigne une permutation de la suite $(1, 2, \dots, N)$. Si P est une permutation paire, $(-1)^P = 1$, sinon $(-1)^P = -1$.

Une expression de la fonction d'onde ψ est donnée sous la forme d'un déterminant de Slater [6] :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \psi_2(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (2.16)$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

$\psi_i(r_i) = \phi_i(r_i) \alpha(\xi_i)$ avec ξ_i la variable de spin $\pm \frac{1}{2}$.

Suivant une procédure variationnelle la meilleure fonction satisfait les équations de Hartree-Fock

$$(-\nabla_i^2 + V_N(r) + V_H(r)) \psi_i(r) + V_X(r) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.17)$$

Où V_X est le terme d'échange ajouté .

$$V_X \psi_i(r) = - \sum_{j \neq i} \int dr' \frac{\psi_j^*(r') \psi_i(r)}{|r - r'|} \psi_j(r) \quad (2.18)$$

D'après les équations simplifiées (2.16), on s'aperçoit que l'approximation de Hartree-Fock permet de traiter le problème à N corps comme un problème à un corps dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif. La résolution de l'équation de Schrödinger revient à résoudre N équations monoélectroniques de type Hartree-Fock de façon auto-cohérente, ce qui rend la méthode assez lourde.

La théorie de l'approximation de HF est assez précise pour décrire les atomes et les molécules, mais moins appropriée pour les solides périodiques. Une théorie plus puissante pour les solides est la théorie fonctionnelle de la densité.

2.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Malgré la séparation du mouvement électronique et du mouvement nucléaire introduite précédemment, la solution de l'équation de Schrödinger reste impossible dans la plupart des cas sans approximation supplémentaire.

Entre 1964 et 1965, une méthode alternative, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[6.7], a été suggérée par Hohenberg, Kohn et Sham. Cette dernière propose de calculer l'énergie d'un système grâce à sa densité électronique et non grâce à sa fonction d'onde.

Raisonnement sur la densité va non seulement permettre de simplifier grandement les calculs (la densité électronique $\rho^\theta(r)$ ne dépend plus que de 3 variables d'espace et d'une de spin $\theta = \uparrow$ ou \downarrow) mais aussi de simplifier le raisonnement physique. En effet, réfléchir sur une quantité simple et facilement représentable comme la densité est bien plus aisé que de s'appuyer sur l'abstraite et très complexe fonction d'onde.

Nous allons nous efforcer tout au long de cette section de décrire au mieux la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous commencerons par passer en revue les bases historiques introduites dans les années 60, et nous les compléterons jusqu'à aboutir à la formulation moderne à partir de laquelle ont été développés les codes de calcul employés dans un grand nombre de laboratoires aujourd'hui. Cette théorie a été récompensée par un prix Nobel de chimie en 1998[8].

2.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'ossature théorique de la DFT est continue dans les deux théorèmes suivants :

✂ **Premier théorème de Hohenberg et Kohn** : la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$ d'un système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, est uniquement déterminée par ce potentiel, à une constante additive près.

L'énergie totale de l'état fondamental est :

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] + V_{n-e}[\rho(r)] \quad (2.19)$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés dans une fonctionnelle dite de Hohenberg et Kohn F_{HK} :

$$F_{HK} = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad (2.20)$$

La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn contient la fonctionnelle de l'énergie cinétique électronique et la fonctionnelle de l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles sont inconnues.

$$V^{ext}[\rho(r)] = V_{n-e}[\rho(r)] = \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \quad (2.21)$$

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \quad (2.22)$$

$$E[\rho(r)] = \langle \psi | T + V_{ext} | \psi \rangle \quad (2.23)$$

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{XC}[\rho(r)] \quad (2.24)$$

Cette équation comprend les termes d'énergie cinétique $T[\rho(r)]$ qu'aurait le gaz d'électron de densité $\rho(r)$ s'il était sans interaction. Le second terme est l'énergie de Hartree traduisant l'interaction électrostatique classique entre électrons et le troisième terme correspond à l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$ qui est une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$.

E_{XC} Tient compte de tous les effets d'interaction qui ne sont pas déjà pris en compte dans le terme de Hartree et la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction. C'est ce dernier terme qu'il est impossible de déterminer de façon exacte.

Il est clair d'après ce premier théorème que toutes les propriétés de l'état fondamental sont contenues dans la densité électronique, mais il reste à déterminer un mécanisme pour rendre ce théorème réalisable en pratique. Ceci fait l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

✂✂ Le second théorème : Il existe une fonctionnelle universelle unique $E[\rho(r)]$ exprimant l'énergie totale en fonction de la densité électronique $\rho(r)$, telle que pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle; la densité $\rho(r)$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(r)$ de l'état fondamental; on a l'inégalité suivante :

$$E[\rho_0(r)] \leq E[\rho(r)] \quad (2.25)$$

Avec :

$$E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)] \quad (2.26)$$

L'équation (2.21) traduit donc le fait qu'il est possible de déterminer l'état fondamental en minimisant $F_{HK}[\rho(r)]$ avec pour contrainte la conservation du nombre total d'électrons N . La densité par rapport auxquelles on minimise doit vérifier la condition :

$$\int \rho(r) dr = N \quad (2.27)$$

Ainsi, pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, on va chercher à minimiser l'expression (2.18) sous la contrainte (2.27)

$$\left[\frac{\delta E(\rho)}{\delta \rho} \right] = 0 \quad (2.28)$$

2.5.2 Les équations de Kohn-Sham

La théorie de Kohn-Sham [7] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant

dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.29)$$

Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (2.30)$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), V_{XC} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.31)$$

Avec $i = 1, \dots, N$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial V_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (2.32)$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto cohérente, l'ensemble des équations (2.31), appelés équations de Kohn-Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{XC} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de r . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

2.5.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Trois catégories d'effets résultent des interactions entre les électrons :

1. L'effet d'échange, encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié

au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde ψ .

2. La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $1/|r - r'|$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.
3. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de «selfinteraction» qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

2.5.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'idée de l'approximation de la densité locale (LDA) [9-10-11], est de considérer la densité électronique d'un système inhomogène comme celle d'un gaz homogène localement, par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point r . On définit alors l'énergie d'échange-corrélation par :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (2.33)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ l'énergie d'échange-corrélation par électron, pour un gaz d'électrons homogène (uniforme), c'est une énergie qui peut être partitionnée en une partie d'échange $\varepsilon_x(\rho)$ et une partie de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (2.34)$$

Plusieurs valeurs pour l'énergie d'échange $\varepsilon_x(\rho)$ peuvent ainsi être utilisées. Par exemple, l'énergie d'échange formulée par Dirac [12] : est de la forme :

$$\varepsilon = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(r)^{\frac{3}{4}} d^3r \quad (2.35)$$

La partie corrélation ne peut être exprimée de manière exacte. Par conséquent, de nombreuses approximations basées sur les calculs de Monte Carlo quantique sont utilisées : c'est en fait une paramétrisation de ces résultats via des règles de sommes et des comportements aux limites. On cite ici quelques formes de potentiel et l'énergie de corrélation :

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr} \quad (2.36)$$

Où $\varepsilon_c(r_s)$ représente l'énergie de corrélation et r_s un paramètre qui décrit le rayon d'une sphère contenant en moyenne un électron dans un système électronique homogène de densité ρ . Avec :

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.37)$$

Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes f ou d étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques.

2.5.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximations)[9-10] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité $\rho(\vec{r})$ alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(\vec{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$.

Dans cette approximation, l'expression d'énergie échange-corrélation s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient sera sous la forme suivante :

$$E_{XC}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3r \quad (2.38)$$

$f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

Il existe plusieurs versions de la GGA les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [12-13] et Perdew, Burke et Ernzerhof [14-15].

Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules de compressibilité. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits.

2.5.3.3 Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin : ρ^σ est différente de $\rho^{-\sigma}$ qui représentent respectivement les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire. L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] dr \quad (2.39)$$

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) f [\rho^\sigma(r), \rho^{-\sigma}(r) \nabla\rho^\sigma(r), \nabla\rho^{-\sigma}(r)] d\vec{r} \quad (2.40)$$

2.5.3.4 L'Approche mBJ

Comme il est connu, les approximations LDA et GGA sous-estiment beaucoup l'énergie du Gap surtout pour le cas des semiconducteurs; bien évidemment il existe d'autres méthodes qui fournissent des résultats plus proches de ceux détenus expérimentalement comme les fonctionnels hybrides et la méthode GW; mais malheureusement ces dernières, sont plus couteuses. Pour améliorer les résultats prédits, en 2006 Becke et Johnson [16] ont combiné leur propre potentiel d'échange, noté BJ, au potentiel de corrélation de la LDA, donnant naissance à une nouvelle approche nommée BJLDA. En 2007 Tran et Blaha [17] ont étudié une série de matériaux avec l'approche nommée BJLDA, mais les résultats trouvés n'étaient pas convainquant, l'énergie du gap est toujours sous-estimée. Tran et Blaha, en se basant sur la BJLDA, ont amélioré les résultats prédits d'une façon appréciable en introduisant une modification au potentiel d'échange BJ qui devient mBJ (modified Becke Johnson) et qui est souvent désigné par TB, c'est-à-dire Tran et Blaha. Une grande amélioration des énergies du gap a été observée suite à l'utilisation de la mBJLDA.

Le potentiel mBJLDA est de la forme [18] :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = c V_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (2.41)$$

Le terme $V_{x,\sigma}^{BR}(r)$ le potentiel de Becker-Roussel (BR) [19] modélisant le potentiel coulombien créé par les trous d'échange, $\rho_{\sigma}(r)$ est la densité électronique dépendante du spin, $t_{\sigma}(r)$ représente la densité d'énergie cinétique et enfin, nous avons le paramètre c (2.42) :

$$c = \alpha + \left(\beta \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)} d^3r \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.42)$$

α et β sont des paramètres réglables (par défaut, leur valeurs sont : $\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$), tandis que V_{cell} est le volume de la cellule unitaire.

2.6 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

Le problème majeur qui se pose lorsque l'on veut décrire les fonctions d'onde de Kohn et Sham est le choix d'un ensemble de base adéquat est crucial. En effet, la précision de l'approximation, ainsi que le temps de calcul nécessaire, dépendent fortement de ce choix. Non seulement la taille de la base, mais aussi la forme des fonctions de base joue un rôle majeur dans la réduction du coût de calcul. On distingue deux principales catégories de méthodes de DFT : les méthodes tout électrons et les méthodes dites pseudo-potentiels.

Notre travail est basé sur une méthode de la première catégorie c'est la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave), qui a été développée par Andersen [20], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [21,22].

Cette méthode fournit une base plus précise pour la résolution des équations de Kohn et Sham et pour le calcul de structure de bande des réseaux cristallins. Une nouvelle

technique pour résoudre l'équation de Poisson [23] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces.

2.6.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

À la recherche d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, l'espace cristallin peut être divisé en deux régions (figure 2.1) :

1. une région appelée région interstitielle (I) éloignée des noyaux où les électrons sont plus ou moins libres.
2. une région à l'intérieur de sphères atomiques « Muffin tin » à la proximité du noyau, les électrons se comportent plus ou moins comme s'ils étaient dans un atome isolé.

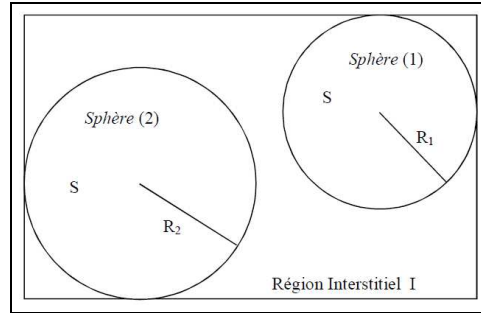


FIGURE 2.1 – La répartition de la maille élémentaire en sphère atomique et en région interstitielle.

Il paraît possible de décrire les fonctions d'onde électroniques différemment à l'intérieur et à l'extérieur des sphères. La solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane dans la région interstitielle(I), tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale dans les sphères.

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (2.43)$$

Avec φ est la fonction d'onde, Ω est le volume de la maille unitaire et u_l est la solution radiale de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique moyenne $V(r)$ centré sur l'atome, à l'énergie donnée E_l :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad (2.44)$$

C_G et A_{lm} sont les coefficients d'expansion, E_l est le paramètre de l'énergie, V la composante sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales $u_l(r)$ de l'équation (2.43), sont orthogonales à chaque état propre de Hamiltonien qui s'annule aux limites de la sphère.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Nous devons considérer que les ondes planes à l'extérieur des sphères *muffin tin* se raccordent avec les fonctions à l'intérieur de celle-ci, assurant ainsi la continuité sur la

surface des sphères. Pour construire ceci, développons les coefficients A_{lm} en fonction du coefficient des ondes C_G planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R_1)} \sum_G C_G J_l(|k + g|R_1) Y_{lm}^*(K + G) \quad (2.45)$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère dont le rayon de la sphère R_{mt} .

Les coefficients A_{lm} présentent quelques difficultés liées à la fonction u_l qui apparaît au dénominateur. En effet, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l pour lesquelles la valeur de u_l peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une discontinuité des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane et par conséquent, les coefficients A_{lm} divergent. Dans la pratique, le calcul est tronqué à une valeur max l_{max} de l et nous limitons également le développement en ondes planes dans la zone interstitielle aux vecteurs du réseau réciproque tels que $\max K \leq K_{max}$. De plus, si les bandes se produisent près de l'asymptote, des difficultés numériques peuvent se produire, c'est le problème de l'asymptote. Afin de remédier à ce problème plusieurs améliorations à la méthode APW ont été développées, notamment celles présentées par Andersen [20].

2.7 Principe de la méthode FP-LAPW :

La présence de la discontinuité aux limites des sphères MT et la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base dans la méthode APW était le principal inconvénient, néanmoins elle fonctionne au mieux pour les systèmes simples avec seulement peu de valeurs propres. L'amélioration apportée par Anderson en 1975 dans ce formalisme comparativement à la méthode APW consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $u_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad (2.46)$$

La fonction d'onde s'écrit alors comme suit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (2.47)$$

Les B_{lm} représente les coefficients de la dérivé par rapport à l'énergie et sont de même nature que les coefficients A_{lm} donc la méthode LAPW consiste à déterminer des fonctions radiales et leurs dérivées, ainsi que la détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} qui assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT.

Le problème fondamental de la FP-LAPW est le traitement des états semi-cœur qui sont des états intermédiaires entre les états de valence et les états de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

2.7.1 La Méthode LAPW+LO (Singh en 1991) :

Singh [24] a proposé ces orbitales, notées « LO », sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions. Les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} . Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm}u_l(r) + B_{lm}\dot{u}_l(r) + C_{lm}(r, E_{LO})] Y_{lm}(r) & \mathbf{r} \in S \end{cases} \quad (2.48)$$

2.7.2 La méthode L/APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquiert toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [25] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo ». Une base « APW+lo » est donc définie par l'association des fonctions suivantes :

- a. Des fonctions APWs pour un jeu d'énergies fixées, E_l

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & \mathbf{r} \in S \end{cases} \quad (2.49)$$

- b. Des orbitales locales :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm}u_l(r) + B_{lm}\dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & \mathbf{r} \in S \end{cases} \quad (2.50)$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée.

2.8 Le Code Wien2k :

Le code WIEN2k est un ensemble de programmes informatiques, écrit en langage fortran qui a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz [26] de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990.

Le code wien2k est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode FPLAPW. Il comporte plusieurs programmes séparés et liés par un script C-SHEL permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents. Pour commencer, certains fichiers d'entrée doivent être créés. Parmi eux, le "case.struct" est le fichier d'entrée maître qui contient tous les détails de la structure tels que les paramètres de maille, les positions des atomes à l'intérieur de la cellule, le type de réseau, le nombre atomique de chacun des atomes et le groupe d'espace.

Après avoir généré le fichier "case.struct", plusieurs commandes doivent être appelées pour générer d'autres fichiers d'entrée nécessaires à l'exécution d'un calcul auto-cohérent (SCF) (self-consistent field).

2.8.1 L'initiation

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

- Pour initialiser les calculs, il est nécessaire d'exécuter les commandes suivantes [27] :
- **x nn** : C'est un programme qui calcul les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique, et vérifie le chevauchement des sphères muffin tin.
 - **x sgroup** : Ce programme utilise les données de « case.struct » et détermine le groupe d'espace ainsi que tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents et produire un nouveau fichier structural avec le type de réseau approprié.
 - **x symmetry** : Ce programme génère les opérations de symétrie du groupe d'espace et les écrits dans le fichier « case.struct_st ». En outre, il détermine le groupe ponctuel de chaque site atomique et imprime les nombres quantiques (l,m) pour les harmoniques sphériques en fichier « case.in2_st ».
 - **x lstart** : Un programme qui génère les densités atomiques qui seront utilisés par "x dstart" et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans le calcul de la structure de bande comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales. En outre, cette commande génère tous les fichiers d'entrée nécessaires pour contrôler un cycle SCF (« case.in0 », « case.in1 », « case.in2 », « case.inc » et « case.inm »). Pendant cette étape l'utilisateur sera invité à préciser le potentiel d'échange-corrélation, par exemple, LSDA, GGA, et l'énergie qui sépare les états du cœur et les états de valence.
 - **x instgen_lapw** : cette commande utilise le fichier « case.struct » et génère le fichier « case.inst » qui contient les configurations atomiques ($1s^2/2s^2, 2p^6 /, \dots$), les configurations de l'état de cœur sont précisées par un gaz inerte.
 - **x kgen** : génère une k-mesh dans la zone de Brillouin. Cette mesh est écrit dans le fichier « case.klist ».
 - **x dstart** : ce programme génère la densité de charge initiale par la superposition de densités atomiques générées par « lstart ». L'information sera écrite dans le fichier « case.clmsum ». Dans le cas des systèmes à spin polarisé, « x dstart » doit être appelé avec la commande -up(-dn) pour générer les fichiers « case.clmup(dn) » .

2.8.2 Cycle auto-cohérent

un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

- **LAPW0** : calcul le potentiel total à partir de la densité.
- **LAPW1** : construit l'hamiltonien et calcul par diagonalisation les vecteurs propres et les valeurs propres et ainsi la bande de valence.

- **LAPW2** : calcul l'énergie de Fermi et les densités de valence.
- **lcore** : calcul les états de cœur pour la partie sphérique du potentiel.
- **mixer** : mélanger les densités électroniques pour les états de cœur, semi-cœur et de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Par conséquent, dans cette étape, la densité d'entrée et de sortie seront mélangées et le critère de convergence sera vérifié. L'usage des différents programmes est présenté dans la Figure 2.2.

2.8.3 Détermination des propriétés :

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

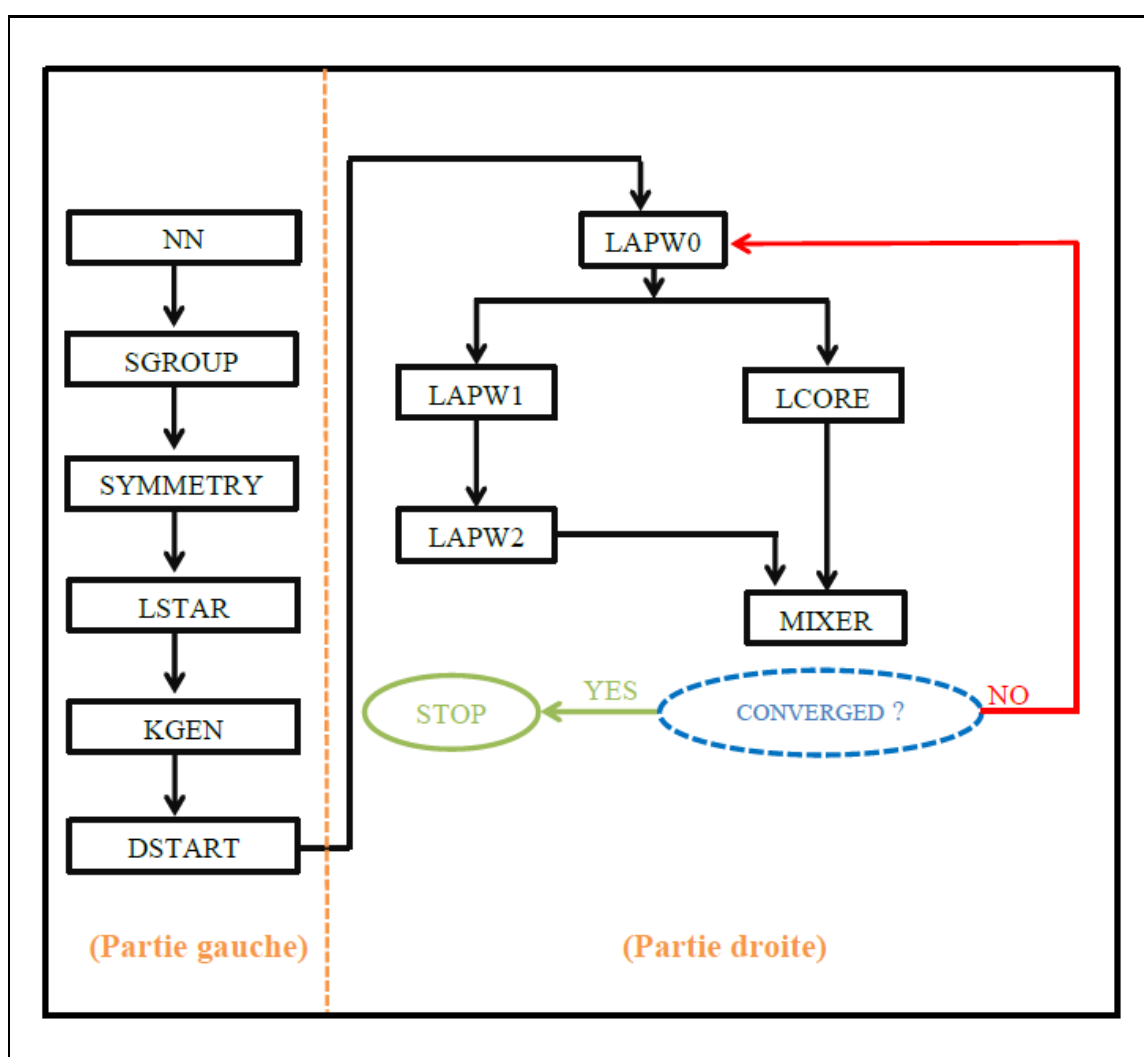


FIGURE 2.2 – Organigramme des programmes du code WIEN2k[28].

Bibliographie

- [1] E. Schrödinger. *Ann. Physik.*79, 361 (1926).
- [2] M.Born, J.R. Oppenheimer, *Ann .Phys*, 87, 457 (1927).
- [3] M.J.S. Dewar, *the molecular orbital theory of organic chemistry*, McGraw-Hill Ed (1969)
- [4] R.G.Parr, *the quantum theory of molecular electronic structure*, W. A. Benjamin Ed, 165 (1964).
- [5] V. Fock, *Z. Ann. Physik.* 62, 795 (1930).
- [6] P.Hohenberg and W.Kohn. *Inhomogeneous Electron Gas*.*Physical Review*, 136(3B) : B 864-B871, (1964).
- [7] W.Kohn and L.J.Sham. *Self Consistent Equations Including Exchange and correlation Effects*. *Physical Review*, 140(4A) : A1133-A1138 , (1965).
- [8] W.Kohn. *Nobel Lecture : Electronic Structure of matter-wave functions and density functionals*. *Review of Modern Physics*, 71(5) : 1253-1266,(1999).
- [9] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).
- [10] R. M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics*
- [11] J. Callaway and N. H. March, *Solid State Physics* 38, 135 (1984).
- [12] P.M.A. Dirac, "Quantum Mechanics of Many-Electron Systems", *Proc. Roy. Soc (Londres)* 123 (1929), 714-733.
- [13] J.P. Perdew , J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pedreson, D.J. Singh, C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation", *Phys. Rev. B* 46 (1992), 6671-6687.
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. "Erratum : Generalized gradient approximation made simple". *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), 1396-1397
- [15] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), 3865-3868.
- [16] Becke, A. D., & Johnson, E. R. (2006). A simple effective potential for exchange.
- [17] Tran, F., Blaha, P., & Schwarz, K. (2007). Band gap calculations with Becke ?Johnson exchange potential. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(19), 196208.
- [18] Tran, F., & Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, 102(22), 226401.
- [19] S.L. Dudarev, A.I. Liechtenstein, M.R. Castell, G.A.D. Briggs, A.P. Sutton, "Surface states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images", *Phys. Rev. B* 56 (1997), 4900-4908.

- [20] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [21] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937)
- [22] J.C.Slater,Advences in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [23] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev B 24, 864 (1981).
- [24] D. Singh, Phys. B 43, 6388(1991)
- [25] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [26] P. Blaha, K.Schwarz, P.Sorantin, and S.B. Trickey, Comput. Phys. Commun.59,399(1990)
- [27] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz : WIEN2k userguide (2013).
- [28] Med.Hadi.GOUS,"Calcul des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués à base de MgS et des alliages demi-heusler demi-métalliques CoVTe et RuVTe".(thèse de doctorat),Université 8 mai 1945.Guelma, (2018)

Quatrième partie

Résultats et Interprétations Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés SiC et $\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$ (MT = V, Cr, Mn et Fe)

Chapitre 3

Résultats et Discussions

3.1 Introduction

Ce chapitre porte sur la présentation des résultats de calcul de certaines propriétés physiques de la matrice semi-conductrice hôte (SiC :le Carbure de Silicium) pur et dopée par les métaux de transition MT (MT = V, Cr, Mn et Fe).

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'étude des propriétés structurales et électroniques du SiC pur dans la structure Zinc-Blende par la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .

Ensuite, nous avons procédé par la même démarche pour calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$, dans le but de mieux comprendre l'influence des dopants MT sur les différentes propriétés calculées du composé SiC.

3.2 Etude du composé binaire SiC

3.2.1 Détails de calculs

Avant de développer tous les détails de ce chapitre, nous énonçons d'abord les paramètres utilisés dans la méthode de calcul ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) que nous avons choisi et fixé pour nos calculs.

Dans ce travail, les calculs ont été effectués en utilisant le code de calcul de structure électronique ab-initio Wien2K qui est une implémentation directe de la méthode FP-(L)APW+lo. Cette méthode est basée sur des ondes planes augmentées avec linéarisation, associées avec des orbitales locales, pour permettre le calcul des structures de bandes électroniques, des densités d'états électroniques, des densités de charges électroniques ...etc.

Dans l'approche FP-LAPW, La maille est divisée en deux régions ; la région représentée par des sphères atomiques (dites sphères muffin-tin) centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans les interstices, elle est décrite par

des ondes planes. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont pris en compte dans le calcul et qu'aucune approximation n'est faite sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite tous électrons et à potentiel total, et c'est pour cette raison que cette approche est l'une des méthodes les plus exactes disponibles actuellement.

Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à $l_{max}=10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un paramètre de coupure $RMT*Kmax=8$. Le paramètre $RMT*Kmax$ détermine la taille de la base dans la région interstitielle où RMT est le plus petit rayon muffin-tin et $Kmax$ la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. La norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge est $Gmax = (12 \text{ Ryd})^{1/2}$.

Le code WIEN2K nécessite l'introduction du réseau de Bravais, le groupe d'espace, les paramètres de maille, le nombre d'atomes par maille ainsi que leurs positions comme point de départ.

L'étude des propriétés du composé SiC a été faite dans sa phase cubique type Zinc Blende (B3) (Figure 3-1), vu l'intérêt technologique de cette phase. La structure blende de zinc appartient au groupe d'espace $F-43m (T_d^2)$ et correspond à une base de la maille primitive qui comporte deux atomes, le Silicium Si à l'origine $(0,0,0)$ et le carbone C à $(a/4,a/4,a/4)$, où 'a' représente le paramètre de maille du cristal et correspond à la longueur d'une arête du cube. Les vecteurs fondamentaux sont donnés par :

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}\vec{j} + \frac{a}{2}\vec{k}$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}\vec{i} + \frac{a}{2}\vec{k}$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}\vec{i} + \frac{a}{2}\vec{j}$$

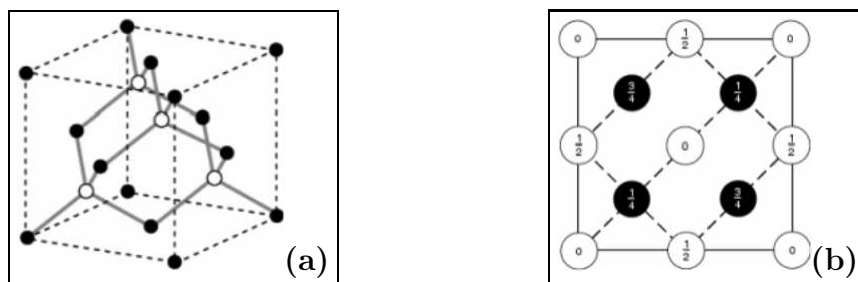


FIGURE 3.1 – (a) Structure cristalline du SiC montrant les liaisons tétraédriques. (b) Positions atomiques dans la maille du SiC par projection sur une face; les fractions indiquent les côtés des atomes par rapport au plan de base, en unité d'arête. Les points en 0 et 1/2 sont sur le réseau cfc; ceux en 1/4 et 3/4 sont sur un réseau identique déplacé par rapport au premier d'un quart de la diagonale du cube.

Le réseau est cubique à faces centrées (cfc) avec quatre molécules de SiC par maille conventionnelle. Autour de chaque atome, on trouve quatre atomes équidistants de l'espace opposée, disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier.

CHAPITRE 3. Résultats et Discussions

La liaison de type tétraédrique de cette structure est représentée sur la Figure 3-1(a). La Figure 3-1(b) est le résultat de la projection de la maille du cristal sur un plan constituant une des faces du cube.

La connaissance de la première zone de Brillouin est nécessaire pour étudier les propriétés physiques d'un cristal périodique. Le réseau réciproque du réseau de Bravais correspondant à la structure blende de zinc est un réseau cubique centré. La première zone de Brillouin du réseau réciproque a la forme d'un octaèdre tronqué (figure 3-2) par les six faces d'un cube. Elle présente un centre de symétrie à l'origine noté Γ et des axes de symétrie Δ , Λ et Σ . Les points de croisement de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin sont les points de haute symétrie :

W ($1/2, 1/4, 0$), L ($1/2, 1/2, 1/2$), Γ ($0, 0, 0$), X ($1/2, 0, 0$) et K ($3/8, 3/8, 0$) ; ils jouent un rôle primordial dans la structure de bande.

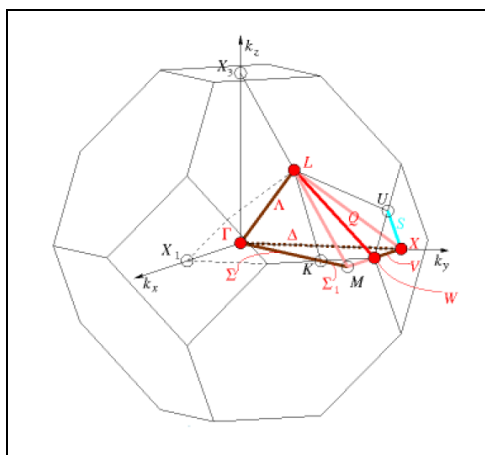


FIGURE 3.2 – Première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des points et lignes de hautes symétrie.

D'après le Tableau 3-1, la configuration électronique des atomes est : Si : $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$, C : $[\text{He}] 2s^2 2p^2$. Dans nos calculs nous avons traité les états Si ($3s^2 3p^2$) et C ($2s^2 2p^2$) comme étant des états de valence. L'énergie de coupure, qui définit l'énergie de séparation entre les états de cur et les états de valence, est choisie égale à -6 Ry.

TABLE 3.1 – Configurations électroniques et paramètres physiques des éléments.

Elément chimique	Numéro Atomique	Série chimique	Configuration électronique	RMT(Bohr)
Si	14	Métalloïde	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$	1.89
C	06	Non-métal	$[\text{He}] 2s^2 2p^2$	1.47

Le choix particulier des rayons muffin-tin RMT est effectué de telle façon que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petite possible afin d'assurer une convergence rapide. En effet, des petites valeurs de ces rayons impliquent une région interstitielle plus grande et comme cette région est traitée par des ondes planes, le temps

de calcul sera plus important. Ces valeurs dépendant de la particularité de l'étude ainsi que de la nature atomique et la structure du système étudié.

Dans notre cas, les rayons muffin-tin sont choisis de telle sorte qu'il n'y aura aucun recouvrement des sphères muffin-tin et que l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-Tin) soit assurée. Les valeurs des rayons muffin-tin utilisées sont : 1.89 a. u et 1.47 a. u pour les atomes Si et C respectivement.

La procédure d'itérations est répétée jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de 10^{-4} Ry et avec un critère de convergence sur la charge de l'ordre de 10^{-4} e.

Plusieurs tests de convergence des différents paramètres de calcul a été effectué, en l'occurrence pour RMT*Kmax qui détermine les fonctions de base où la taille de la matrice, et le nombre des points k dans IBZ.

3.2.2 Test de convergence

Avant d'entreprendre les calculs sur les propriétés structurales et électroniques du SiC, il est impératif de tester la convergence des paramètres numériques de la méthode FP-LAPW implantée dans le code Wien2k qui influent sur le temps et l'exactitude du calcul auto-cohérent. Dans cette méthode il existe deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés.

Le premier paramètre est le produit entre le rayon muffin tin moyen RMT et le vecteur Kmax (RMT*Kmax. Noté RKmax). Ce produit représente le plus grand vecteur des \vec{K}_n dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitiel

$$\varphi_i^{K_n} = \sum_{K_n}^{K_{max}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} C_{K_n} \exp(K_n).r \quad (3.1)$$

Avec $K_n = G_n + K$

Où G_n sont des vecteurs du réseau de points \vec{K} utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Les solutions aux équations de Kohn-Sham sont développées dans cet ensemble combiné de la base à la FP-LAPW selon la méthode variationnelle linéaire.

Le deuxième paramètre est le nombre de points spéciaux \vec{K} utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Cette intégration consiste en l'évaluation de la somme sur les états occupés en utilisant les opérations de symétrie pour réduire le nombre d'intégrale nécessaire au calcul des quantités physiques qui nous intéressent (densité électronique, énergie totale...).

Les équations de Kohn-Sham sont résolues dans l'espace réciproque en prélevant des points spéciaux \vec{K} discrets dans la zone de Brillouin. Le choix des points \vec{K} doit être désigné soigneusement pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde.

Pour obtenir les bonnes valeurs de paramètre RMT*Kmax et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, on fixe la valeur de RMT*Kmax égale à 8 et on varie les valeurs du nombre de points k allant de

50 à 1000, pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace les courbes de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre de points k en utilisant les deux approximations LDA et GGA (Figures 3.3 et 3.4).

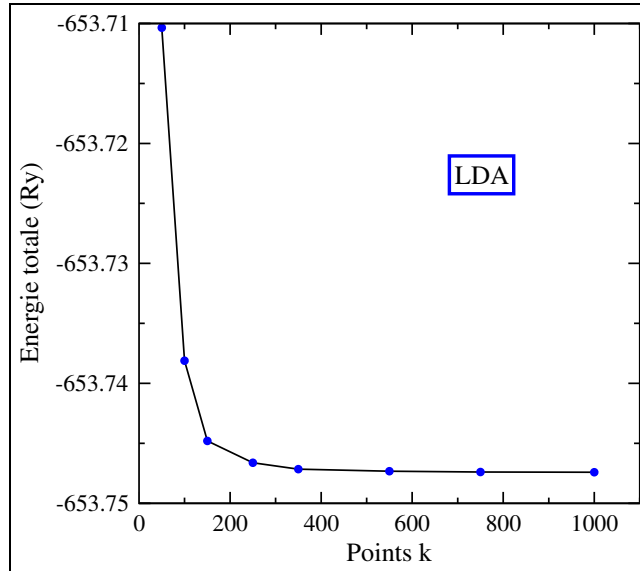


FIGURE 3.3 – Evolution de l'énergie totale en fonction du nombre de points k pour une valeur fixe de $RMT \cdot K_{max}$, calculée par LDA.

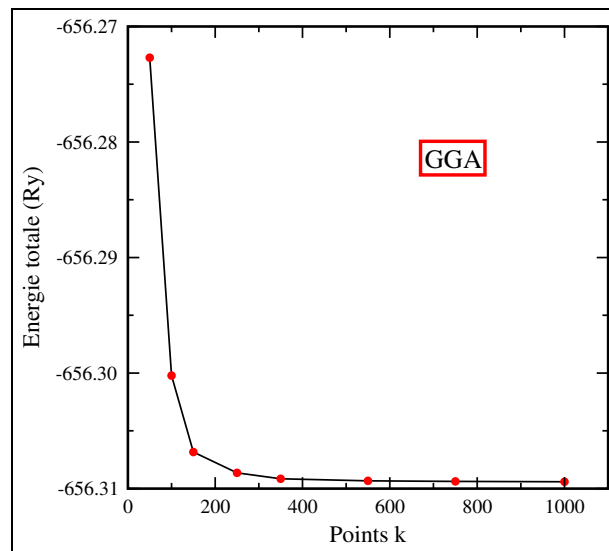


FIGURE 3.4 – Evolution de l'énergie totale en fonction du nombre de points k pour une valeur fixe de $RMT \cdot K_{max}$, calculée par GGA.

Les courbes (Figure 3.3 et Figure 3.4) nous montrent que l'énergie totale converge dans les limites de 350 points dans la première zone de Brillouin correspondant à 20 points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin de SiC en utilisant les deux approximations

LDA et GGA.

Après la détermination de la valeur du nombre de points k , on fixe cette dernière à la valeur de 1000 et on varie $RMT * K_{max}$ de 4 à 9.5 avec un pas de 0.5, pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale en utilisant les deux approximations LDA et GGA et on trace les courbes de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs de $RMT * K_{max}$ qui sont présentés sur la Figure 3.5 et la Figure 3-6.

Les courbes (Figure 3.5, Figure 3.6) nous montrent que l'énergie totale converge dans les limites de 07 pour les deux approximations LDA et GGA pour le SiC.

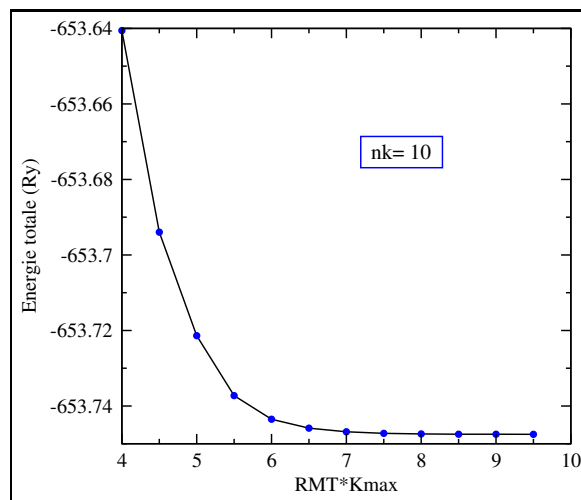


FIGURE 3.5 – La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre $RMT * K_{max}$ calculée par LDA

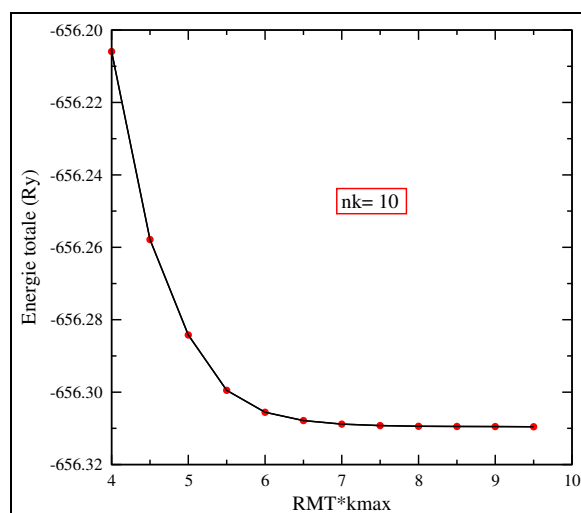


FIGURE 3.6 – La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre $RMT * K_{max}$ calculée par GGA

TABLE 3.2 – Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour le composé SiC dans les deux approximations LDA et GGA

RMT (Bohr)	RMT*Kmax	Nombre de point k	Gmax	lmax
Si(1.89) C(1.47)	08	1000	12	10

3.2.3 Propriétés Structurales

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important et fondamental précédent l'obtention par calcul ab-initio des propriétés physiques (électroniques, élastiques, optiques...etc.) d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique et aura donc un impact relativement cruciale sur la prédiction des autres propriétés.

La première étape dans l'étude structurale consiste à déterminer les paramètres de la structure d'équilibre afin d'entamer le calcul à partir d'une structure correcte et de pouvoir les comparer aux paramètres issus de l'expérience ou d'un autre modèle. Pour cela, la maille élémentaire du SiC de paramètre $a=4.3596\text{\AA}$ [1] a été employée. Les paramètres structurales à l'équilibre sont obtenues par ajustement de l'énergie totale en fonction du volume (à la température $T = 0\text{K}$) à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [2] donnée par :

$$E = E_0(V) + \frac{BV}{B'(B' - 1)} \left(B' \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right) \quad (3.2)$$

Les paramètres, E_0 , V_0 , B et B' sont définis par :

E_0 : L'énergie totale de l'état fondamental d'une structure cristalline donnée,

V_0 : Le volume à l'équilibre,

B : Le module de compression,

B' : La dérivée du module de rigidité par rapport à la pression à l'équilibre.

Le module de compressibilité mesure la rigidité du cristal, c'est à dire l'énergie requise pour produire une déformation du cristal; plus ce module est grand, plus ce cristal est rigide. Il est donné au zéro absolu par la relation :

$$B = -V (\partial P / \partial V)_T \quad (3.3)$$

$$\text{Où : } P = -(\partial E / \partial V)_S \quad B' = (\partial B / \partial P)$$

L'optimisation structurale a été effectuée en calculant l'énergie totale en variant le volume et en se basant sur la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-

LAPW). Pour approximer le terme d'échange et de corrélation, trois approximations ont été employées : l'approximation de la densité locale (LDA) avec la forme de Ceperley et Alder, l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) telle que développés par Perdew, Burke et Ernzerhof (qu'on note généralement PBE) et l'approximation du gradient généralisé sous sa nouvelle forme proposée par Wu et Cohen (WC-GGA) qui a donné des résultats concordant mieux avec les résultats expérimentaux que ceux obtenus par la GGA-PBE .

La Figure 3.7 représente les courbes de variations de l'énergie totale du composé binaire SiC en fonction du volume dans la phase zinc blende, calculées en utilisant les approximations LDA, GGA-PBE et GGA-WC.

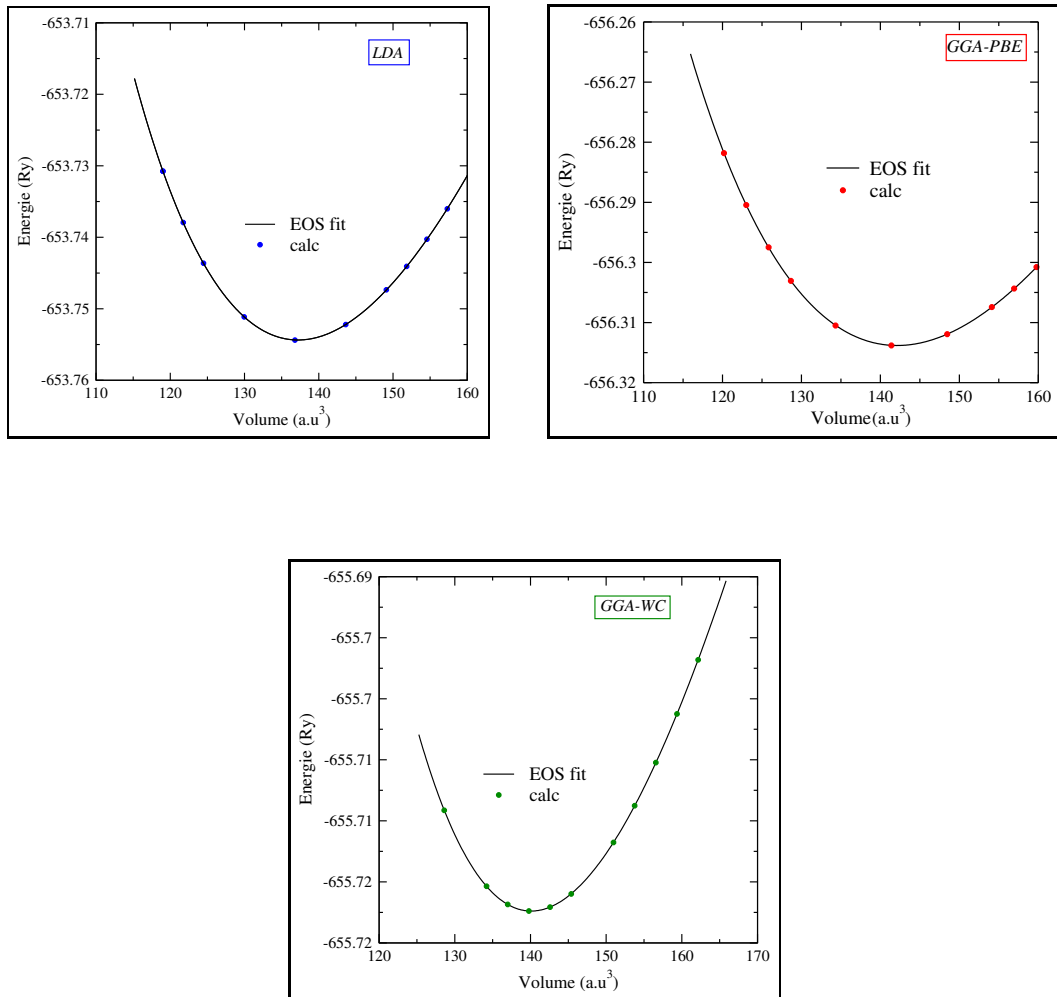


FIGURE 3.7 – Variations de l'énergie totale en fonction du volume du binaire SiC dans la phase zinc-blende calculées par les trois approximations : LDA, GGA-PBE et GGA-WC.

En comparant les valeurs des énergies à l'équilibre tableau 3.3 ; on constate que la structure la plus stable est celle calculée par la GGA-PBE, vu que l'énergie correspondante est la plus basse.

CHAPITRE 3. Résultats et Discussions

Le tableau 3.3, résume les propriétés structurales calculées tel que le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée pour le matériau SiC comparées aux données expérimentales et théoriques provenant d'autres travaux utilisant différentes méthodes DFT, ces valeurs expérimentales et théoriques correspondantes sont reportées en vue de juger et d'évaluer la qualité des résultats obtenus.

TABLE 3.3 – Valeurs du Paramètre du réseau a_0 (Å), du module de compression B (GPa), de sa dérivée B' et de l'énergie totale minimale E_{min} (Ry) du SiC dans la phase zincblende, calculées par la LDA, la GGA-PBE et la GGA-WC.

Résultats	Méthode de travail	a_0 (Å)	B (GPa)	B'	E_{min} (Ry)
Notre calculs	LDA	4.3342	230	3.9724	-653.747869
	PBE	4.3852	213	3.9681	-656.308838
	WC	4.3642	222	4.1152	-655.717391
Résultats théoriques	LDA	4.37 ^a	209 ^a	///	//
	LDA	4.35 ^b	///	///	
	LDA	4.315 ^c	235 ^c	2.4 ^c	
Résultats expérimentaux	photoémission	4.3596 ^d	224 ^d	/	//
	Rayon-X	4.36 ^e			

^a Référence[3], ^b Référence[4], ^c Référence[5], ^d Référence[1], ^e Référence[6]

En confrontant nos valeurs optimisées à celles disponibles dans la littérature, nous remarquons une très bonne concordance.

Nos calculs donnent un paramètre de maille d'équilibre de 4.3342 Å pour la LDA, de 4.3852 Å pour la GGA-PBE et de 4.3642 Å pour la GGA-WC. La comparaison de nos valeurs avec les valeurs expérimentales révèle que la DFT-LDA sous-estime de (0.58 %) et la GGA-PBE surestime légèrement de (0.59 %) alors que la GGA-WC sur estime de (0.07 %) le paramètre de maille expérimental (4.3596 Å)[3] (Voir tableau 3.3).

Nos résultats concordent mieux avec l'expérience réalisée par Madelung O et al [1] et que ce obtenus théoriquement par V L Shaposhnikov et N A Sobolev[3] en utilisant la même méthode FP-LAPW. Ce constat est dû au fait que nous avons utilisé dans nos calculs l'approximation GGA-WC alors que V. L Shaposhnikov et N.A Sobolev[3] ont utilisé la LDA. Ce qui confirme l'efficacité de la GGA-WC pour le calcul des paramètres d'équilibre et ce qui est également compatible avec le calcul effectuée par G.L Zhao et D.Bagayoko[4] en employant la méthode LCAO.

De même pour le module de compression, il est surestimé (de 2.68 %) par la LDA alors qu'il est sous-estimé (de 5 %) par la GGA-PBE et sous-estimé (de 0.9 %) par la GGA-WC, par comparaison avec la valeur expérimentale de ce module ($B= 224$ GPa[1]).

En conclusion, les résultats obtenus sont en très bon accord avec les mesures expérimentales et les calculs théoriques. Les légères différences observées sont dues aux différentes formes du potentiel d'échange et de corrélation.

L'approximation GGA, à l'inverse de la LDA, sur-estime le paramètre de maille mais sous-estime le module de compression.

3.2.4 Propriétés électroniques

On se propose dans cette partie d'étudier les propriétés électroniques dont l'importance réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau étudié ; elles comprennent les structures de bandes et les densités d'états.

3.2.4.1 Structure de bandes d'énergie

En premier lieu nous commencerons par calculer les structures de bande relatives au SiC en considérant les paramètres du réseau optimisés. Les calculs ont été réalisés le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin dans le but de déterminer les valeurs des gaps énergétiques de ce matériau.

À cette fin, en plus des deux approximations LDA et GGA-PBE, l'approximation récemment développée par Becke et Johnson (mBJ modified Becke-Jonson) [7] a été également appliquée. Cette dernière est surtout adoptée pour améliorer les gaps énergétiques et les rendant compatibles avec ceux de l'expérience.

Nous avons présenté sur la figure 3.8, les structures de bande du matériau binaire SiC de chaque méthode. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies ($E_F = 0$).

Le profil global des structures de bandes du SiC obtenues en utilisant la LDA et la GGA montre les mêmes traits caractéristiques. Il est évident qu'ils ont des allures très similaires avec un léger déplacement de quelques bandes. Nous pouvons également observer que les bandes de valence présentent moins de dispersion que les bandes de conduction. Ceci est dû au fait que les électrons dans la bande de conduction sont plus libres et par conséquent moins localisés.

Le gap d'énergie est défini comme étant la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

Nous remarquons que pour notre composé binaire, un gap indirect est observé où le maximum de la bande de valence est situé au point Γ tandis que le minimum de la bande de conduction est situé au point X. Les résultats numériques relatifs aux valeurs des énergies des bandes interdites (gaps énergétiques) du composé binaire SiC sont listées dans le tableau 3.4.

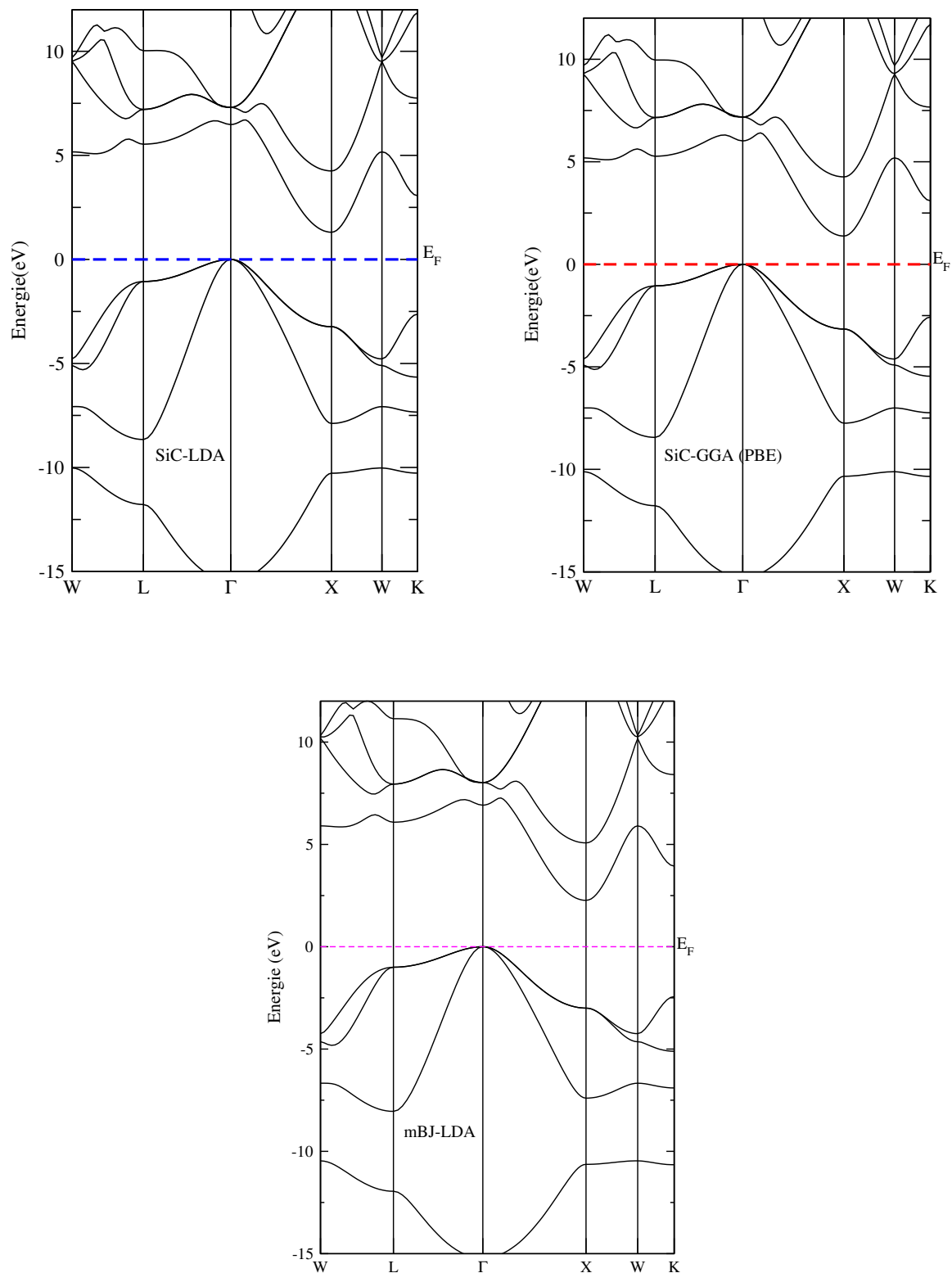


FIGURE 3.8 – Structure de bandes d'énergie du SiC dans la phase zinc-blende, calculée par LDA, GGA et mBJ-LDA

Afin d'affronter nos résultats à ceux d'autres travaux, (le tableau 3.4) contient également les données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.

TABLE 3.4 – Valeurs du gap énergétique E_g du SiC.

Résultats	Méthode de travail	E_g (eV)
Notre calculs	LDA	1.3
	GGA-PBE	1.68
	mBJ-PBE	1.70
	mBJ-LDA	2.26
Résultats théoriques	LDA	1.3 ^a
	GGA-EV	2.1 ^b
	LDA	2.24 ^c
Résultats expérimentaux		2.2-
		2.4 ^d

^a Référence [9], ^b Référence [3], ^c Référence [4], ^d Référence [8]

En analysant nos résultats, nous constatons que les gaps calculés par les approximations LDA et GGA pour notre composé sont nettement sous-estimés comparativement à ceux de l'expérience, ce résultat est très attendu, vu que les méthodes DFT ont toujours donné des gaps sous-estimés, elles ne sont pas conçues pour décrire les états excités mais plutôt bien décrire les états d'équilibre. Ce comportement est dû au fait que les approximations utilisées sont des formes simples qui ne sont pas suffisantes pour reproduire exactement l'énergie d'échange et de corrélation.

Engel et Vosko [9] ont proposé une nouvelle forme de la fonctionnelle GGA qui est capable de mieux reproduire le potentiel d'échange et ainsi améliorer les valeurs des gaps énergétiques, mais ses résultats restent encore loin de l'expérimental. Comme c'est le cas du calcul réalisé par V.L Shaposhnikov et N A Sobolev[3].

Concernant le gap obtenu par l'approximation mBJ, on remarque que la mBJ-GGA a augmenté seulement de 0.02 eV la valeur de la largeur de bande interdite, mais elle reste toujours sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale qui est de 2.2 eV[8].

Cependant, pour le gap obtenu par l'approximation mBJ-LDA en utilisant les paramètres de réseaux optimisés de la cellule élémentaire du SiC pur dans la structure zinc-blende calculée par la GGA-PBE; $a=4.3852 \text{ \AA}$, Il est clair que ceux-ci concordent bien avec les gaps calculés expérimentalement.

En se basant sur ces calculs, nous pouvons conclure que l'approche mBJ donne de meilleurs gaps comparativement aux autres fonctionnelles DFT. Pour cette raison, cette approche est très efficace dans le calcul des gaps énergétiques et peut être conçue pour améliorer les valeurs des gaps énergétiques d'une large gamme de semi-conducteurs. Ainsi, elle permet de résoudre le problème de la défaillance des méthodes DFT pour les états excités.

Nos calculs du gap sont aussi très compatibles avec les résultats obtenus théoriquement. En effet, avec ceux qui ont été obtenus en utilisant la méthode LCAO (combinaison linéaire d'orbitales atomiques) avec l'approximation LDA par G.L Zhao et D.Bagayoko [4] et avec ceux de V.L Shaposhnikov et N.A Sobolev[3] calculées par LDA et EV-GGA étant donné que nous avons utilisé les approximations LDA et mBJ-LDA.

3.2.4.2 Densité d'états électronique (DOS)

La densité d'états électroniques, en anglais Density of States ou DOS, est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle quantifie le nombre d'états électroniques susceptibles d'être occupés, et possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. C'est-à-dire elle décrit la distribution des états électroniques du système en fonction de l'énergie.

Dans la méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW), La densité d'état totale peut être décomposée en deux parties : la partie interstitielle (NI (ϵ)) et la partie des harmoniques sphériques (NMT (ϵ)). Si on part de l'équation maitresse de la densité totale :

$$N(\epsilon) = \sum_{i\vec{K}} \delta(\epsilon - \epsilon_{i\vec{K}}) \quad (3.4)$$

L'expression de la densité partielle est obtenue à partir de l'équation (3.4) par insertion de l'identité ($\langle \psi_{i\vec{K}} | \psi_{i\vec{K}} \rangle = 1$). En divisant cette intégrale en deux : une sur le domaine (MT) (harmonique sphérique) et une autre sur le domaine Interstitielle. Notamment à l'intérieur de la sphère MT l'équation des orbitales Khon-Sham peut être élargie de la manière suivante :

$$|\psi_{i\vec{K}}\rangle = \sum_{lm} \varphi_{lm}^{\alpha i\vec{K}}(r) Y_{lm}(\vec{K}) \quad (3.5)$$

L'équation (3.5) devient :

$$\begin{aligned} N(\epsilon) &= \sum_{i\vec{K}} \delta(\epsilon - \epsilon_{i\vec{K}}) \langle \psi_{i\vec{K}} | \psi_{i\vec{K}} \rangle = \sum_{i\vec{K}} \delta(\epsilon - \epsilon_{i\vec{K}}) (\langle \psi_{i\vec{K}} | \psi_{i\vec{K}} \rangle_{MT} + \langle \psi_{i\vec{K}} | \psi_{i\vec{K}} \rangle_I) \quad (3.6) \\ &= N_{MT}(\epsilon) + N_I(\epsilon) \end{aligned}$$

En utilisant l'expansion (3.5) la partie MT de l'équation (3.6) est exprimée en tant que :

$$N_{MT}(\epsilon) = \sum_{i\vec{K}} \delta(\epsilon - \epsilon_{i\vec{K}}) \sum_{\alpha} \sum_{lm} \int_0^{R_{\alpha}} |\varphi_{lm}^{\alpha i\vec{K}}(r)|^2 r^2 dr N_{MT}^{\alpha lm}(\epsilon) \quad (3.7)$$

$$\text{Où : } N_{MT}^{\alpha lm}(\epsilon) = \sum_{i\vec{K}} \delta(\epsilon - \epsilon_{i\vec{K}}) C_{lm}^{\alpha i\vec{K}} \quad \text{et} \quad C_{lm}^{\alpha i\vec{K}} = \int_0^{R_{\alpha}} |\varphi_{lm}^{\alpha i\vec{K}}(r)|^2 r^2 dr$$

Est dite « La bande des caractère avec R_{α} est le rayon MT. NMT(ϵ) est appelée le nombre d'états disponibles par unité d'énergie dans une cellule unité à l'énergie ϵ relative

à la sphère MT présentant des harmoniques sphériques de nombre quantique azimutal (l).

De la même façon, $NI(\epsilon)$ est la densité d'état dans la région interstitielle où les ondes sont de nature plane et ne font pas intervenir le nombre quantique azimutal.

Pour une meilleure interprétation des propriétés physiques qui en découlent ; il est donc indispensable d'étudier les densités d'états électroniques. La densité d'état totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p, d, ou f. On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative. Ces quantités peuvent être calculées dès lors que la relation de dispersion est connue.

Les densités d'états totales et partielles du SiC obtenus par les approximations LDA, GGA et mBJ-LDA sont représentées dans les figures 3.9, 3.10 et 3.11 pour la phase Zinc-Blende.

En examinant les figures des DOS projetées, nous soulignons l'existence de deux structures au-dessous du niveau de Fermi (E_F) et une au-dessus de ce dernier, en accord avec l'analyse de la structure de bandes.

Les densités d'états traitées par les approximations LDA et GGA :

La bande de valence peut être divisée en deux sous-bandes séparées par un gap d'environ 1.5 eV en dessous de -8.5 eV. La première partie commence à partir du fond de la bande de valence (-15 eV) jusqu'à (-10 eV) qui se compose principalement d'états atomiques localisés C-s avec un petit mélange d'états Si-s et Si-p. La deuxième grande région peut également être divisée en deux parties. Dont l'une est située entre -8.5 eV et -5.5 eV et principalement constituée d'états C-p et Si-s. L'autre partie s'étend de -5.5 eV jusqu'à l'énergie de Fermi. Les états p du Silicium et du Carbon y dominent.

Un mélange d'états Si-sp_d et C-sp caractérise le bas de la bande de conduction.

On remarque que les courbes du LDA et GGA se ressemblent avec une légère différence, donc on constate que l'utilisation de la LDA ou de la GGA n'influe pas de façon appréciable sur l'aspect des densités d'états.

Les densités d'états calculées par la mBJ-LDA : on constate un décalage des pics d'environ 1 eV vers les énergies les plus basses et cela s'explique par le gap réparé qui caractérise le comportement semi-conducteur.

La comparaison des structures présentées dans les figures, montre que les courbes DOS font principalement intervenir les contributions des états s et p de Si et p de C. Le niveau de Fermi est situé dans une zone nulle de la DOS, ce qui caractérise l'aspect semi-conducteur de la structure. Nos calculs concordent bien avec les calculs ab-initio

précédents et avec les mesures de photoémission de SiC non dopé [1].

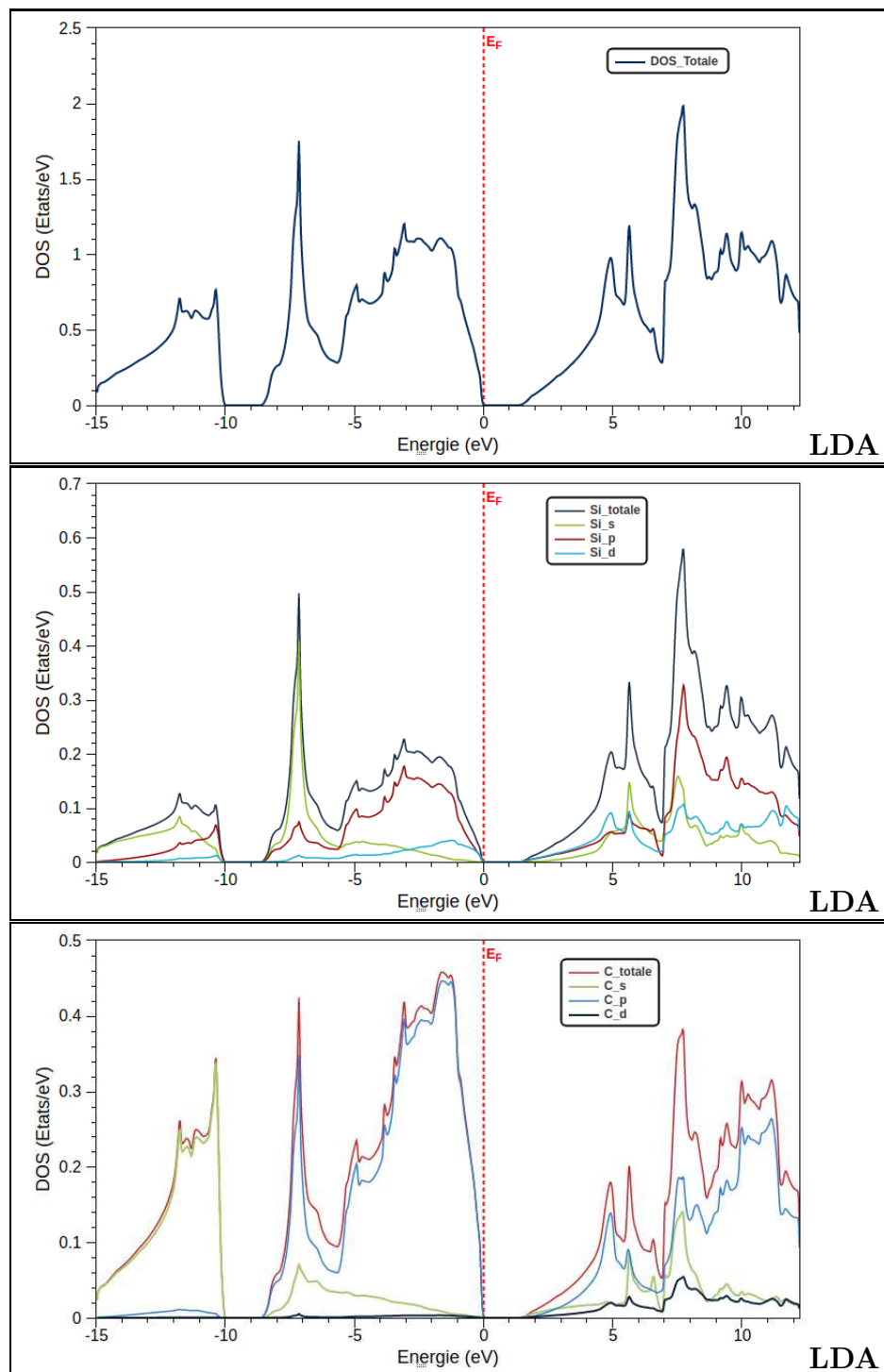


FIGURE 3.9 – Courbes de densités d'états électroniques totale et partielle du SiC dans la phase zinc-blende, obtenues par LDA.

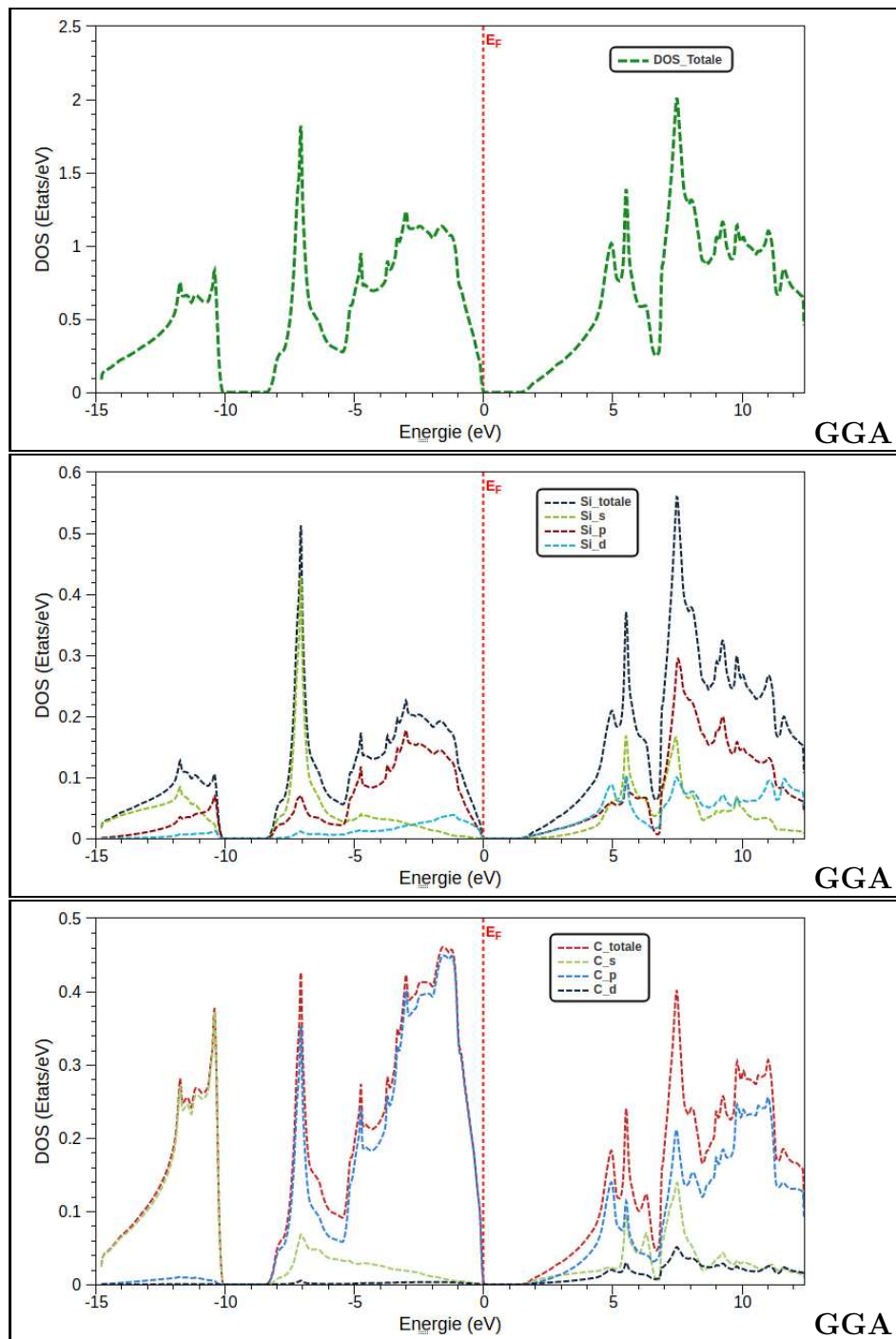


FIGURE 3.10 – Courbes de densités d'états électroniques totale et partielle du SiC dans la phase zinc-blende, obtenues par GGA.

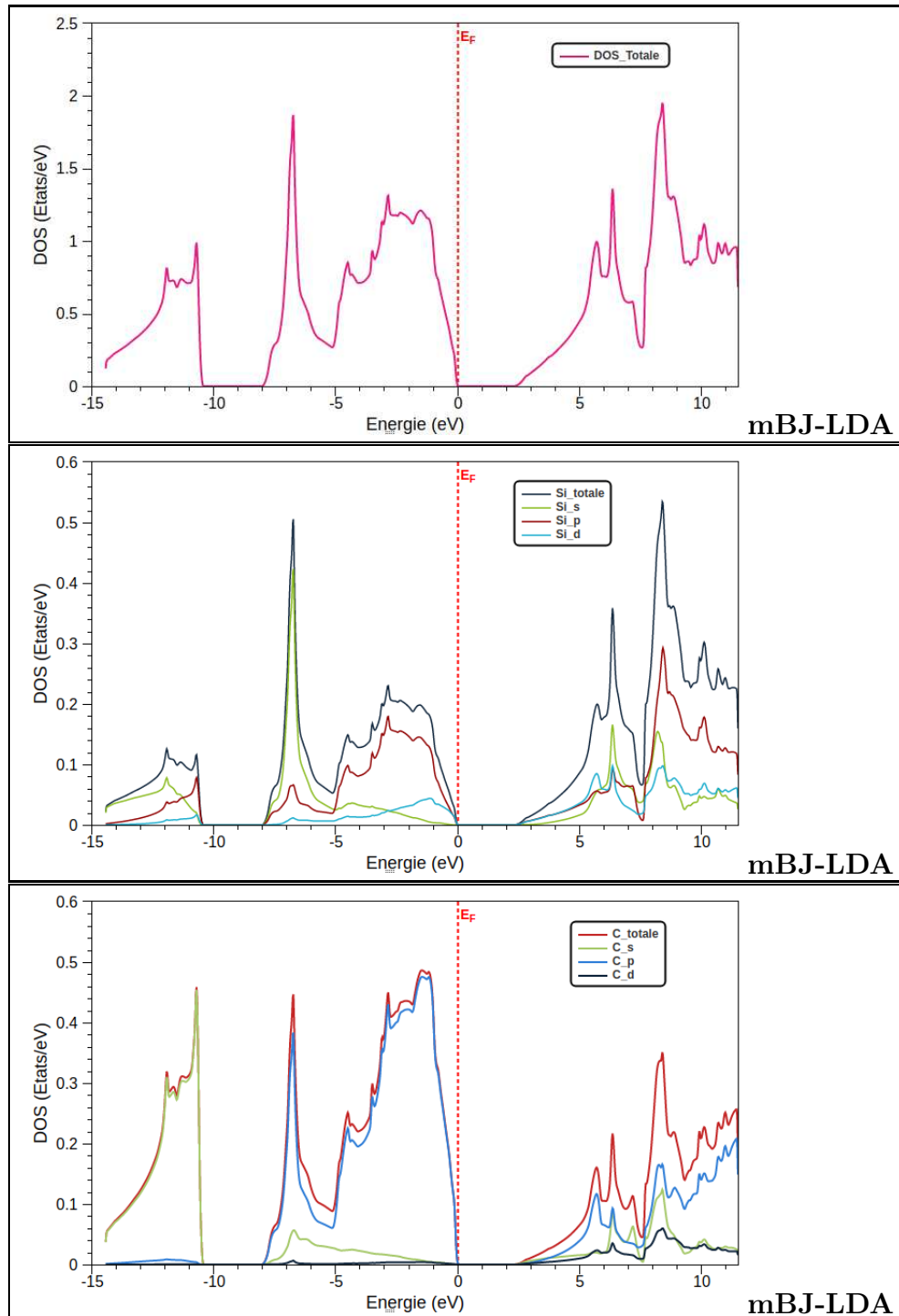


FIGURE 3.11 – Courbes de densités d'états électroniques totale et partielle du SiC dans la phase zinc-blende, obtenues par mBJ-LDA.

3.3 Etude des semiconducteurs magnétiques dilués $\text{Si}_{1-x}\text{MT}_x\text{C}$

3.3.1 Introduction

L'intérêt de l'étude que nous abordons dans cette partie, qui consiste en une étude de premier principe des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Si}_{1-x}\text{MT}_x\text{C}$ est de voir l'effet de dopage et de clarifier l'influence de changement du dopant sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé binaire SiC. Pour se faire, nous avons fixé la concentration du dopant à 25% et nous avons choisi comme dopants les Métaux de Transitions MT suivants : V, Cr, Mn et Fe. Tous nos calculs sont appuyés sur la méthode FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité polarisée en spin (SDFT) en conjonction avec l'approche de la super cellule. L'utilisation de la super-cellule qui consiste, dans un simple cas, à reproduire la maille élémentaire originale dans les trois directions de l'espace permet de satisfaire la condition de Bloch et permet ainsi de traiter la rupture de la périodicité et de représenter les défauts tels que les impuretés.

3.3.2 Méthode de calcul adoptée pour les composés $\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$ (MT = V, Cr, Mn et Fe)

Le SiC a une structure zinc de blende avec un groupe d'espace $F-43m$ ($N^0 = 216$) dans lequel l'atome de Si est situé à (0,0,0) et l'atome C à (0.25,0.25,0.25), la valeur expérimentale de la constante du réseau est $a = 4,3596 \text{ \AA}$ [1]. Pour simuler chaque composition de semi-conducteurs magnétiques dilués SiC à base de métaux de transition (MT), nous avons considéré huit atomes par super cellule standard $1 \times 1 \times 1$ de SiC dans la phase zinc de blende à symétrie cubique. La concentration 25% est obtenue en substituant un atome de Si sur le site vertex par un atome de V, Cr, Mn et Fe sans changer les positions des 3 autres atomes de Si ni celles de C afin d'obtenir les composés $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$, $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$, $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$ ou $\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$ respectivement (Figure 3.12). Chacun des composés est un cristal de structure cubique appartenant au groupe spatial $P-43m$ ($N^0 = 215$).

Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de nos composés sont calculées en utilisant le code WIEN2K. Pour le calcul des propriétés structurales, on a utilisé l'approximation du gradient généralisé (PBE-GGA) tandis que pour le calcul des propriétés électroniques et magnétiques, c'est l'approximation TB-mBJ-GGA-PBE qui est utilisée pour obtenir les meilleures valeurs de gaps et du moments magnétiques.

Dans la présente étude, les états $4s^2 3d^3$ de V, $4s^2 3d^4$ de Cr, $4s^2 3d^5$ de Mn et les états $4s^2 3d^6$ de Fe, sont traités comme des états de valence. Le paramètre $\text{RMT}^* \text{Kmax}$ est pris égal à 8. Les valeurs des RMT sont choisies pour être les plus larges possible, de sorte que les sphères MT ne chevauchent pas $\text{MT} = 2.04 \text{ a.u.}$, $\text{Si} = 1.89 \text{ a.u.}$ et $\text{C} = 1.47 \text{ a.u.}$ Quant à l'intégration de la zone de Brillouin, elle est effectuée avec $10 \times 10 \times 10$ K points. Le critère de convergence pour l'énergie totale, il est choisi égal à 10^{-4} Ry .

3.3.3 Propriétés structurales et Stabilité magnétique

Quand un atome de Si, dans une supercellule de SiC, est remplacé par un atome d'impureté MT, un changement dans les paramètres de réseau peut être induit ce qui peut

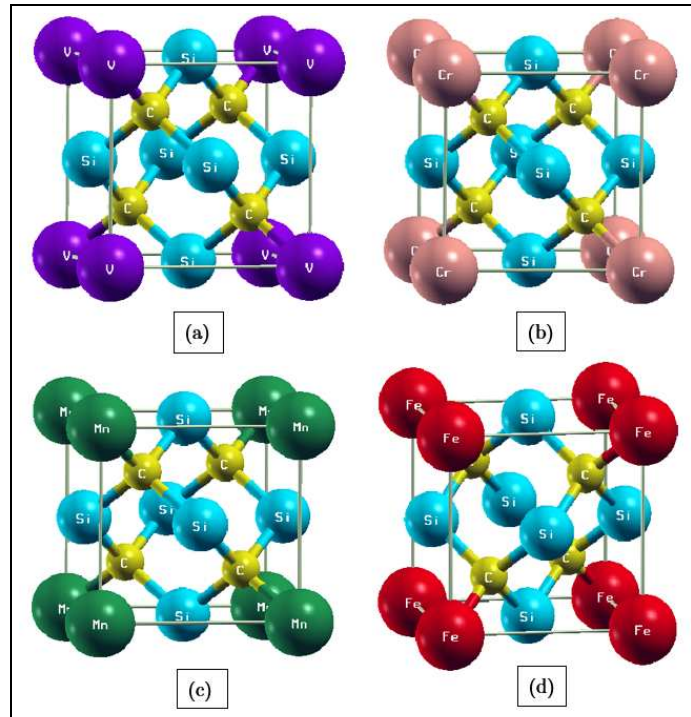


FIGURE 3.12 – Structures cristallines des composés : (a) $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$, (b) $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$, (c) $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$ et (d) $\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$.

affecter les propriétés structurales.

Dans un premier temps, nous avons vérifié la stabilité magnétique de nos matériaux, en cherchant la phase la plus stable parmi les phases Ferromagnétique et non-magnétique. Ensuite, nous avons étudié les propriétés électroniques et magnétiques pour voir le comportement des différents composés.

Car l'optimisation structurales est très cruciale pour refléter véritablement la demi-métallicité, nous avons tout d'abord calculé la variation de l'énergie totale par rapport au volume des composés ternaires $\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$ ($\text{MT} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ et Fe) dans les phases ferromagnétiques et non-magnétiques avec l'approximation PBE-GGA.

D'après les Figures 3.13 et 3.14 relatives aux composés respectifs $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$, $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$ et $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$, c'est la phase ferromagnétique qui est la plus stable car son énergie totale est plus basse par rapport à celle de la phase non-magnétique tandis que pour le composé $\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$; la phase non-magnétique est la plus stable.

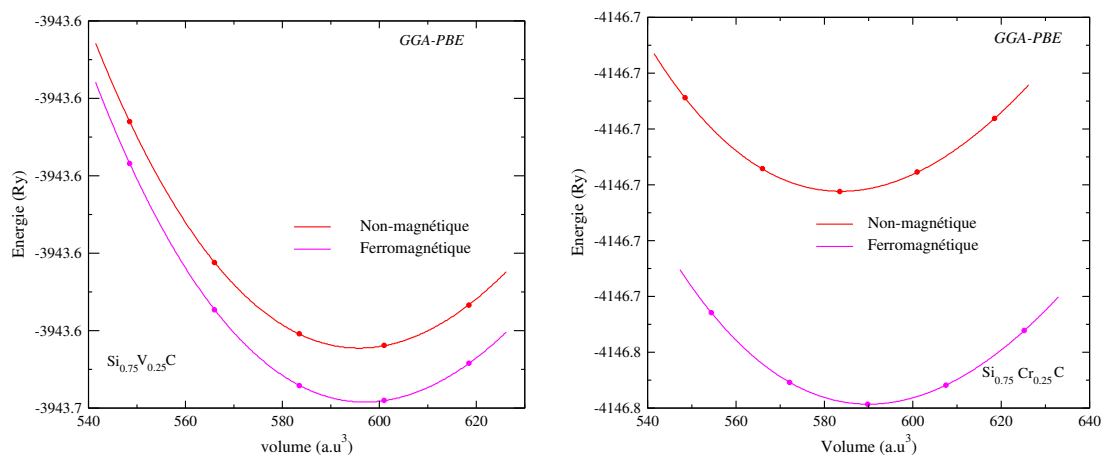


FIGURE 3.13 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$ et $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$.

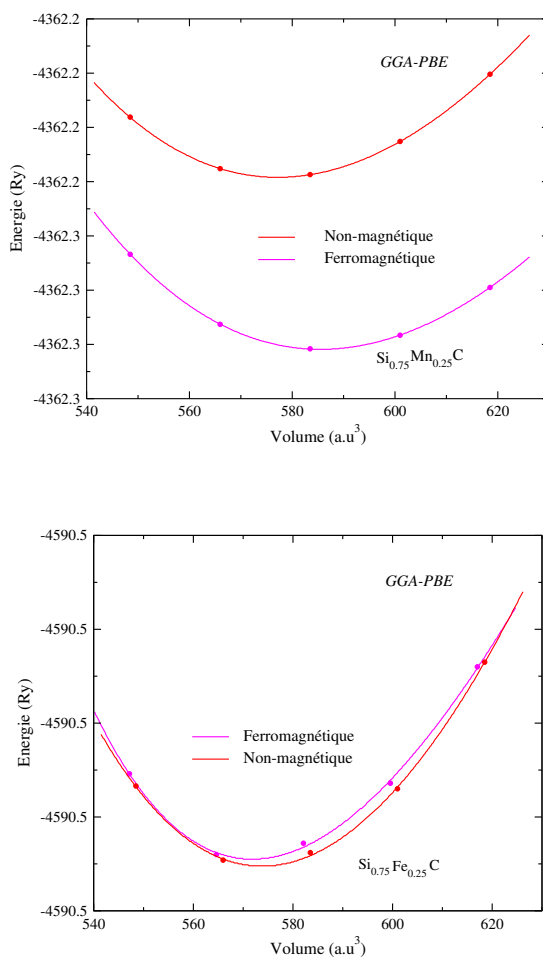


FIGURE 3.14 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$ et $\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$.

Dans le tableau 3.5, on présente les valeurs du paramètre de réseau (a) et du module de compressibilité (B) des différents composés SiC et $\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$ (MT = V, Cr, Mn et Fe).

TABLE 3.5 – Valeurs calculées du paramètre de réseau (a) et du module de compressibilité (B) des composés SiC et $\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$ (MT = V, Cr, Mn et Fe).

Composé	Paramètre de réseau a (Å)	Module de compressibilité B (GPa)
$\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$	4.4558	200.44
$\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$	4.4383	202.64
$\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$	4.4271	210.52
$\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$	4.3922	215.12
SiC	4.3852	222

Comme cela a été trouvé dans la première partie, les propriétés structurales calculées pour le SiC sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques à température ambiante.

Néanmoins, la comparaison des propriétés structurales calculées dans notre travail avec d'autres calculs ab initio pour les composés $\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$ (MT = V, Cr, Mn et Fe) n'est pas possible en raison de l'absence de données publiées.

La Figure 3.15, montre l'évolution du paramètre du réseau en allant du composé SiC pur aux composés $\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$ (MT = V, Cr, Mn et Fe). On remarque que la valeur de ce paramètre augmente quand on va respectivement du SiC aux composés $\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$, $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$, $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$ et $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$.

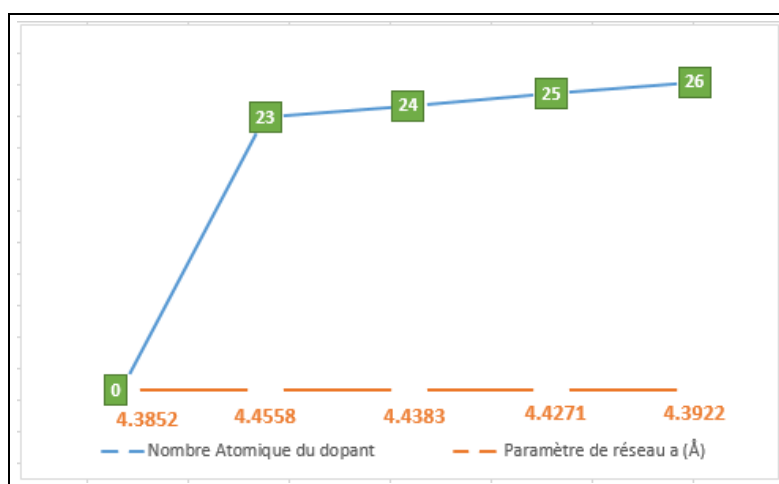


FIGURE 3.15 – Variation du paramètre de réseau 'a' en fonction du numéro atomique du dopant dans les composés SiC et $\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$ (MT = V, Cr, Mn et Fe).

L'explication possible de la diminution de la valeur de (a) peut être due à l'augmentation de l'interaction électrostatique entre les électrons de valence et le noyau. L'augmen-

tation de l'interaction électrostatique et la diminution de la valeur de (a) conduisent à l'augmentation du module de compressibilité (B), comme le montre les valeurs du tableau 3.5.

La différence d'énergie entre spin non-polarisé (NSP) et spin polarisé (SP) est calculée par l'équation 3.8 :

$$\Delta E_1 = \Delta E_{NSP} - \Delta E_{SP} \quad (3.8)$$

Où E_{NSP} est l'énergie de spin non-polarisé et E_{SP} est l'énergie de spin polarisé.

La différence d'énergie entre antiferromagnétisme (AFM) et ferromagnétisme (FM) est donnée par l'équation 3.9 :

$$\Delta E_2 = \Delta E_{AFM} - \Delta E_{FM} \quad (3.9)$$

Où E_{AFM} est l'énergie de l'antiferromagnétique et E_{FM} est l'énergie du ferromagnétique.

Les résultats calculés sont listés dans le tableau 3.6 . ΔE_1 présente nos calculs et ΔE_2 présente les résultats obtenues par J. Su, Y. Yang, X. Zhang et P. Guo[10], publiés récemment (22 Mai 2020).

$\Delta E_1 > 0$; implique que les composés dopés au MT= V, Cr et Mn sont stables à l'état polarisé en spin possèdent le ferromagnétisme. Il est connu d'après le modèle de Heisenberg que plus la différence d'énergie entre AFM et FM est grande, plus la température de curie est élevée et l'état ferromagnétique est plus stable [11].

Comparé à celui du $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$ et $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$, le ΔE_1 de $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$ est le plus grand. Cela signifie que le 3C-SiC dopé au Cr est le plus susceptible de maintenir un état ferromagnétique stable à température ambiante.

$\Delta E_1 < 0$; implique que le $\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$ est stable dans l'état de spin non-polarisé donc il possède un comportement non-magnétique.

TABLE 3.6 – Les valeurs de ΔE_1 et ΔE_2 des composés $\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$ (MT = V, Cr, Mn et Fe).

$\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$	ΔE_1 (eV)	ΔE_2 (meV)	FM /AFM
$\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$	2.00	11.2 ^a	FM ^a
$\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$	1.99	331.5 ^a	FM ^a
$\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$	2.11	243.3 ^a	FM ^a
$\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$	-0.05	/	/

^a Référence[10]

Pour les composés $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$, $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$ et $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$, nos résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus par Jianing Su et ses collaborateurs [10]. Donc ce groupe a étudié la phase antiferromagnétique dans les composés $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$, $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$ et $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$; ils ont trouvé que la phase ferromagnétique est plus stable que la phase antiferromagnétique. On peut donc, d'après les résultats de leurs travaux et nos résultats,

conclure que la phase ferromagnétique est plus stable que les phases antiferromagnétiques et non-magnétiques.

3.3.4 Propriétés électroniques

3.3.4.1 Structure de bandes d'énergie

Comme nous l'avons vu pour le cas du semi-conducteur non magnétique SiC pur, la bande de valence dérive des fonctions d'onde des cations et des anions. Pour les DMS (diluted magnetic semiconductor) à base de SiC, l'introduction d'une impureté magnétique TM peut donner naissance à des interactions magnétiques ce qui peut modifier la structure de bande et la densité d'états du semi-conducteur.

Les calculs à spins polarisés sur les semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$ (MT = V, Cr, Mn et Fe) ont été effectués en utilisant le concept des électrons à spin up et spin down séparément.

Les structures de bande électroniques polarisées en spin des composés $\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$ ont été étudié avec l'approximation mBJ-GGA-PBE le long des directions de plus haute symétrie dans la zone de Brillouin, dans la phase ferromagnétique en utilisant nos constantes de réseau prédites à l'équilibre.

L'analyse des profils des courbes de structures de bande électroniques polarisées en spin, représentées sur les Figures 3.16, 3.17, 3.18 et 3.19, montre une similitude entre elles. A l'exception du composé $\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$, tous les composés étudiés ont un gap indirect quel que soit l'orientation du spin (up ou down), car dans chaque composé le haut de la bande de valence est situé au point X et le bas de la bande de conduction est situé au même point Γ de la zone de Brillouin. Tel que c'est le cas pour le SiC pur.

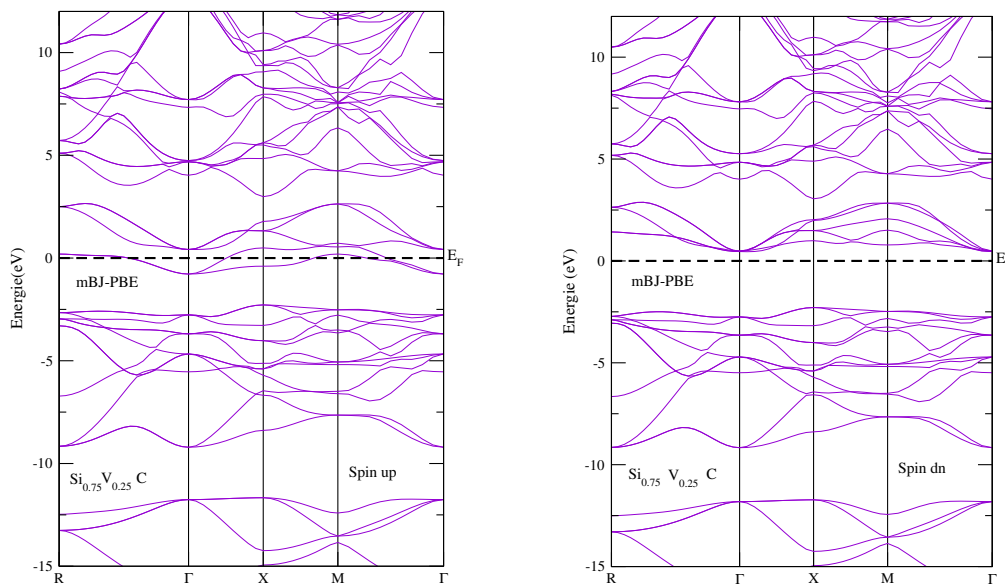


FIGURE 3.16 – Structure de bandes d'énergies polarisées en spin du composé $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$.

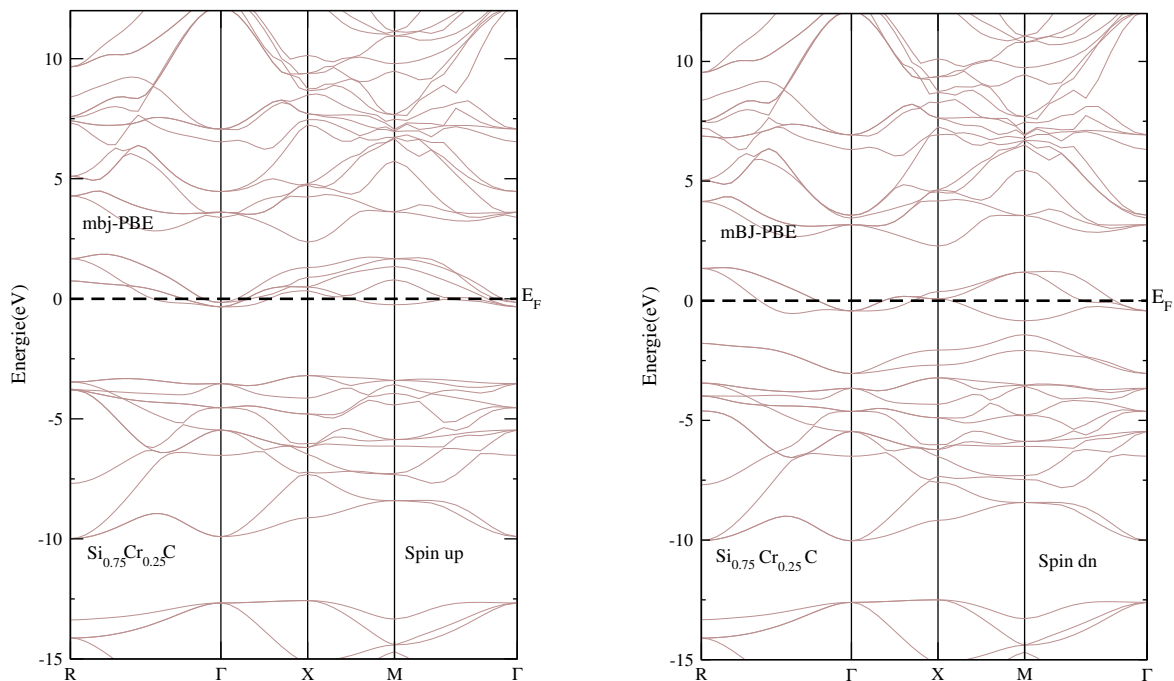


FIGURE 3.17 – Structure de bandes d'énergies polarisées en spin du composé $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$.

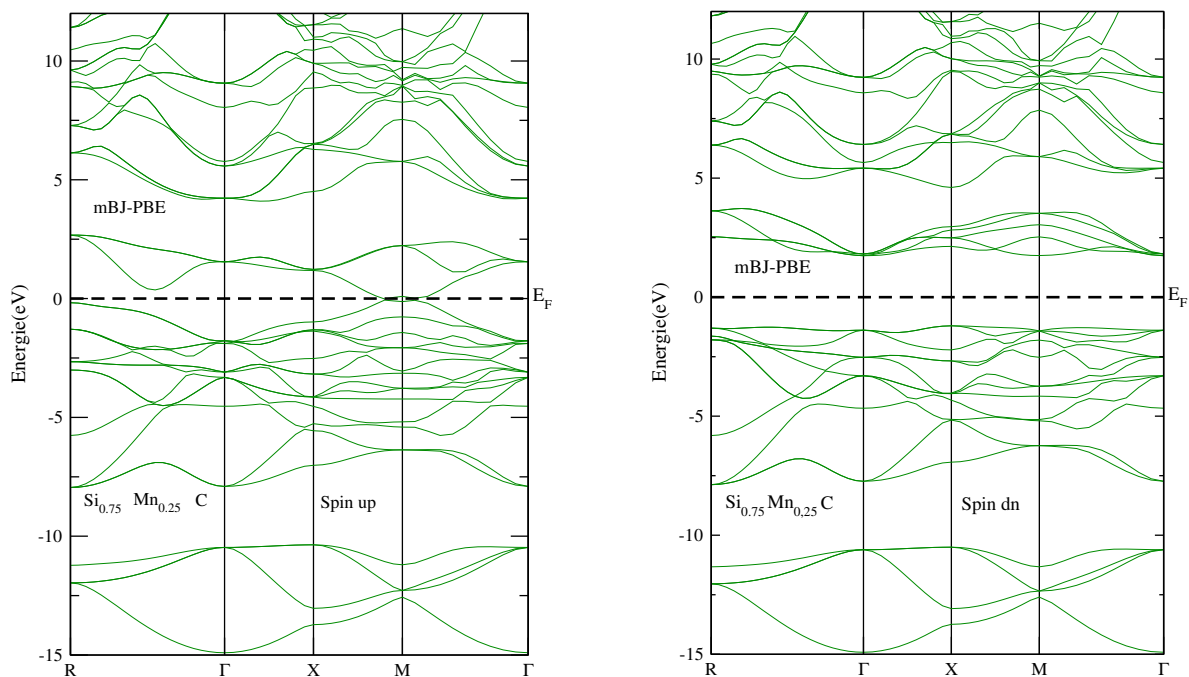


FIGURE 3.18 – Structure de bandes d'énergies polarisées en spin du composé $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$.

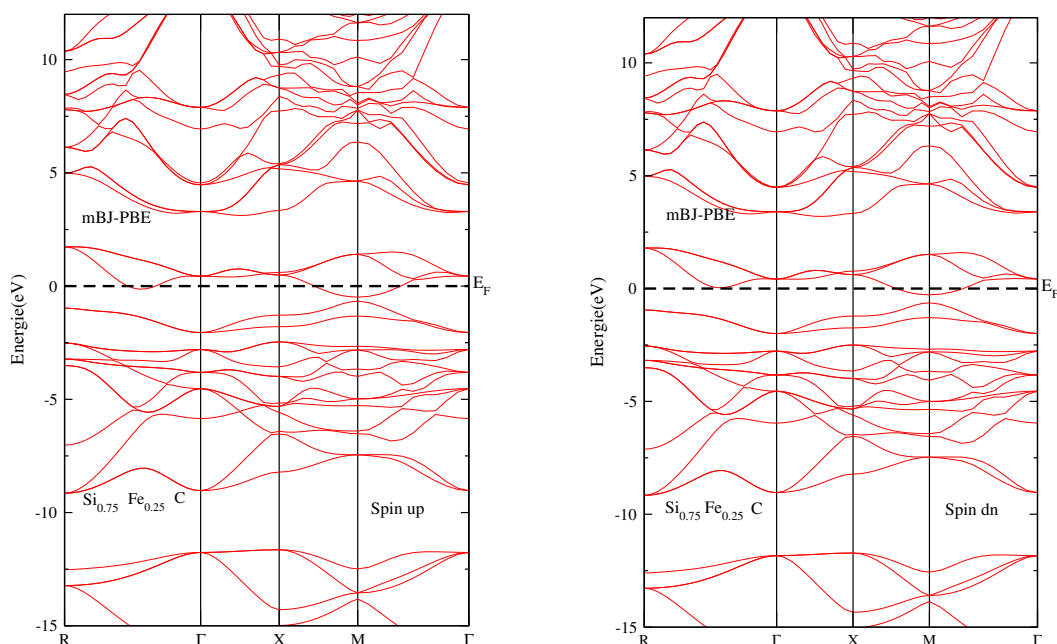


FIGURE 3.19 – Structure de bandes d'énergies polarisées en spin du composé $\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$.

En examinant les Figures 3.16, 3.17, 3.18 et 3.19, on peut relever les remarques suivantes :

Les composés $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$ et $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$ ont un comportement demi-métallique où, en effet, on note un comportement métallique pour le canal spin up et un comportement semi-conducteur pour le canal spin down. Le composé $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$, contrairement aux composés à base de V et Mn, montre un comportement métallique dans le canal spin down et un comportement semi-conducteur dans le canal spin up. Tandis que, le composé $\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$ a un comportement métallique pour les deux canaux de spin (up et down).

Selon les structures de bandes électroniques polarisées en spin, on définit le gap (E_g) comme étant la différence énergétique entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. Ainsi, on peut calculer la valeur de E_g dans la direction de spin down pour les composés $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$ et $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$ et dans la direction de spin up pour le composé $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$.

Le gap demi-métallique (HM) est défini comme étant la différence entre l'énergie la plus basse des minimums des bandes de conduction de spin up et de spin down par rapport au niveau de Fermi, et l'énergie la plus élevée des valeurs absolues des maximums des bandes de valence de spin up et de spin down. Ce gap HM est un paramètre important à considérer pour des applications potentielles dans des dispositifs de spintronique.

Dans notre cas, le gap demi-métallique (Half-Metallic gap) G_{HM} est situé entre :

- Le maximum de la bande de valence et le niveau de Fermi (E_F) dans le canal spin up pour le composé $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$ et le maximum de la bande de valence et le niveau de Fermi dans le canal spin down pour les deux composés $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$ et $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$.

Les valeurs du gap E_g et du gap demi-métallique G_{HM} des différents composés sont rapportées dans le tableau 3.7.

TABLE 3.7 – Valeurs calculées du gap (E_g) dans la configuration spin up (spin down) et du gap demi-métallique (G_{HM}) pour les composés $\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$ (MT = V, Cr, Mn et Fe).

$\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$	E_g (eV)	G_{HM} (eV)
$\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$	2.75	2.25
$\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$	2.88	1.25
$\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$	3.13	3.13
$\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$	/	/

On note une augmentation de la valeur de E_g de $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$, $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$ et $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$. Cependant, la valeurs E_g et G_{HM} du composé $\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$ n'a pas été rapportée dans le tableau du fait que ce dernier n'a pas présenté un comportement demi-métallique (aucun comportement semi-conducteur dans les orientations du spin (up ou down)).

Etant donné que le 3C-SiC dopé au Cr possède la plus grande bande interdite demi-métallique et ΔE_1 ; il a un ferromagnétisme stable à une température plus élevée. Par conséquent, le $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$ est un bon demi métal qui peut être prometteur pour les application en spintronique.

3.3.4.2 Densités des états électroniques (DOS)

Les courbes de densités d'états électroniques totale (TDOS) et partielles (PDOS) en spin polarisé ont été calculées en utilisant l'approximation mBJ-GGA-PBE pour les composés $\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$ (MT = V, Cr, Mn et Fe) dans la phase ferromagnétique ; elles sont représentées par les Figures 3.20, 3.21, 3.22 et 3.23.

Selon ses Figures, la symétrie de DOS correspondant au composé à base de Fe indique le comportement nom magnétique de ce dernier.

En revanche, l'asymétrie de DOS entre les deux orientations du spin pour les DMS à base de V, Cr et Mn provient principalement de la contribution des états d des atomes de MT. Dès que l'atome de Si est remplacé par l'atome MT, l'atome MT est situé au centre d'un tétraèdre régulier entouré de quatre atomes de C. Sous la perturbation de ce potentiel cristallin tétraédrique, l'état d dégénéré quintuple est divisé en un état double dégénéré e_g et un état triple dégénéré t_{2g} .

En examinant profondément les courbes de densités d'états des quatre composés $\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$ (MT = V, Cr, Mn et Fe), on peut remarquer ce qui suit :

- Pour $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$ et $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$, les densités d'états au niveau de Fermi sont nulles dans le canal des spins down ($N \downarrow (E_F) = 0$).

- Pour le composé $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$, la densité d'états au niveau de Fermi est nulle dans le canal spin up ($N \uparrow (E_F) = 0$).

CHAPITRE 3. Résultats et Discussions

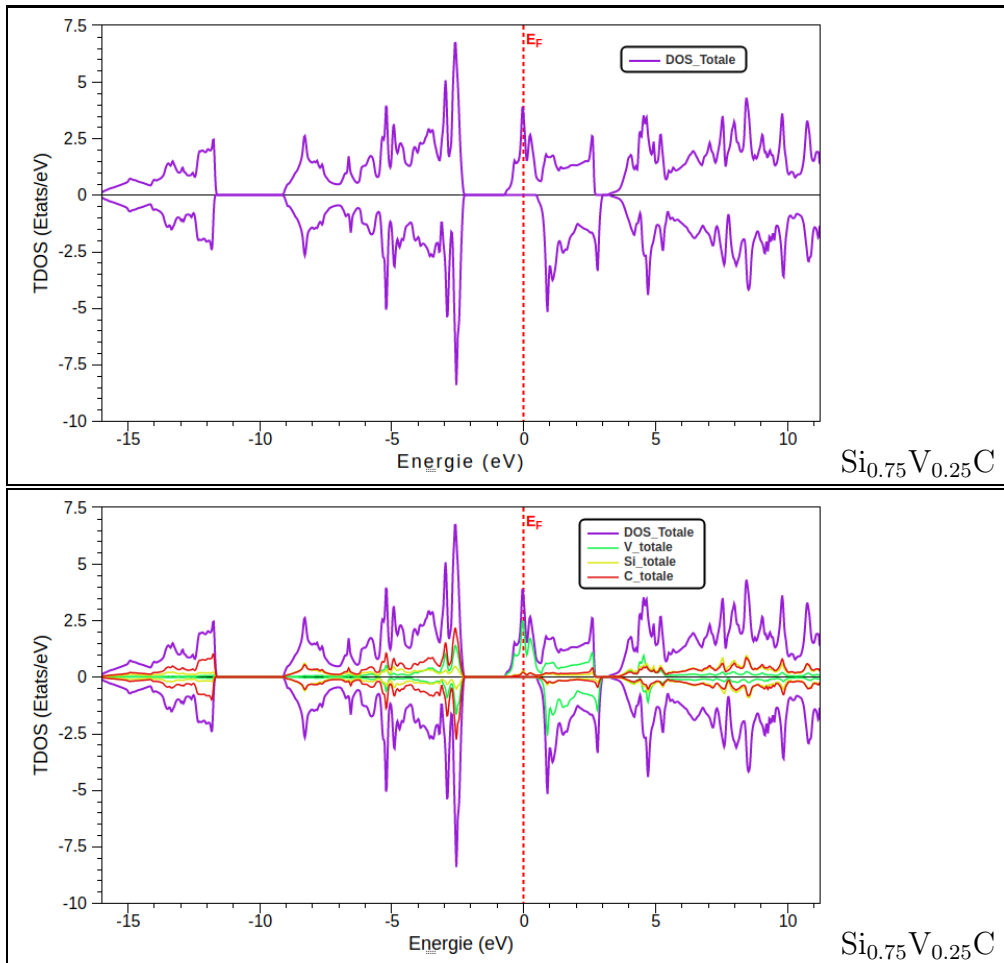
- Pour $\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$, les densités d'états au niveau de Fermi, pour les deux orientations du spin (up et down), sont positives ($N \uparrow (E_F) > 0$) et ($N \downarrow (E_F) > 0$).

Ainsi $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$, $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$ et $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$, présentent un caractère demi-métallique (HM) avec une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi.

Une analyse plus détaillée des PDOS décomposés en spin montre que lors du dopage du SiC par métaux de transition la bande de valence prend un caractère 3d significatif en raison de l'hybridation des états d de l'impureté avec les états s et p de ses voisins. Les électrons d d'impureté ajoutent également une certaine contribution à la bande de conduction la plus basse près du niveau de Fermi. La substitution du site Si conduit à la formation de bandes étroites dans la région de gap, constituées principalement des états d du métal.

On peut voir également que les états 3d- e_g traversent le niveau de Fermi dans le canal spin down pour le composé $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$, spin up et down pour $\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$ et spin up pour $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$, Concernant les états 3d- t_{2g} , ils traversent le niveau de Fermi dans le canal spin up pour le cas de composé $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$ et spin up et down pour $\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$.

On constate aussi que les états s-p contribuent principalement à la bande de valence dans les canaux spin up et spin down. Les états s et p de Si et C dans $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$, $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$ et $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$.



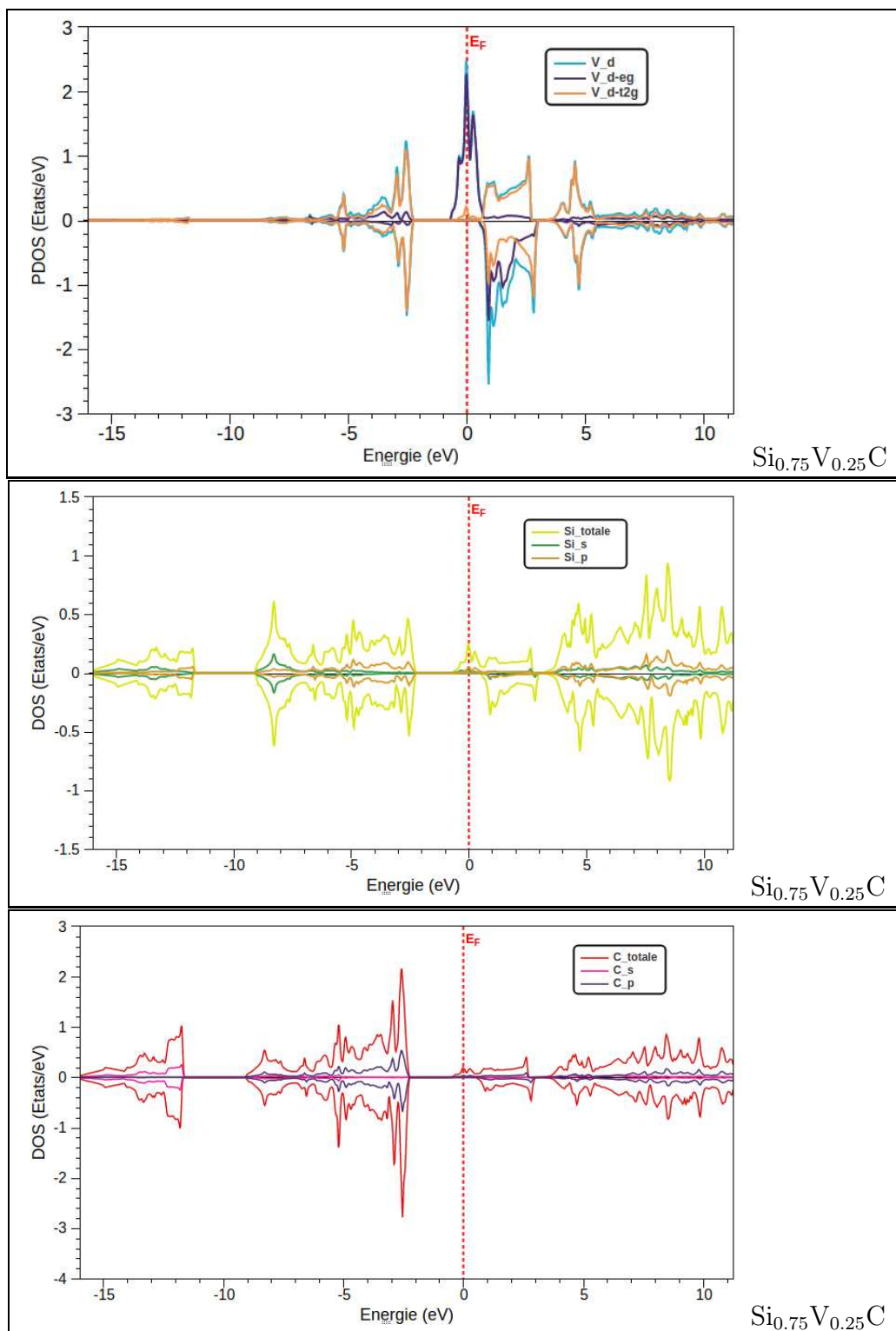
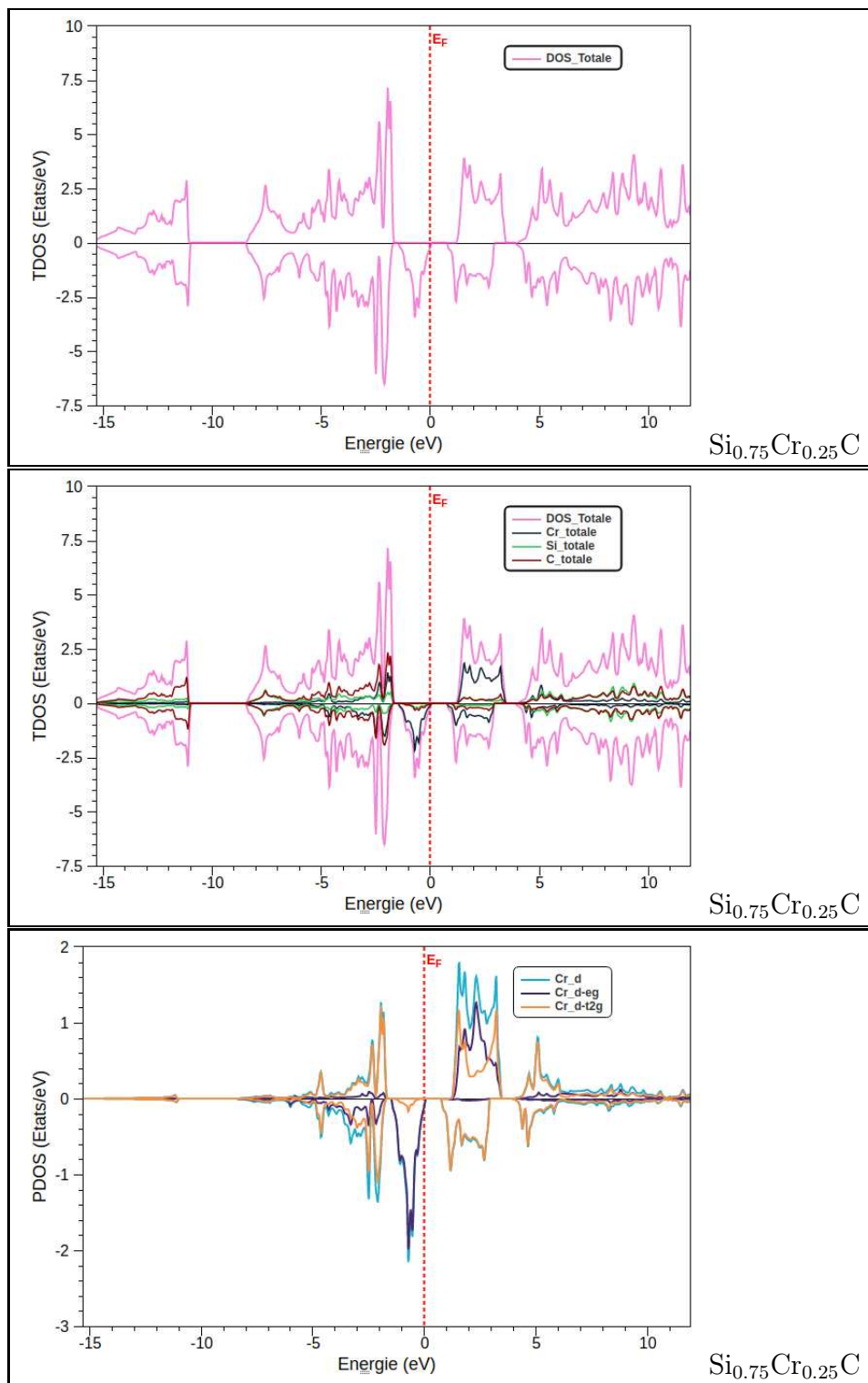


FIGURE 3.20 – Densités d'états totales et partielles du composé $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$.



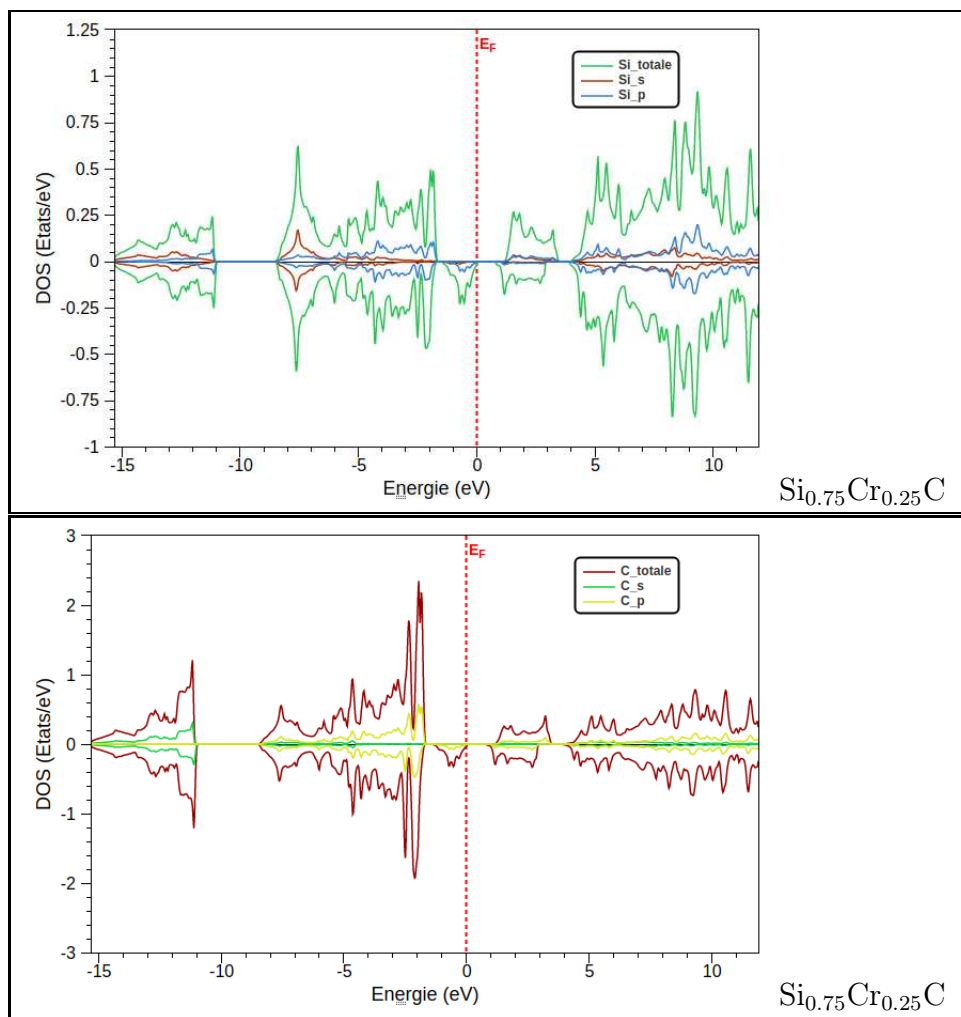
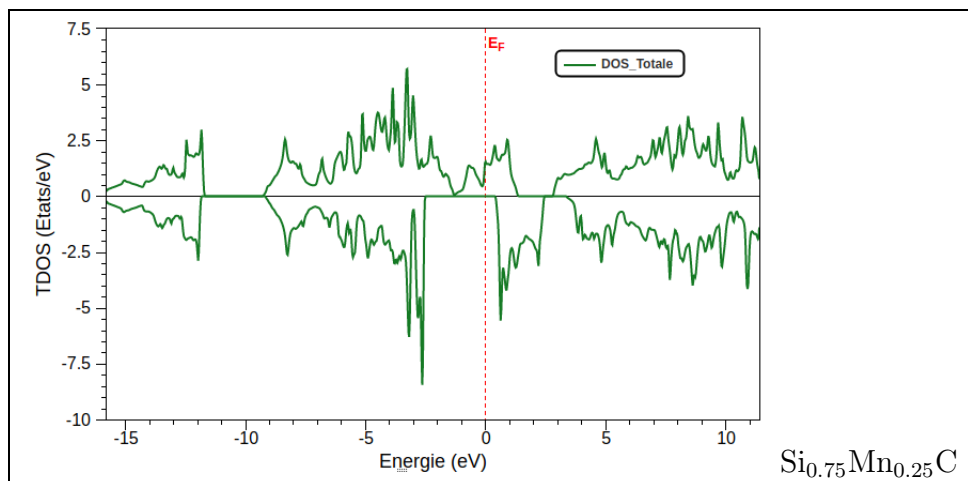
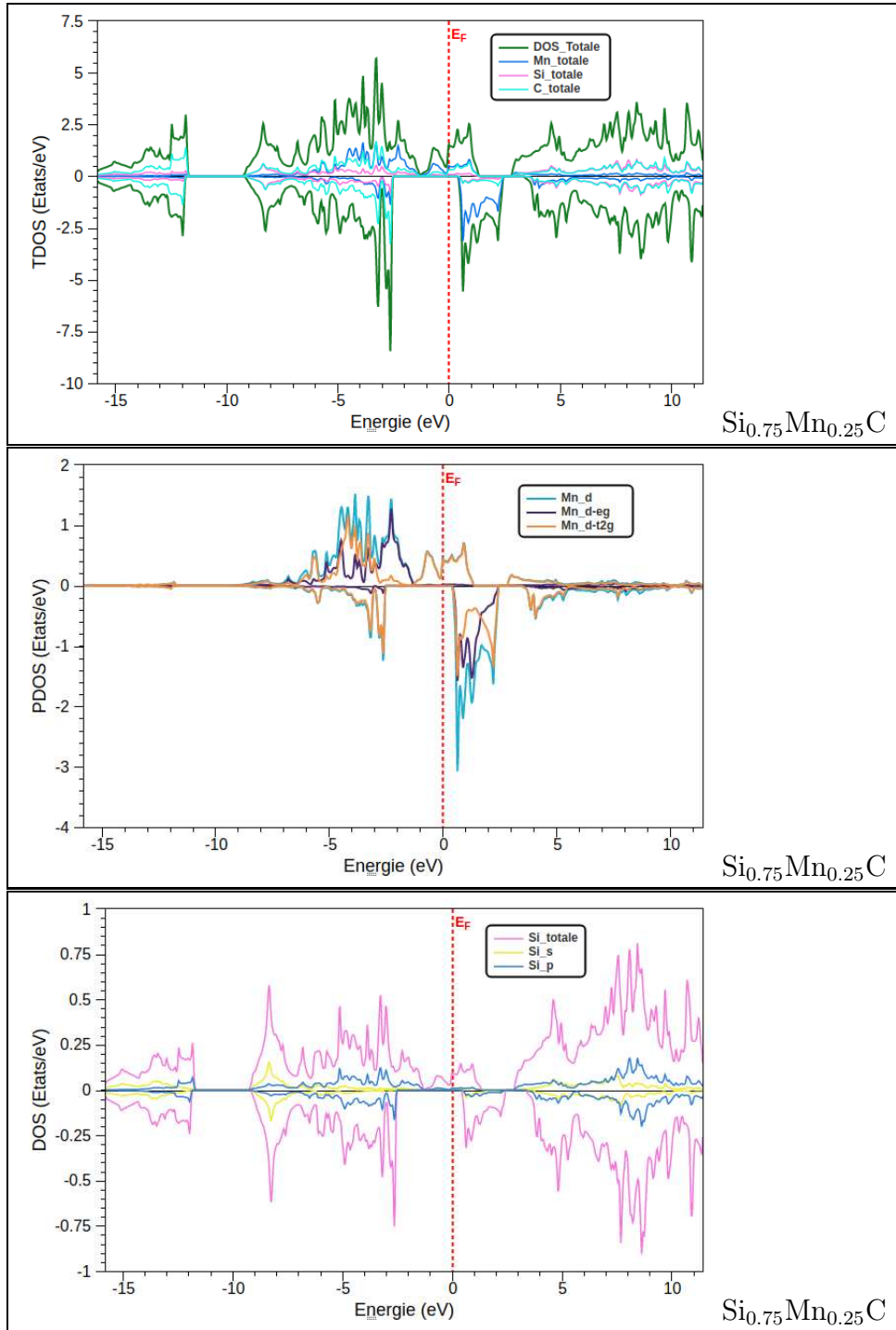


FIGURE 3.21 – Densités d'états totales et partielles du composé $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$.





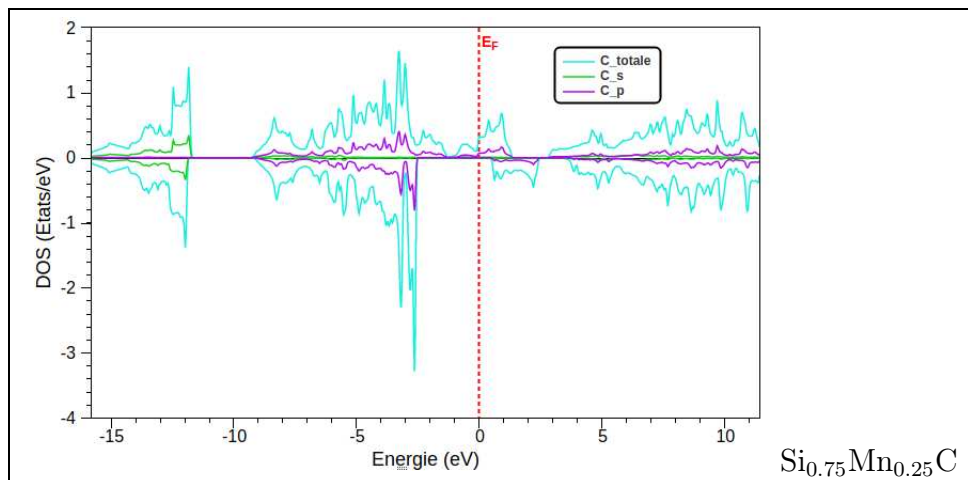
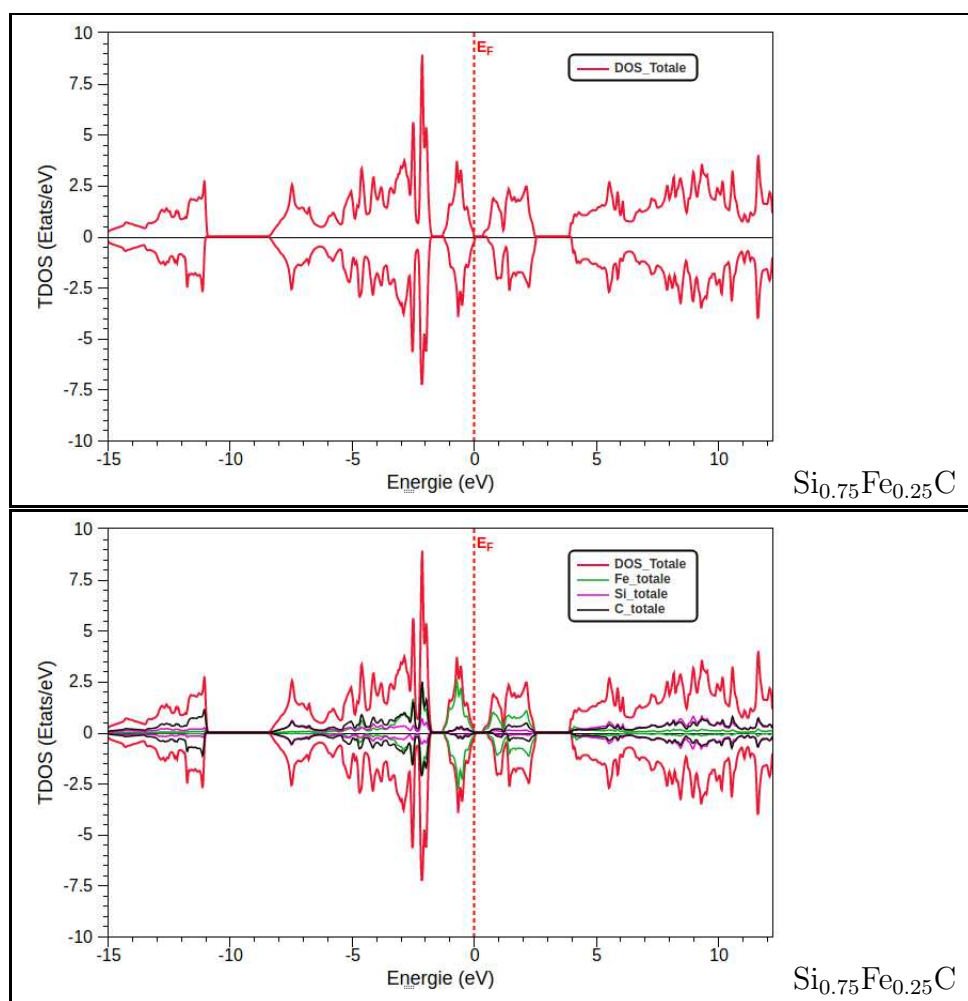


FIGURE 3.22 – Densités d'états totales et partielles du composé Si_{0.75}Mn_{0.25}C.



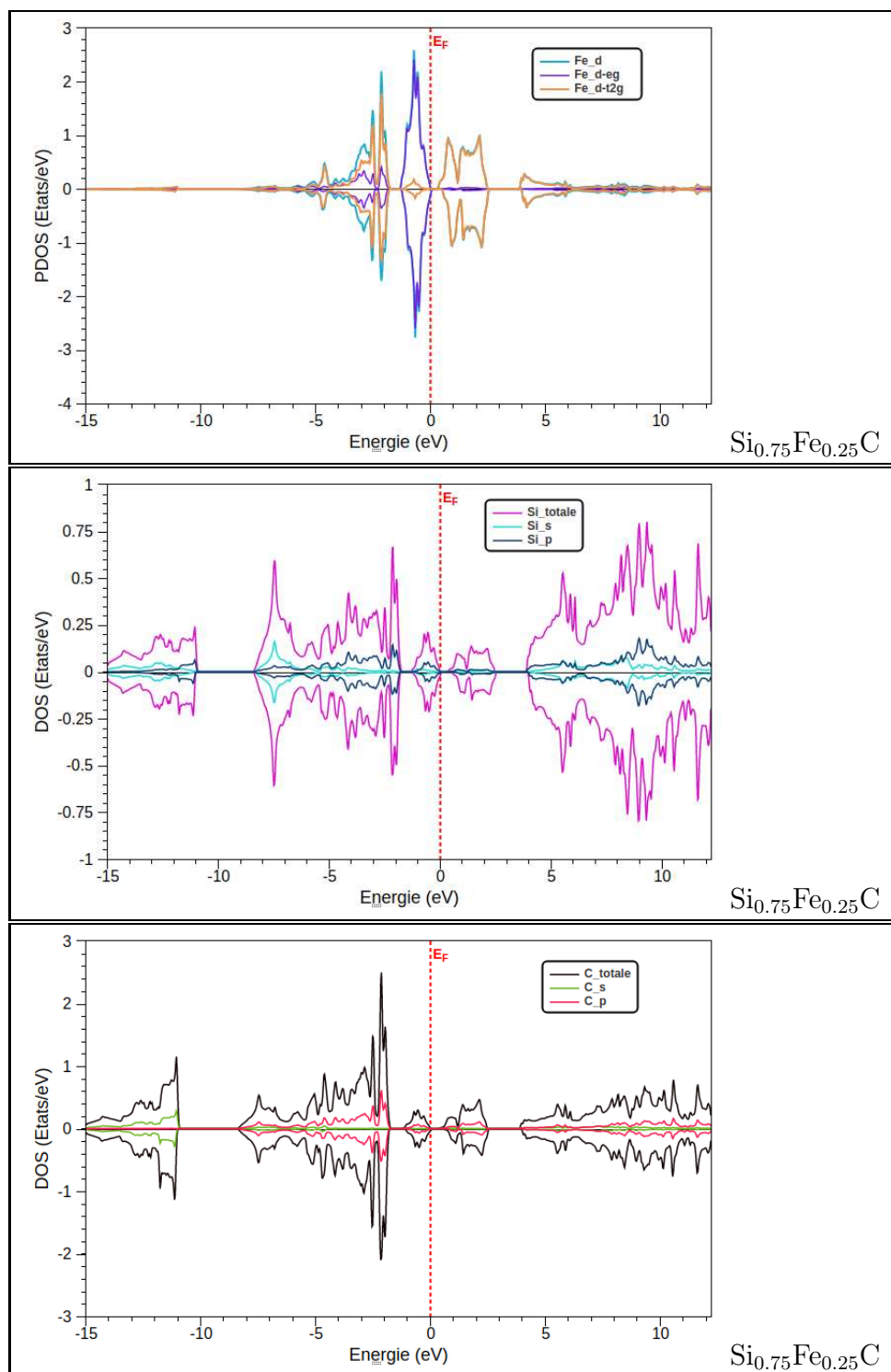


FIGURE 3.23 – Densités d'états totales et partielles du composé $\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$.

3.3.5 Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques du SiC dopé sont définies par le moment magnétique. La connaissance du moment magnétique de spin défini par, le nombre d'occupation total des orbitales à spin majoritaires (spin up) diminué du nombre d'occupation total des orbitales à spin minoritaires (spin down), est un facteur très important lors d'une étude des propriétés magnétiques d'un matériau et différent d'un matériau à un autre, il peut également être différent dans les éléments de même matériau. En effet, il nous informe sur le taux du champ magnétique que le matériau possède ou les éléments qu'ils le constituent. Pour cela il est primordial d'étudier le comportement des moments magnétiques des spin dans les semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$ (MT = V, Cr, Mn et Fe).

Les valeurs des moments magnétiques totaux et partiels par unité de Bohr (μ_B) calculés par la méthode FP-LAPW en utilisant l'approximation mBJ-GGA-PBE avec spin polarisé pour les DMS, $\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$ (MT = V, Cr, Mn et Fe) sont présentées dans le tableau 3.8. Comparées aux valeurs de la littérature.

TABLE 3.8 – Valeurs calculées des moments magnétiques totaux et locaux des composés $\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$ (MT = V, Cr, Mn et Fe). Comparées aux valeurs de la littérature

$\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$	MMT	MMI	m^{MT}	m^{Si}	m^{C}
$\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$	1.00 ^{a,b,c}	0.20	0.00	0.81	-0.02
$\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$	-2.00	-0.22	-0.03	-1.78	0.02
$\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$	3.00 ^{a,b,c,d,e,f}	0.36	0.04	2.75	-0.06
$\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$	0.00 ^{d,e}	0.00	0.00	0.12	-0.02

^a Référence[10], ^b Référence[12], ^c Référence[13], ^d Référence[3], ^e Référence[6], ^f Référence[14]

En raison de l'hybridation entre les états p-C et les états d-MT (dite hybridation p-d), on remarque la réduction des moments magnétiques des atomes MT et l'apparition de petits moments magnétiques sur le cation (Si^{2+}) et sur l'anion (C^{2-}) qui sont non-magnétiques.

La grande différence entre le moment magnétique total (MMT) de la cellule unitaire et le moment magnétique interstitiel (MMI) peut être expliqué par le fait que dans les calculs FPLAPW, la charge est localisée aux sites atomiques mais une partie de celle-ci est située dans la région interstitielle.

On constate que les moments magnétiques de ces composés proviennent principalement de l'atome MT et les atomes C environnants, ce qui indique que le moment magnétique des SiC dopés V, Cr, Mn sont locaux et extensibles. Le moment magnétique total du 3C-SiC dopé au Mn est le plus grand, tandis que celui du 3C-SiC dopé V est le plus petit. Le numéro atomique des atomes de TM est $\text{V} < \text{Cr} < \text{Mn}$. Par conséquent, le moment magnétique total augmente avec l'augmentation du nombre atomique.

Lorsqu'un atome de Fe est utilisé en tant que dopant, une solution non magnétique se produit et le moment magnétique total et local égale a zéro. Ceci est confirmé par les

DOS similaires, calculés pour les configurations spin-up et spin-down (qui sont égal au DOS à l'état non magnétique).

La situation du SiC dopé au Fe peut également être prouvé par l'application du critère de Stoner. Il déclare qu'un composé sera magnétique si $D\sigma(E_F)I > 1$, où $D\sigma(E_F)$ est le DOS au niveau de Fermi dans le cas non magnétique et I est l'intégrale d'échange de Stoner [15]. Ainsi, SiC : Fe doit être paramagnétique en raison de la zéro DOS au niveau de Fermi.

Les valeurs des moments magnétiques sont des nombres entiers, ce qui lui confère la caractéristique typique des demi-métaux ferromagnétiques. A partir des signes des moments magnétiques locaux localisés sur Si et sur C, on peut dire que les éléments V, Cr, Mn et Fe provoquent des interactions ferromagnétiques entre Si et C. Le signe négatif de moment magnétique total du composé $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$ avec un moment magnétique local positif sur C peut exprimer un comportement ferrimagnétique.

En conséquence, le $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$ est un bon demi métal ferrimagnétique.

Lorsqu'on compare nos valeurs des moments magnétiques locaux avec celles publiées on note un désaccord pour certains composés et un bon accord avec certains autres, mais concernant les moments magnétiques totaux, toutes les valeurs sont identiques pour les composés $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$, $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$ et $\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$. Mais pour le $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$, nous avons trouvé concernant les DOS que le canal up est le semi-conducteur et le canal down est un métal et concernant le moment magnétique nous avons trouvé une valeur négative par contre dans la littérature, ils ont trouvé l'inverse mais il reste un composé très stable dans l'état magnétique.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné un aperçu sur les détails de calculs ab-initio FP-LAPW utilisées durant notre travail. Ensuite, nous avons présenté et analysé les résultats des études qui ont été abordées à savoir :

L'étude des propriétés structurales et électroniques du SiC pur dans la structure Zinc-Blende et l'étude de l'influence de l'impuretés et de la nature du dopant sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$.

L'ensemble des calculs obtenus sont en accord avec d'autres calculs théoriques basés sur la DFT.

Bibliographie

- [1] Madelung O et al (ed) 1982 Physics of Group IV Elements and III-V Compounds (Landolt-Bornstein New Series Group III, vol 17a) (Berlin : Springer)
- [2] F. D Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci, USA, 30 (1944) 244.
- [3] V. L. Shaposhnikov and N A Sobolev, "The electronic structure and magnetic properties of transition metal-doped silicon carbide", J. Phys. : Condens. Matter 16 (2004) 1761-1768
- [4] G. L. Zhao and D Bagayoko, "Electronic structure and charge transfer in 3C and 4H-SiC", New Journal of Physics 2 (2000) 16.1-16.12
- [5] A. Zaoui, "Etude des propriétés structurales et optiques d'une variété de composés IV-IV : SiC, SiSn et GeSn", Université d'Oran Es-Sénia, Laboratoire d'Optique, 31100 Es-Sénia Algérie, (1996)
- [6] Ma Peiting, L Tianmin, Z Yuming, L Jiajia and Z Zhiyong, "First-principle study on magnetic properties of TM-doped 6H-SiC", Advanced Materials Research Vol. 709 (2013) pp 197-200
- [7] A. D. Becke and E. R. Johnson, "A simple effective potential for exchange," The Journal of Chemical Physics, vol. 124, p. 221101, (2006).
- [8] Landolt-Bornstein New Series III 1987 Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik ed O Madelung vol 22a (New York : Springer)
- [9] Engel E and Vosko S H 1993 Phys. Rev. B 47 13164-74
- [10] J. Su, Y. Yang, X. Zhang, P. Guo, Magnetic Properties of 3C-SiC Nanowires Doped by Transition Metal and Vacancy, Chemical Physics Letters (2020)
- [11] P. Dev, Y. Xue, P.H. Zhang, "Defect-Induced Intrinsic Magnetism in Wide-Gap III Nitrides", Physical Review Letters. 100 (2008) 117204
- [12] Masoud Bezi Javan, "Electronic and magnetic properties of monolayer SiC sheet doped with 3d-transition metals", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 401 (2016) 656-661
- [13] Y. S. Kim, H. Kim, D. Yu, D. K. Choi and Y. C. Chung, "Ab Initio Study of Magnetic Properties of SiC-Based Diluted Magnetic Semiconductors" Key Engineering Materials Vols 264-268 (2004) pp 1237-1240
- [14] M. E. Ghazi, "Effects of Mn Substitution on Magnetic and Electronic Properties of β -SiC Semiconductor", Applied Physics Research Vol. 2, No. 2; (2010)
- [15] Stoner E C (1948) Rep. Prog. Phys. 11 43

Cinquième partie
Conclusion Générale

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude ab initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du Carbure de Silicium SiC dopés par les métaux de transition MT=(V, Cr, Mn, Fe). Pour étudier ces propriétés, nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT).

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques du composé binaire SiC et à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW et à travers les résultats obtenus, nous avons constaté que les propriétés énergétiques et structurales dépendent fortement de la fonctionnelle d'échange et de corrélation utilisée.

Un sommaire de nos résultats est présenté comme suit :

1. Propriétés structurales

-Nos résultats concernant les propriétés structurales de l'état d'équilibre de composé SiC pur sont en bon accord avec ceux calculés par d'autres méthodes ab initio et les données expérimentales.

-Nos paramètres calculés par des différentes méthodes varient de façon presque semblable mais quantitativement différente avec des écarts considérables.

- la structure la plus stable est celle calculée par la GGA-PBE, vu que l'énergie correspondante est la plus basse.

- Paramètre de maille très sous-estimé en LDA et légèrement surestimé en GGA-PBE mais très adapté en GGA-WC par rapport au valeur expérimentale.

- Module de compressibilité largement surestimé en LDA, légèrement sous-estimé en GGA et acceptable en GGA-WC par rapport au valeur expérimentale.

Il est clair que l'approche GGA est beaucoup plus appropriée que l'approche LDA dans le calcul des propriétés structurales du SiC. Pour cette raison, nous avons dans la suite appuyé sur l'approximation GGA dans le calcul des propriétés des composés $\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$ et également dans l'interprétation des différents résultats obtenus.

2. Propriétés électroniques

L'étude de la structure de bandes pour les composé binaire à montré que ces matériaux adoptent un gap indirect où le maximum de la bande de valence est situé au point Γ et le minimum de la bande de conduction est situé au point X.

-Quels gaps calculés par les approximations LDA et GGA pour le composé sont nettement sous-estimés comparativement à ceux de l'expérience, vu que les méthodes DFT ont toujours donné des gaps sous-estimés.

-Le gap énergétique calculé par l'approximation mBJ concorde bien avec cel calculé

Conclusion Générale

expérimentalement. La combinaison de l'échange de TB-mBJ et la corrélation de la LDA ou GGA a produit des valeurs de gaps précises pour notre semi-conducteur. Cette approximation a résolu le problème de la défaillance de la DFT relative.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$ avec $\text{MT}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ et Fe . Les calculs sont réalisés en utilisant l'approximation mBJ-GGA-PBE.

-L'étude des propriétés structurales des DMS suscités a été suivie par l'étude de la stabilité magnétiques du binaire SiC dopés aux métaux de transition (Mn, Fe, Co et Ni) où la concentration du dopant a été fixée à 25 %.

-L'étude de la stabilité magnétique des composés $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$, $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$, $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$ et $\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$, dans les deux phases ferromagnétique et non-magnétique, a montré que ces composés étaient plus stables dans la phase ferromagnétique, à l'exception du $\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$ qui a montré une stabilité dans l'état non-magnétique.

-Les valeurs du module de compressibilité (B) augmentent tandis que la valeur du paramètre du réseau diminuent quand on passe aux alliages $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$, $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$, $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$ et $\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$ en respectant cet ordre de présentation. Ceci est interprété par l'augmentation de l'interaction électrostatique entre les électrons dans la même orbitale.

-L'étude des propriétés électroniques et magnétiques des composés $\text{Si}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{C}$, a montré que les trois composés, $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$, $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$ et $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$ présentent un comportement demi-métallique, où $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$ et $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$ sont semiconducteurs dans le canal spin dn et métallique dans le canal spin up, contrairement à $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$, qui est métallique dans le canal spin dn et semiconducteur dans le canal spin up. Quant au composé $\text{Si}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$, il est métallique dans les deux canaux de spin up et down.

-Le moments magnétiques totaux des matériaux $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$, $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$ et $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$ sont dus principalement au moment magnétique des métaux de transition (V,Cr et Mn) avec une très légère contribution du Carbone(C) et de la région interstitielle. Les moments magnétiques totaux calculés pour les alliages étudiés sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux et théoriques trouvés. qui sont des demi-métaux ferromagnétiques avec une polarisation en spin égale à 100%.

Enfin, les composés $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$, $\text{Si}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$ et $\text{Si}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{C}$ à cause de leur demi-métallicité peuvent être considérés comme de bons candidats pour des applications dans les dispositifs spintroniques.