

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCCEN  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



DIVISION ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX  
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES

## MEMOIRE DE MASTER

EN  
PHYSIQUE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Présenté par :

**BELKAID Hadj Ghaouti**

THÈME

**Étude ab-initio des propriétés électroniques et  
magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué  
Li(Zn,Mn)As**

Soutenu le : 01 / 07 / 2017 devant le jury :

Mr. G. MERAD  
Mr. B. RERBAL  
M<sup>me</sup>. S. LARDJANE

Professeur  
MCB  
MCB

Président  
Examineur  
Encadreur

Université de Tlemcen  
Université de Tlemcen  
Université de Médéa

**Année Universitaire 2016 -2017**

### *Introduction Générale*

L'industrie de l'électronique connaît une formidable évolution technologique depuis les années soixante avec l'invention du transistor et du circuit intégré. La réduction permanente de la taille des transistors a permis une amélioration sans précédent des performances des dispositifs électroniques. En conséquence, il s'est produit une fulgurante expansion économique dans ce secteur d'activité.

Cependant, cette course à la miniaturisation atteint aujourd'hui ses limites, et il devient de plus en plus difficile de continuer à améliorer de manière significative les performances des composants électroniques. Les dimensions extrêmement faibles des dispositifs actuels rencontrent des verrous technologiques et fondamentaux. En particulier, certains phénomènes quantiques, à ces dimensions ultimes, inhibent les performances des dispositifs. La spintronique est considérée comme une des technologies prometteuses permettant, entre autres, de poursuivre la miniaturisation des transistors et d'augmenter leurs performances. Il s'agit d'utiliser le spin de l'électron, alors que l'électronique s'intéresse uniquement à sa charge.

Les deux effets principaux de la spintronique étudiés jusqu'à présent sont la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR). L'impact de cette nouvelle branche est déjà considérable, dans la mesure où toutes les têtes de lecture des disques durs actuels sont à base de TMR. Cet effet est également exploité dans des Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM).

L'intégration des semi-conducteurs dans la spintronique donne plusieurs intérêts, un seul composant pourrait combiner la détection de l'information, son traitement et sa transmission. La première proposition de l'intégration de semi-conducteurs dans la spintronique est la réalisation d'un transistor de spin à effet de champ (SpinFET : Spin Field Effect Transistor).

Cependant, l'injection électrique dans des semi-conducteurs à partir de métaux de transition s'est heurtée à des limitations liées à la différence de conductivité entre le métal ferromagnétique et le semi-conducteur. Une des solutions possibles est l'injection à partir d'un semi-conducteur magnétique dilué dans lequel une partie de la matrice semi-conductrice est remplacée par des ions magnétiques. L'un des plus connus est (Ga,Mn)As, un semi-conducteur ferromagnétique III-V basé sur le GaAs, matériau clef dans l'optoélectronique et dont la croissance est de nos jours bien maîtrisée. Les atomes Mn jouent le double rôle de dopant électrique et de dopant magnétique. Les introduire en substitution de Ga est un défi,

## *Introduction Générale*

---

aussi bien pour la limite de la solubilité et la température de Curie que pour la compréhension des propriétés de ce matériau.

Au cours de ce travail on s'est intéressé au LiZnAs dopé au manganèse qui semble être un candidat prometteur non seulement en raison de la similitude de sa structure cristalline et ses propriétés électroniques avec celles de (Ga,Mn)As mais aussi à cause du découplage des dopage magnétiques et électrique qui permet de ne faire varier qu'un seul paramètre à la fois. On essayera dans notre mémoire de décrire les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de Li(Zn,Mn)As. Le travail est exposé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la présentation des applications les plus répandues de la spintronique et les principales familles des semi-conducteurs magnétiques dilués. Le semi-conducteur magnétique dilué LiZnAs dopé aux différents métaux de transition et spécialement le manganèse est ensuite présenté d'un point de vue théorique et expérimental à travers un état de l'art.

Le second chapitre présente les outils théoriques utilisés pour effectuer notre étude. Les calculs sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée à la théorie des pseudopotentiels pour le traitement de l'interaction électron de cœur - électron de valence.

Le troisième chapitre est réservé à la présentation des résultats obtenus avec une discussion des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de LiZnAs pur et des semi-conducteurs magnétiques dilués  $\text{Li}_{16}(\text{Zn}_{15},\text{Mn})\text{As}_{16}$  ,  $\text{Li}_{17}(\text{Zn}_{15},\text{Mn})\text{As}_{16}$ ,  $\text{Li}_{16}(\text{Zn}_{14},\text{Mn}_2)\text{As}_{16}$  et  $\text{Li}_{17}(\text{Zn}_{14},\text{Mn}_2)\text{As}_{16}$  avec différentes configurations pour les positions des atomes de Mn.

Finalement, une conclusion générale et quelques perspectives sont présentées dans la dernière partie de cette thèse.

#### ***1.1. Introduction :***

La spintronique est une technologie émergente qui exploite non seulement la charge mais aussi le spin de l'électron pour coder l'information. Le spin qui était totalement négligé dans les applications de la microélectronique classique, donne lieu à des phénomènes physiques nouveaux qui offrent des perspectives intéressantes en matière d'intégrabilité, de vitesse de communication, de consommation et de non volatilité de l'information. C'est en ce sens que la spintronique a suscité un vif intérêt dans la communauté scientifique comme alternative à l'électronique classique qui est aujourd'hui confrontée à des obstacles physiques majeurs dus à une réduction accrue de la taille des composants. En 1988, les équipes d'Albert Fert et de Peter Grünberg découvrent la magnétorésistance géante (GMR), que l'on peut considérer comme le point de départ du domaine. À peine dix ans plus tard, IBM commercialise le premier disque dur utilisant cette technologie, permettant un formidable bond en avant en termes de capacité de stockage (multipliée par un facteur 1000 en trois ans). 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. Parmi ces matériaux, les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) qui jouent un rôle important car ils permettraient d'intégrer certains composants de la spintronique dans les technologies de la microélectronique classique.

#### ***1.2. Spintronique :***

La spintronique possède des applications importantes, les plus répandues étant la lecture des disques durs par la magnétorésistance géante (GMR), la magnétorésistance tunnel (TMR : Tunnel MagnetoResistance) et l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM : Magnetoresistive Random Access Memories) dans nos ordinateurs.

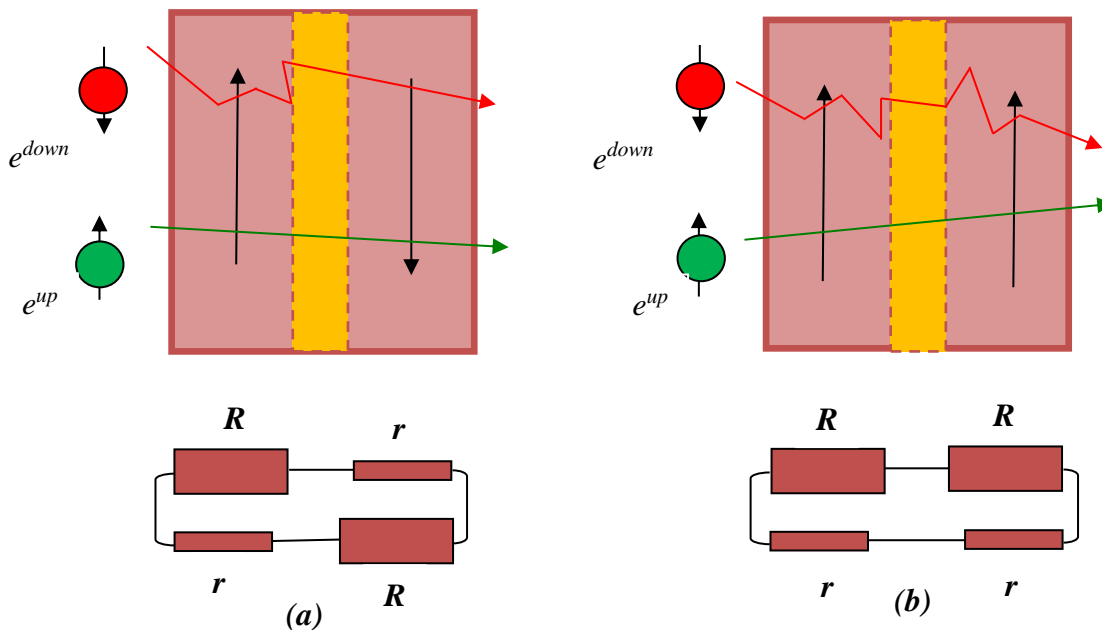
##### ***1.2.1. Magnétorésistance géante (GMR) :***

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 l'équipe d' A.Fert [1]. Dans des structures alternant un métal, ferromagnétique et un métal non magnétique, par exemple des multicouches de Fe/Cr [2,3], un changement de résistance important est observé lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations

## Chapitre I : Spintronique et Semi-conducteur magnétique dilué

macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné.

Afin d'illustrer le principe de fonctionnement de l'effet GMR, on considère deux configurations caractérisées par un empilement de deux couches ferromagnétiques à magnétisation parallèle (fig. I.1.a) et antiparallèle (fig. I.1.b) séparées par une couche conductrice non-magnétique [4]. Les électrons qui participent à la conduction électrique peuvent avoir un spin parallèle (majoritaire  $\uparrow$ ) ou opposé (minoritaire  $\downarrow$ ) par rapport à l'aimantation des couches. Les trajectoires des électrons sont déterminées par leur spin car les phénomènes de diffusion sont forts dans le cas d'un spin opposé à la magnétisation et plus faible dans le cas contraire. Dans la configuration avec des couches à magnétisation parallèle, les électrons de spin majoritaire ( $e^{up}$ ) passent à travers la structure presque sans diffusion (flèche verte), tandis que les électrons de spin minoritaire ( $e^{down}$ ) sont plus fortement diffusés (flèche rouge). Dans la configuration antiparallèle, les électrons sont tous diffusés et donc la résistance de la structure est plus élevée.



**Figure I.1 :** Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle [5].

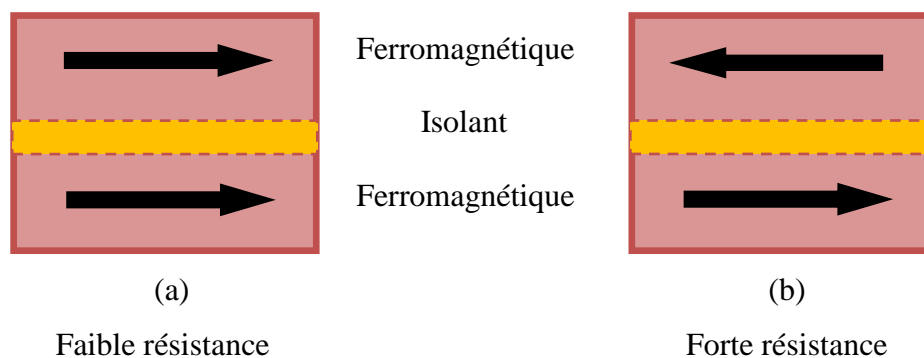
L'application principale de la GMR développée dans les années 90 concerne les têtes de lecture pour disques durs d'ordinateurs. Dans un support d'information, la variation de champ magnétique généré par les transitions entre bits de données est détectée par un petit élément magnéto-résistif. Cet élément transcrit l'information sous la forme de pulses électriques images du changement de résistance. Aujourd'hui, la totalité de la production

mondiale des têtes de lecture/écriture pour disques durs est constituée de têtes magnétorésistives de type vanes de spin.

### ***1.2.2. Magnétorésistance tunnel (TMR) :***

Un effet de magnétorésistance similaire à la magnétorésistance géante, appelé magnétorésistance tunnel (TMR), a été observé dans des structures métal ferromagnétique /isolant /métal ferromagnétique (Fig. I.2). L'épaisseur de la couche isolante (appelée barrière tunnel) est de l'ordre du nanomètre. Cette couche constitue une barrière d'énergie pour les électrons de conduction. Ceux-ci peuvent néanmoins traverser la barrière par effet tunnel.

L'aimantation d'une des couches métalliques, dite couche de référence, est bloquée dans une direction fixe soit par couplage avec une couche fortement antiferromagnétique, soit du fait de son caractère magnétique plus dur (champ coercitif plus élevé). L'autre couche magnétique, dite libre, conserve la possibilité de changer son orientation selon celle du champ magnétique appliqué. Un changement de configuration des aimantations d'un état parallèle vers un état antiparallèle entraîne donc un changement de courant électrique à travers la barrière tunnel.



*Figure I.2 : Principe de la TMR pour une jonction magnétique tunnel [5].*

### ***1.2.3. Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM) :***

De nombreuses techniques ont été développées pour stocker l'information binaire. Le principe est de coder cette information par un système ayant un paramètre physique présentant une rémanence et une coercivité, un "1" et un "0" pouvant être codés par l'état de ce paramètre.

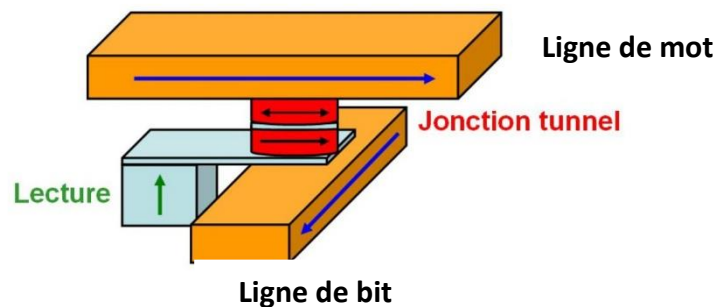
Les jonctions tunnels magnétiques peuvent être utilisées dans ce contexte pour coder l'information binaire. L'état magnétique du système permettant de changer la résistance de l'empilement, il est possible de fabriquer des matrices de jonctions de taille submicronique

## ***Chapitre I : Spintronique et Semi-conducteur magnétique dilué***

pour coder une série de "1" et de "0". En pratique, plus la différence entre les deux niveaux de résistance est élevée, plus la lecture de l'état est rapide. La non volatilité des systèmes magnétiques et la démonstration d'écritures sub-nanoseconde permet d'envisager leur utilisation en tant que mémoire de stockage d'une grande fiabilité et de support au traitement de données logiques. De tels systèmes sont appelés mémoires magnéto-résistives à accès direct (MRAM pour "Magnetoresistive Random Acces Memories") [6].

La figure I.3 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 [7].



**Figure I.3 :** Schéma d'une cellule mémoire MRAM [8].

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 [7].

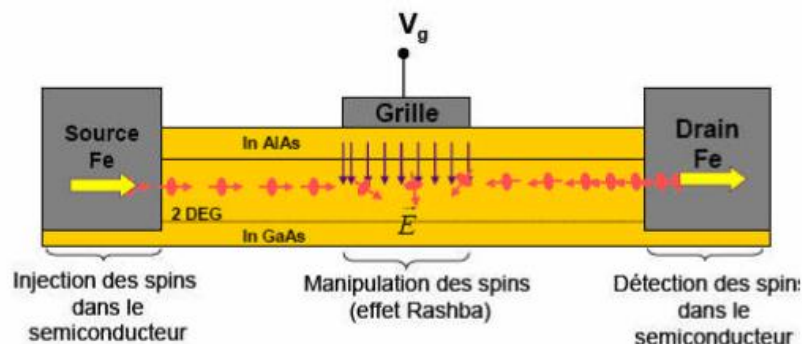
### ***I.3. Spintronique et semi-conducteurs :***

Au-delà des MRAM, la croissance et l'étude d'hétéro-structures semi-conductrices intégrant des matériaux magnétiques représentent un axe de recherche plus exploratoire qui

## Chapitre I : Spintronique et Semi-conducteur magnétique dilué

amènera une nouvelle génération de composants électroniques [7]. La spintronique dans les semi-conducteurs à plusieurs intérêts : les possibilités de moduler le nombre de porteurs, le couplage avec l'optique, un temps de vie du spin plus long que dans les métaux, et donc l'avantage d'une propagation de l'information du spin sur de plus grandes distances [9, 10]. En plus un seul composant pourrait combiner la détection de l'information (stockage dans une mémoire MRAM), son traitement (par manipulation des spins) et sa transmission (du magnétique vers optique).

La première proposition de l'intégration de semi-conducteurs dans la spintronique est la réalisation d'un transistor de spin à effet de champ (SpinFET : Spin Field Effect Transistor), (fig. I.4) comme décrit par Datta et Das [11]. Ce dispositif est constitué d'une source et d'un drain en matériau ferromagnétique de moments magnétiques parallèles séparés par un canal constitué d'une hétéro-structure semi-conductrice formant un gaz d'électrons libres bidimensionnel. La source (injecteur de spin) injecte des électrons spin-polarisés dans le canal vers le drain (détecteur de spin). Une tension de grille crée dans le canal un champ électrique qui va provoquer ou non la rotation des spins électroniques par le phénomène de précession de Rashba. Cet effet rend ce dispositif particulièrement intéressant. En effet, Il est possible de faire précesser les spins jusqu'à ce qu'ils soient parallèles ou antiparallèles à la direction de l'aimantation de l'électrode de drain. Ainsi, si les spins des porteurs injectés restent orientés dans le sens de l'aimantation de la source et du drain, le courant passe (le transistor est ON), alors que dans le cas contraire le courant est plus faible (le transistor est OFF). Une oscillation du courant est ainsi observée en fonction de la tension de grille. Un tel dispositif n'a pas encore été réalisé expérimentalement et reste un des principaux défis de la recherche en spintronique [2].



*Figure I.4 : Représentation schématique du SpinFET [12].*



### ***1.3.1. Les difficultés de l'injection de spin***

L'étape préalable à la réalisation de tels dispositifs est l'injection d'un courant polarisé en spin dans un semi-conducteur et la conservation de l'information de spins dans ce semi-conducteur. L'injection électrique dans des semi-conducteurs à partir de métaux de transition s'est heurtée à deux obstacles majeurs :

- La réactivité chimique à l'interface métal ferromagnétique/semi-conducteur.
- La différence de conductivité ou de densité d'états entre les deux types de matériaux.

Cette limitation, liée à la différence de conductivité (ou de densité d'états) entre le métal ferromagnétique et le semi-conducteur associée à une relaxation de spin conséquente dans le métal, induit une dépolarisation du courant électrique à l'interface métal ferromagnétique/semiconducteur.

Une des solutions possibles est l'injection à partir d'un semi-conducteur magnétique dilué ou semi-conducteur ferromagnétique [13].

## ***1.4. Semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) :***

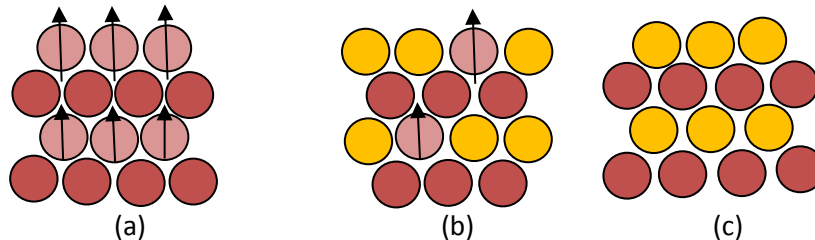
Un semi-conducteur magnétique dilué (DMS : Diluted magnetic semiconductors) est un semi-conducteur dans lequel on substitue une certaine quantité d'atomes du semi-conducteur hôte par des atomes portant un moment magnétique, par exemple des ions de la série des métaux de transition.

### ***1.4.1. Classification des semi-conducteurs magnétiques :***

Il existe plusieurs types de semi-conducteurs (Fig. I.5) D'un côté nous avons les semi-conducteurs non magnétiques (c), qui ne contiennent aucun élément magnétique ; et de l'autre les semi-conducteurs magnétiques concentrés (CMS : concentrated magnetic semiconductors) dans lesquels les ions magnétiques sont présents de façon régulière et forment un réseau périodique (a). Chauffer ces matériaux est une façon de perturber cet ordre magnétique et de provoquer le désordre. Ainsi, pour chaque matériau magnétique, il existe une température au-dessus de laquelle il perd ses propriétés magnétiques. Cette température est appelée température de Curie.

Au-delà de cette température les matériaux sont dans un état désordonné dit paramagnétique. Cependant ces matériaux sont difficiles à synthétiser et leur structure cristalline est assez différente des semi-conducteurs classiques comme le Si ou le GaAs. De

plus, leur température de Curie est très basse, typiquement inférieure à 100 K. Les propriétés des semi-conducteurs sont souvent modifiées par dopage. Il suffit d'introduire des impuretés au sein de leur matrice pour obtenir un composé de type n ou p. En appliquant le même principe avec un dopage en éléments magnétiques, nous obtenons les semiconducteurs magnétiques dilués (b).



**Figure 1.5 :** Classification des semiconducteurs magnétiques. (a) Semi-conducteur magnétique concentré (CMS), (b) semi-conducteur magnétique dilué (DMS), (c) Semi-conducteur non magnétique.

### ***1.5. Les principaux types des semi-conducteurs magnétiques dilués :***

On peut classer les DMS en fonction de leurs matrices semi-conductrices hôtes en plusieurs types. Les deux principaux types sont :

#### ***1.5.1. Les DMS à base des semi-conducteurs II-VI :***

Parmi les DMS les plus étudiés, on compte les **semi-conducteurs II-Mn-VI** où les propriétés optiques, magnéto-optiques [14, 15], magnétiques [16] et de transport [17] ont été étudiées. L'intérêt de l'étude de ces composés est que le Mn est parfaitement soluble dans la matrice cristalline, permettant ainsi d'obtenir des couches minces d'excellente qualité. Au début des années 70, les II-Mn-VI étaient obtenus à l'état massif et les propriétés magnétiques de ces matériaux étaient 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. Ce n'est qu'avec l'évolution des techniques de croissance avec l'épitaxie par jets moléculaires que les chercheurs sont passés de matériaux massifs à des puits quantiques augmentant ainsi le dopage et permettant l'apparition d'une phase ferromagnétique mais avec une faible température de Curie ( $T_C$ ) [18, 19]. Les études se sont concentrées ensuite sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétérostructures (par exemple puits quantiques, diodes

p-i-n) et sur les semi-conducteurs ferromagnétiques dopés avec différents métaux de transition à température ambiante ( $Zn_{1-x}Co_xO$ ,  $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ) [20, 21]. Dans les DMS II-VI, les ions magnétiques sont isoélectriques. Donc, ils ne changent pas les propriétés électriques du semi-conducteur. Par conséquent, les propriétés magnétiques et le dopage sont alors découplés.

### ***1.5.2. Les DMS à base des semi-conducteurs III-V :***

L'émergence des **DMS III-Mn-V** est plus tardive par rapport aux II-Mn-VI à cause de la limite de solubilité du Mn dans les matrices cristallines entraînant la formation d'îlots de MnAs en surface [22]. Ce problème de solubilité a été résolu par Munekata et al. en 1989 en synthétisant par épitaxie par jet moléculaire (MBE) des films (In,Mn)As à basse température (250°C) [23]. Si ce type de croissance présente l'avantage de passer la limite de solubilité, elle présente l'inconvénient de matériaux de moins bonne qualité avec de multiples défauts (exemple pour le GaAs basse température). Les couches minces produites avaient une température de Curie  $T_C$  égale à 7,5 K.

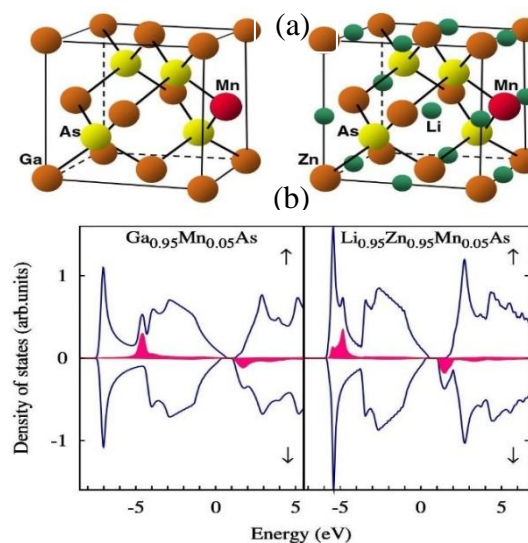
En 1996, c'est au tour de (Ga,Mn)As d'être synthétisé pour la première fois par Ohno et al. [24] avec une  $T_C$  de 60 K. Ce dernier a suscité un grand intérêt, (Ga,Mn)As étant basé sur le GaAs, un des matériaux largement utilisé dans l'optoélectronique et dont on contrôle le mieux la croissance et dont on connaît bien les caractéristiques. Les semi-conducteurs magnétiques dilués étant des matériaux prometteurs vis à vis de l'électronique de spin, il est nécessaire que ces derniers aient une température de curie  $T_C$  supérieure à la température ambiante permettant ainsi des applications. Dans son article, Dietl et al. [25] prédisait que pour un dopage de 12.5 % de manganèse et  $35 \times 10^{20}$  de porteurs par  $cm^3$ , la température de Curie de GaMnAs est de l'ordre de 300 K. En pratique, cette prédiction ne fut jamais atteinte avec des températures de Curie maximales de 200 K [26] pour des échantillons à forte concentration de Mn (12%). La densité de porteurs est un des paramètres centraux pour atteindre des  $T_C$  élevées donc cela implique des concentrations effectives en Mn importantes également. Or il est de plus en plus difficile de positionner des atomes de Mn en position substitutionnelle dans la maille pour de trop fortes concentrations à cause de la faible solubilité de Mn. La substitution des ions trivalents  $Ga^{3+}$  par des ions magnétiques divalents  $Mn^{2+}$  dans la maille introduit à la fois des porteurs de charge itinérants (trous donc un dopage de type p) et un moment magnétique. Le caractère magnétique et le dopage sont totalement liés, ce qui constitue un inconvénient pour l'étude et la compréhension de ces systèmes. Il est aussi difficile d'obtenir des DMS de type n nécessaires à la formation des jonctions p-n pour

## Chapitre I : Spintronique et Semi-conducteur magnétique dilué

les dispositifs de la spintronique à partir de GaMnAs. Donc le développement de GaMnAs est limité par la faible température de Curie, la faible solubilité de Mn et le couplage des dopages électrique (p) et magnétique ( $x_{Mn}$ ). Afin de surmonter ces problèmes, Masek et al. [26] ont proposé théoriquement des semi-conducteurs magnétiques dilués basés sur le semi-conducteur I-II-V LiZnAs, où les éléments du groupe III (Ga) dans le (Ga,Mn)As sont remplacés par les éléments du groupe I (Li) et les éléments du groupe II (Zn). La substitution des ions  $Zn^{+2}$  par des ions  $Mn^{+2}$  dans LiZnAs introduit seulement un moment magnétique, la concentration des porteurs est ajustée par le dopage avec les atomes de Li.

### 1.5.3. Les semi-conducteurs magnétiques dilués à base de LiZnAs :

Le LiZnAs est un semi-conducteur I-II-V présentant une bande interdite direct. La valeur du gap mesurée de LiZnAs (1,61 eV) est similaire à celle de GaAs (1,52 eV) [26]. Une similitude entre les structures électroniques de LiZnAs et GaAs, y compris les dispersions de la bande de valence et la bande de conduction, leurs densités de charge et leurs relations de dispersion des phonons a été montré par des études ab initio [27, 28, 29]. Masek et al ont étudié la structure électronique et les propriétés magnétiques de  $Li_{0,95}Zn_{0,95}Mn_{0,05}As$  en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation de la densité locale avec la correction du Hubbard (LDA+U). La figure I.6 représente les structures cristallines de  $Li_{0,95}Zn_{0,95}Mn_{0,05}As$  et  $Ga_{0,95}Mn_{0,05}As$  et leurs densités d'états totales et partielles des états 3d de Mn. Les deux systèmes sont ferromagnétiques avec des densités d'états des états 3d-Mn et des structures de bande de valence et de conduction similaires.



**Figure I.6 :** (a) Structures cristallines de  $Ga_{0,95}Mn_{0,05}As$  et  $Li_{0,95}Zn_{0,95}Mn_{0,05}As$  (b) Densités d'états totales et partielles des états 3d de Mn [26].

## Chapitre I : Spintronique et Semi-conducteur magnétique dilué

Après la publication en 2007 des prédictions de Masek et al [26], les premiers résultats expérimentaux ont été publiés par Deng et al [30] en 2011. Des échantillons polycristallins de  $\text{Li}_{1+y}(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$  avec  $x = 0,02 - 0,15$  et  $y = 0,05 - 0,2$  ont été synthétisés par réaction à l'état solide. Les échantillons avec des concentrations de Mn  $x = 0,1$  et  $0,15$  et un excès des atomes de Li  $y = 1,1$  sont ferromagnétiques avec une température de Curie de l'ordre de 50 K (Tableau I.1). Le moment magnétique est maximum pour les faibles concentrations de Mn ( $x$ ) et diminue avec l'augmentation de cette concentration. Les auteurs ont déduit que cette diminution est probablement due à un effet de couplage d'échange antiferromagnétique entre les paires de Mn dans les sites Zn les plus proches voisins.

**Tableau I.1 :** Les valeurs de la température de Curie ( $T_c$ ) et le moment  $M$  par atome Mn de  $\text{Li}_{1+y}(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$  pour  $T = 2\text{K}$  et  $H = 2\text{kOe}$  pour plusieurs combinaisons de concentrations de Li et de Mn [30].

Concentration de Li	1,05		1,10		1,20	
	$T_c(\text{K})$	$M(T=2\text{ K})$	$T_c(\text{K})$	$M(T=2\text{ K})$	$T_c(\text{K})$	$M(T=2\text{ K})$
Concentration de Mn						
0,03			17	2,9		
0,05			29	2,1	14	1,8
0,10	22	0,6	49	1,5	22	1,4
0,15	38	0,5	50	1,1	23	0,7

Wang et al [31] ont étudié les propriétés structurales et magnétiques des échantillons polycristallins de  $\text{Li}_{1,1}\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{As}$  ( $x = 0,03, 0,05, 0,10, 0,15$ ) préparés par réaction à l'état solide. Les mesures d'aimantation réalisées à différentes températures indiquent un comportement ferromagnétique des échantillons dopés avec 10 % de Cr et un excès de 10 % de Li. La température de Curie est de l'ordre de 218 K.

Tao et al [32,33] ont utilisé les calculs ab initio avec la méthode des pseudo-potentiels dans le cadre de la DFT et l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) pour étudier les propriétés électroniques et magnétiques de  $\text{LiZnAs}$  dopé au V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni. Les résultats indiquent que l'ordre ferromagnétique n'est pas induit par les ions magnétiques en substitution. Cependant, l'incorporation de Li en site interstitiel est favorable pour le ferromagnétisme.

### ***1.6. Conclusion :***

Dans ce chapitre nous avons présenté les principales applications de la spintronique : les mémoires magnétiques (MRAM), la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR). Nous avons ensuite exposé les principaux types de semi-conducteurs magnétiques dilués.

Le LiZnAs dopé semble être un candidat prometteur pour l'élaboration des semi-conducteurs magnétiques dilués à cause de la solubilité élevée du Mn dans les échantillons LiZnAs et la possibilité de contrôler indépendamment la concentration des porteurs de charge / spins et leurs influences sur l'ordre ferromagnétique. Des travaux expérimentaux et théoriques réalisés jusque-là portant sur les propriétés magnétiques de LiZnAs dopé aux différents métaux de transition et spécialement le manganèse ont été cités.

### *I.7. Références :*

- [1] M.N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet A. Friederich, J. Chazelas, « Giant magnetoresistance of (001) fe/(001)Cr magnetic superlattices ». Phys. Rev. Lett. 61 21 (1988), 2472-2475.
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, « Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange ». Phys. Rev. B 39 7 (1989), 4828-4830.
- [4] Maria marins de castro suza, « Commutation précessionnelle de mémoire magnétique avec polariseur à anisotropie perpendiculaire ». Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2011).
- [5] Sébastien Bandiera. « Jonctions tunnel magnétiques à anisotropie perpendiculaire et écriture assistée thermiquement ». Thèse de doctorat. Université de grenoble (2006).
- [6] S.Das Sarma, « Spintronique ». American Scientist, (2011) 89, 516.
- [7] François Cardarelli, Materials Handbook : A Concise Desktop Reference, Springer Verlag, 2008, 2e éd., 1340.
- [8] W.J. Gallagher and S. P. P. Parkin, « Development of the magnetic tunnel junction MRAM at IBM: From. rst junctions to a 16-Mb MRAM demonstrator chip ». IBMJ. Res. & Dev. 50 (2006), 1-5.
- [9] D. d. awschaom and j. kikkawa, « Electron spin and optical coherence in semiconductors ». Physics Today, 33, (1999).
- [10] D. d. awschalom and n. sarmath, « Optical manipulation, transport and storage of spin coherence in semiconductors ». Spinger, (2002), 147.
- [11] S. Datta, B. Das, « Electronic analog of the electro-optic modulator ». App. Phys. Lett, 56 (1990), 665-667.
- [12] Djelloul-Berkane Lalia, « Transport de spin dans les nanomatériaux : Application à la spintronique ». Thèse de Magistère. Université Hassiba Benbouali - Chlef (2008).
- [13] LARDJANE Soumia, « Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au Cobalt ». Thèse de doctorat. Universiée Abou Bekr Belkaid de Tlemcen ; Université de Technologie de Belfort-Montbeliard (2013).
- [14] J Gaj, R R Gatazka, and M Nawrocki. « Giant exciton faraday rotation in Cd<sub>1-x</sub>MnxTe mixed crystals ». Solid State Communcations, (1978), 25:193–195.
- [15] Rudolf Schäfer and Alex Hubert. « A new magneto optic effect related to non-uniform magnetization on the surface of a ferromagnet ». Phys. Stat. Sol. (a), (1990), 118(1):271–288.



- [16] F. Baboux, F. Perez, C. a. Ullrich, I. D'Amico, J. Gómez, and M. Bernard. « Giant collective spin-orbit field in a quantum well: Fine structure of spin plasmons ». *Physical Review Letters*, (2012), 109(16):166401.
- [17] G. Karczewski, J. Jaroszyński, A. Barcz, M. Kutrowski, T. Wojtowicz, and J. Kossut, « High mobility 2D electron gas in iodine modulation doped CdTe/CdMgTe heterostructures ». *Journal of Crystal Growth*, (1998) 184-185:814-817.
- [18] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y.M. D'aubigne, S. Tatarenko, « Observation of ferromagnetic transition induced by two dimensionnal hole gas in modulation doped CdMnTe quantum wells ». *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997), 511-514.
- [19] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgognon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszyński, T. Dietl, B. Barbara, D. Dufeu, « Carrier-induced ferromagnetism in p-Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te ». *Phys. Rev. B* 63 (2001), 085201-085213.
- [20] D. Soundararajan, D.Mangalaraj, D.Nataraj, L.Dorosinskii, J.Santoyo-Salazar, M.J.Riley, « Magnetic and magneto-optical studies on Zn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Te (x =0.05) films grown on glass substrate ». *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 4108-4114.
- [21] Yu-hong Huang, Wan-qi Jie, Gang-qiang Zha « First principle study on the electronic and magnetic properties in Zn<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>M (M=S, Se, Te) semiconductors ». *J. Alloys. Compd.* 539 (2012), 271-275.
- [22] D. DeSimone, C. E C Wood, and C. A. Evans, « Manganese incorporation behavior in molecular beam epitaxial gallium arsenide ». *Journal of Applied Physics*, (1982) 53(7):4938-4942.
- [23] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, Armin Segmüller, L. L. Chang, and L. Esaki, « Diluted magnetic III-V semiconductors ». *Physical Review Letters*, 63(17):1849–1852, 1989.
- [24] H Ohno, A Shen, F Matsukura, A Oiwa, a Endo, S Katsumoto, and Y Iye, « (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs ». *Appl. Phys. Lett.* (1996) 69(3):363–365.
- [25] M. Wang, K. W. Edmonds, B. L. Gallagher, a. W. Rushforth, O. Makarovskiy, a. Patané, R. P. Campion, C. T. Foxon, V. Novak, and T. Jungwirth, « High Curie temperatures at low compensation in the ferromagnetic semiconductor (Ga,Mn)As ». *Physical Review B*, (2013), 87(12):121301(R).



## ***Chapitre I : Spintronique et Semi-conducteur magnétique dilué***

---

- [26] J. Masek, J. Kudrnovsky, F. Maca, B. L. Gallagher, R. P. Campion, D. H. Gregory, and T. Jungwirth, « Dilute Moment n-Type Ferromagnetic Semiconductor Li(Zn,Mn)As ». *Physical Review Letters* 98, (2007) 067202.
- [27] S.-H. Wei and A. Zunger, *Phys.*, « Electronic structure and phase stability of LiZnAs: A half ionic and half covalent tetrahedral semiconductor ». *Rev. Lett.*, (1986), 56, 528.
- [28] K. Kuriyama, T. Kato, and K. Kawada, « Optical band gap of the filled tetrahedral semiconductor LiZnAs ». *Phys. Rev. B* 49, (1994), 11452.
- [29] D.M. Wood and W.H. Strohmayer, *Phys. Rev. B* 71, (2005), 193201.
- [30] Z. Deng, C.Q. Jin, Q.Q. Liu, X.C. Wang, J.L. Zhu, S.M. Feng, L.C. Chen, R.C. Yu, C. Arguello, T. Goko, Fanlong Ning, Jinsong Zhang, Yayu Wang, A.A. Aczel, T. Munsie, T.J. Williams, G.M. Luke, T. Kakeshita, S. Uchida, W. Higemoto, T.U. Ito, Bo Gu, S. Maekawa, G.D. Morris & Y.J. Uemura, « Li(Zn,Mn)As as a new generation ferromagnet based on a I-II-V semiconductor ». *Nat. Commun.* 2 (2011) 422.
- [31] Quan Wang, Huiyuan Man, Cui Ding, Xin Gong, Shengli Guo, Huike Jin, Hangdong Wang, Bin Chen, F.L. Ning, « Li<sub>1.1</sub>(Zn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>)As: Cr doped I-II-V Diluted Magnetic Semiconductors in Bulk Form ». *Journal of Applied Physics* 115, (2014) 083917.
- [32] H.L. Tao, Z.H.Zhang, L.L.Pan, M.Heb, B.Song, « Magnetic mechanism investigations on n-type ferromagnetic Li(Zn,Mn)As ». *Solid State Commun.* 177 (2014) 113-116.
- [33] H.L. Tao, L. Lina, Z.H. Zhang, M. Hea, B. Song, « Electronic and magnetic properties of a new diluted magnetic semiconductor Li(Zn,TM)As (TM:V, Cr, Mn, Fe, Co and Ni) ». *Chemical Physics Letters* 657 (2016) 39–43.

### ***Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité.***

#### ***II.1. Introduction :***

Pour modéliser un système quantique formé de N particules en interaction coulombienne, on utilise des méthodes et des approches théoriques basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger ; parmi les méthodes qui existent : les méthodes ab-initio. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique et son énergie d'ionisation. Elles reposent sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience.

#### ***II.2. Équation de Schrödinger :***

Les états propres et les énergies propres d'un système à N corps en interaction sont déterminés par la résolution de l'équation de Schrödinger [1] :

$$H \Psi(r, R) = E \Psi(r, R) \quad (\text{II.1})$$

Où r et R sont, respectivement les positions dans l'espace des électrons et des noyaux,  $\Psi(r, R)$  est la fonction d'onde, H est l'hamiltonien du cristal et E est l'énergie totale du crystal.

Un solide est une collection de particules lourdes chargées positivement (noyaux) et de particules légères chargées négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de (N+ZN) particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'hamiltonien exact pour ce système est :

$$\widehat{H}_T = \widehat{T}_n + \widehat{T}_e + \widehat{V}_{nn} + \widehat{V}_{ne} + \widehat{V}_{ee} \quad (\text{II.2})$$

Où ( $\widehat{T}_n, \widehat{T}_e$ ) sont les énergies cinétiques des électrons et des noyaux,  $\widehat{V}_{nn}$  l'énergie potentielle d'interaction noyaux-noyaux,  $\widehat{V}_{ne}$  l'énergie potentielle d'interaction électrons-noyaux et  $\widehat{V}_{ee}$  l'énergie potentielle d'interaction électron-électron [2].

Les valeurs propres de l'équation (II.1) ne peuvent être calculées de façon exacte que dans le cas des systèmes hydrogénoïdes. Dans le cas d'un système poly-électronique, à cause des interactions électroniques, il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de

## ***Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité.***

---

Schrödinger. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [3].

### ***II.3. Approximation de Born-Oppenheimer :***

Vu que les électrons ont une masse très faible devant celle des noyaux ( $\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1836}$ ) et une vitesse largement plus grande, la résolution des équations se fait en considérant les noyaux immobiles. Cette approximation, dite adiabatique, a pour but de simplifier l'équation Schrödinger [3]. La fonction d'onde totale est séparée en deux parties, la partie électronique (les électrons) et la partie nucléaire (les noyaux) :

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad \text{et} \quad \hat{H}_{noyaux} = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} \approx \hat{V}_{NN} \quad (\text{II.3})$$

Cette approximation adiabatique réduit le problème à plusieurs corps ; cependant les électrons ne se déplacent pas indépendamment les uns des autres car il existe de fortes interactions électrons-électrons. Donc, une autre approximation est nécessaire.

### ***II.4. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :***

Les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été élaborées en 1927 par Thomas [4,5] et Fermi [6,7] qui calculèrent l'énergie d'un atome en représentant son énergie cinétique en fonction de la densité électronique. En 1928, Dirac [8] introduit le terme d'échange prédit par Hartree mais il n'y a toujours aucune prise en compte de la corrélation électronique qui fût finalement ajoutée par Wigner. Dans ce modèle, les  $n$  électrons dépendants de  $3n$  coordonnées d'espace sont remplacés par leur densité  $\rho(\vec{r})$  qui ne dépend plus que de 3 variables.

#### ***II.4.1. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn :***

L'état fondamental du système est décrit par la fonction d'onde  $\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  qui correspond à une unique densité électronique  $\rho_0(\vec{r})$ . Cette fonction d'onde, et l'énergie  $E_0$  qui lui est associée, sont déterminées par la minimisation de l'énergie totale du système. Le potentiel externe  $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$  créé par les  $N$  noyaux du système est alors complètement déterminé et fixe donc l'hamiltonien. Ainsi, le nombre d'électron  $n$  et le potentiel  $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ , définissent toutes les propriétés de l'état fondamental.

## Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité.

En 1964, Hohenberg et Kohn [9] légitiment l'utilisation de la densité électronique comme variable en démontrant qu'un état fondamental non dégénéré sous un potentiel extérieur  $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$  donné, il ne peut lui être associé qu'une densité électronique  $\rho(\vec{r})$  unique. Ainsi, l'énergie de l'état fondamental peut être définie comme une fonctionnelle de  $(\vec{r})$ , ce qui en principe permet de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental.

Cette énergie peut alors s'écrire :

$$E[\rho] = \underbrace{\hat{T}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho]}_{\hat{F}_{HK}[\rho]} + \int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.4})$$

Le terme  $\hat{F}_{HK}[\rho]$  est indépendant du potentiel externe  $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$  et constitue donc la fonctionnelle universelle de la densité  $\rho(\vec{r})$ . Le terme  $\hat{T}[\rho]$  représente l'énergie cinétique des électrons et  $\hat{V}_{ee}[\rho]$  exprime l'interaction électrons / noyaux. Le potentiel  $\hat{V}_{ee}[\rho]$  peut être décomposé sous la forme d'une somme d'un terme classique de répulsion coulombienne  $\hat{J}[\rho]$  et un terme non-classique d'échange-corrélation très important mais également très difficile à évaluer [10].

### II.4.2. Les équations de Kohn-Sham :

L'approche de Kohn-Sham [11] réalise une correspondance exacte entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif  $\hat{v}_{eff}(\vec{r})$  et un système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. Cette approximation réduit le problème de « N électrons » à des équations mono électroniques qui vérifie :

$$\hat{h}_{KS}\phi_i = \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{v}_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (\text{II.5})$$

L'hamiltonien total de ce système est donc :

$$\hat{H}_{KS} = \sum_i^n \left( -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) + \sum_i^n \hat{v}_{eff}(\vec{r}_i) \quad (\text{II.6})$$

L'énergie cinétique de ce système est donnée par :

$$\hat{T}_{KS}[\rho] = \langle \psi_{KS} | \sum_i^n \left( -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) | \psi_{KS} \rangle = \sum_i^n \langle \phi_i | -\frac{1}{2}\nabla_i^2 | \phi_i \rangle \quad (\text{II.7})$$

## ***Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité.***

---

La densité électronique associée est donc :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.8})$$

A partir de l'équation (II.4) on peut alors écrire :

$$\hat{F}_{KS}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho] \quad (\text{II.9})$$

Où  $\hat{E}_{xc}[\rho] = (\hat{T}[\rho] - \hat{T}_{KS}[\rho]) + (\hat{V}_{ee}[\rho] - \hat{J}[\rho])$  est l'énergie d'échange-corrélation.

Soit, toujours d'après l'équation (II.4) :

$$\hat{E}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.10})$$

Toute la difficulté réside désormais dans l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation  $\hat{E}_{xc}[\rho]$  dont l'expression exacte n'est connue que pour un gaz d'électrons libres.

### ***II.5. Les approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation :***

#### ***II.5.1. Approximation de la densité locale (LDA) :***

C'est la méthode la plus simple pour décrire l'énergie échange-corrélation d'un système électronique. Dans cette approximation, la fonctionnelle  $\hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho]$  peut s'écrire :

$$\hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad (\text{II.11})$$

Cette énergie peut être séparée en deux composantes :

$$\hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x^{LDA}(\rho) + E_c^{LDA}(\rho) \quad (\text{II.12})$$

Avec  $E_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3}$  d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac.

La plus grande source d'erreur en LDA provient du calcul de l'énergie d'échange. L'énergie de corrélation est quant à elle surestimée, mais, dès lors qu'elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale, l'erreur est petite. La densité électronique étant considérée comme localement uniforme, les systèmes pour lesquels la densité varie brusquement comme pour les structures ioniques ou moléculaires par exemple ne peuvent être décrits correctement.

## ***Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité.***

---

Il est donc nécessaire de rendre plus précise la description de l'énergie d'échange-corrélation afin de pouvoir représenter correctement le système.

### ***II.5.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :***

Cette approximation améliore les résultats de la LDA ; elle consiste à introduire un gradient de la densité afin de tenir compte du non homogénéité de la densité électronique. L'énergie d'échange peut être représentée comme suit :

$$\hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \quad (\text{II.13})$$

De même que précédemment, on peut séparer les termes d'échange et de corrélation :

$$\hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + E_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (\text{II.14})$$

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules d'incompressibilité.

### ***II.5.3. L'approximation du Perdew-Burke-Ernzerh (GGA-PBE) :***

L'approximation PBE [12] est la nouvelle version de l'approximation GGA dont l'énergie d'échange peut être déterminée comme une intégrale de la densité d'échange :

$$\hat{E}_x^{PBE}(\vec{r}) = \int dr \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{PBE}(\rho(\vec{r}), s(\vec{r})) \quad (\text{II.15})$$

$$\varepsilon_x^{PBE}(\rho(\vec{r}), s(\vec{r})) = \varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) \times F_x^{PBE}(s(\vec{r})) \quad (\text{II.16})$$

$$F_x^{PBE}(s) = -\frac{8}{9} \int_0^\infty y dy J^{PBE}(s, y) \quad (\text{II.17})$$

Où  $J^{PBE}(s, y)$  est la partie d'échange de la fonctionnelle PBE [13].

### II.6. Les pseudo-potentiels :

La résolution des équations de Kohn-Sham pour des atomes de  $N$  électrons n'est pas possible numériquement. Les variations des fonctions d'ondes proches des noyaux, sont trop rapides pour être représentées avec une taille de base d'ondes planes raisonnable.

Pour contourner cet obstacle, on utilise la notion de pseudo-potentiel [14], qui est basé sur le fait qu'une grande partie des propriétés physico-chimiques des matériaux dépendent du comportement des seuls électrons de valence.

Les électrons de l'atome sont séparés en électrons de cœur et en électrons de valence. Les électrons de valence interviennent dans la liaison chimique, et les électrons de cœur liés au noyau atomique, sont très localisés, donc peu sensibles à l'environnement chimique de l'atome ; on les considère comme cœurs gelés. On a alors un ion rigide formé du noyau et des électrons de cœur, en interaction avec les électrons de valence. Les dernières véritables fonctions d'onde sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde. Parmi les exemples des pseudo-potentiels on a le formalisme PAW (Projected Augmented Wave).

#### II.6.1. Le formalisme PAW :

Le formalisme PAW (Projected Augmented Wave) introduite par Blöchl [15] permet de générer des pseudo-potentiels ultradoux mais pour lesquels la grille utilisée pour reconstituer la fonction d'onde autour de chaque atome est radiale. Pour les systèmes magnétiques Ces pseudo-potentiels sont plus performants [16], alors la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudo-potentiels PAW est exacte, avec tous les nœuds dans la région du cœur et ceci pour de faibles rayons de coupure.

La fonction d'onde est réécrite de la façon suivante :

$$|\Psi\rangle = |\Psi^{PS}\rangle - \sum_i |\varphi_i^{PS}\rangle + \sum_i |\varphi_i\rangle C_i \quad (\text{II.18})$$

Où  $\sum_i |\varphi_i^{PS}\rangle$  est le développement du  $|\Psi^{PS}\rangle$  sur une base de pseudo ondes partielles et  $\sum_i |\varphi_i\rangle C_i$  est le développement du  $|\Psi\rangle$  sur une base d'ondes partielles, à l'intérieur des sphères de volume  $\Omega_{\vec{R}}$  autour des sites atomiques repérés par  $\vec{R}$ . Les coefficients  $C_i$  sont des produits scalaires des pseudo-fonctions d'onde et de fonctions de projection localisées dans la région  $\Omega_{\vec{R}}$  :

$$C_i = \langle P_i | \varphi_i^{PS} \rangle \quad (\text{II.19})$$

## ***Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité.***

---

Au final la fonction d'onde exacte  $|\Psi\rangle$  s'exprime en fonction de la pseudo-fonction  $|\Psi^{PS}\rangle$  par :

$$|\Psi\rangle = |\Psi^{PS}\rangle - \sum_i (\langle \varphi_i | - |\varphi_i^{PS}\rangle) \langle P_i | \varphi_i^{PS}\rangle \quad (\text{II.20})$$

Il ya trois objet dans les pseudo-potentiels PAW :

La première est assimilé dans les ondes partielles  $|\varphi_i\rangle$ , obtenues par intégration radiale de l'équation de Schrödinger pour les énergies atomique  $\varepsilon_i$  et qui sont orthogonales aux fonctions du cœur, ensuite la pseudo onde partielle  $|\varphi_i^{PS}\rangle$  qui coïncide avec partielle exacte à l'extérieur de la région du cœur, en dernier, La fonction de projection  $|P_i\rangle$ , de chaque onde partielle, localisée dans la région  $\Omega_{\vec{R}}$  et qui satisfait à la relation  $\langle P_i | \varphi_i^{PS}\rangle$  [13].

### ***II.7. Le code de calcul VASP :***

Dans notre travail, on a utilisé le code VASP pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétiques dilué Li(Zn,Mn)As.

Le VASP utilise des fonctions d'onde qui sont développées sur une base d'ondes planes adaptée aux calculs périodiques et présentent l'avantage d'être facilement mises en œuvre avec des calculs utilisant des pseudo-potentiels de PAW. Blöchl [15] et Kresse et al. [17] ont montré que la méthode PAW est particulièrement bonne pour les oxydes de métaux de transition, lanthanides et actinides et les systèmes magnétiques. Nous avons donc utilisé la méthode PAW dans notre travail.

Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points  $k$  de la zone de Brillouin, chaque point contribuant au potentiel électronique. Pour l'évaluation numérique des intégrales portant sur les états occupés de chacun des points, le calcul est effectué avec une grille de points  $k$  de taille finie. Pour générer automatiquement cette grille de points  $k$  dans le code VASP, la méthode de Monkhorst et Pack [18] est utilisée.

#### ***II.7.1. Résolution des équations de Kohn Sham :***

Les équations de Kohn-Sham sont résolues par une technique itérative dite auto-cohérente, visant à diagonaliser la matrice de l'hamiltonien. Pour cela, on a choisi une densité de charge électronique initiale, un potentiel  $v(t)$  et des orbitales de Kohn-Sham  $\varphi(r)$  qui seront injectés pour construire l'hamiltonien  $H_{ks}$ . De nouveaux paramètres (valeurs et vecteurs



## Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité.

propres) seront calculés, ils servent à construire une nouvelle densité électronique permettant de remonter au potentiel d'échange-corrélation. Cette procédure itérative est poursuivie jusqu'à ce que la convergence d'énergie ou de charge soit réalisée. Une fois la convergence atteinte, l'énergie de l'état fondamental du système est déterminée. L'ensemble de cette procédure est représenté sur la figure II.1.

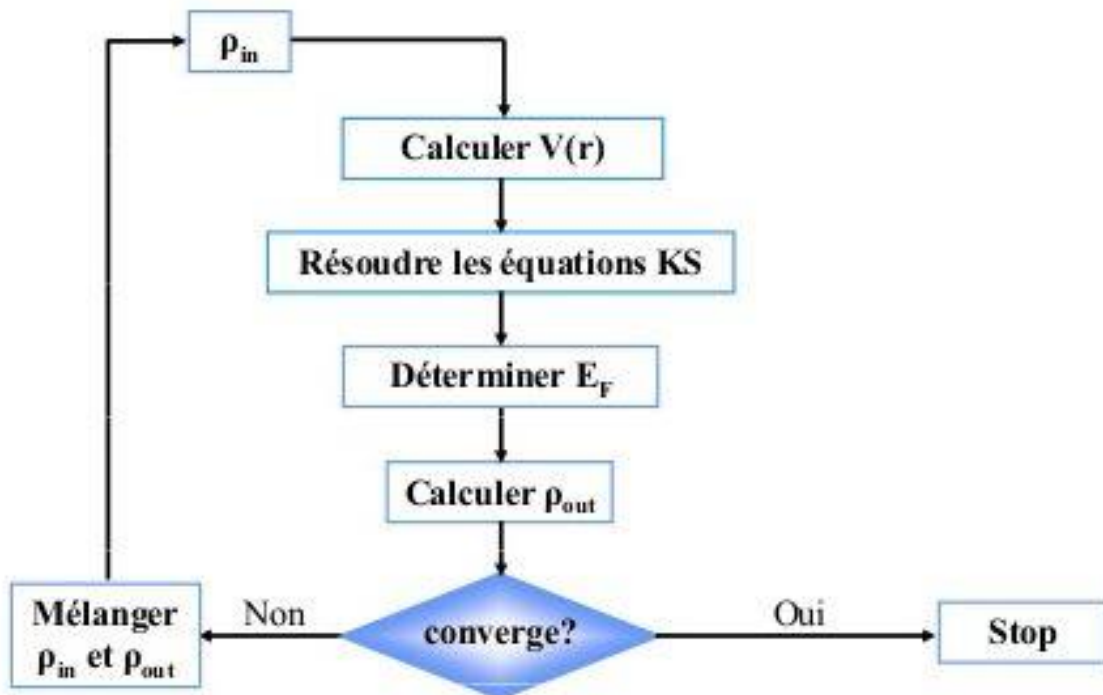


Figure II.1 : Organigramme du cycle auto-cohérent de la fonctionnelle de la densité.

### II.8. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons vu que la théorie de la DFT permet d'approcher la densité électronique de l'état fondamental d'un gaz d'électrons sans avoir à calculer sa fonction d'onde exacte. Nous avons ensuite présenté les différentes approximations utilisées pour le calcul du potentiel de l'échange et de corrélation. Enfin, nous avons décrits l'approche de pseudopotentiels utilisée dans nos calculs DFT.

### ***II.9. Références :***

- [1] P. Kireev, la physique des semiconducteurs, (1975), 2ième édition Mir Moscou.
- [2] LARDJANE Soumia, « Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au Cobalt ». Thèse de doctorat. Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen ; Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (2013).
- [3] M. Born, R. J. Openheimer, « Zur Quant en théorie der Molekeln ». Ann. Phys. 84, (1927), 457.
- [4] F. Fischer, M. Keller, T. Gerhard, T. Behr, T. Litz, H. J. Lugauer, M. Keim, G. Reuscher, T. Baron, A. Waag and G. Landwehr, J. « Reduction of the extended defect density in molecular beam epitaxy grown ZnSe based II-VI heterostructures by the use of a BeTe buffer layer ». App. Phys. Lett. 84, (1998), 1650.
- [5] L.H. Thomas. « The calculation of atomic fields. Proc ». Cambridge Phil. Roy. Soc., 23, (1927), 542.
- [6] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet, W. Richter, V. Wagner, A. Waag, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, and M. Cardona, Phys. Status Solidi B215, (1999) 5.
- [7] E. Fermi. « Un methodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell atome. Rend ». Accad. Naz. Lincei, 6, (1927), 602.
- [8] P.M.A. Dirac, « Quantum Mechanics of Many-Electron Systems ». Proc. Roy. Soc (Londres) 123 (1929), 714-733.
- [9] J.A. White and D.M. Bird. « Implementation of gradient-corrected exchange-correlations potentials in Car-Parrinello total-energy calculations ». Pys .Rev. B. 50(70), (1994), 4957.
- [10] Mostafa Kerim BENABADJI, « Etude de la Stabilité Structurale des Intermétalliques Polaire de type phases de Laves YM<sub>2</sub> (M : Ni, Cu, Zn) ». Thèse de doctorat. Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen (2013).
- [11] W. Kohn and L. J. Sham. Phys. « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects ». Rev 140 (4A)1133 (1965).
- [12] Jinhua Li, Ningyi Yuan, Taibin Xie, Didi Dan, Adv. Opt. Manuf. Technol. 61490 B (2006).
- [13] HAMIDI Nawal, « Étude ab initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué AIP dopé aux différents métaux de transition ». Thèse de Master. Université de Médéa (2016).

- 
- [14] A. BECHIRI, « Effets du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les alliages semi-conducteurs III-V ». Thèse Doctorat. Université Mentouri-Constantine (2006).
- [15] P.E. Blöchl, « Projector augmented-wave method ». Phys. Rev. B 50 (1994), 17953-17979.
- [16] J.A.White and D.M.Bird, « Implementation of gradient-corrected exchange-correlations potentials in Car-Parrinello total-energy calculations ». Phys .Rev. B. 50(70):4957, Aug1994.
- [17] G. Kresse, D. Joubert, « From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave Method ». Phys. Rev. B 59 (1999), 1758-1775.
- [18] I. Sosnowska, W. Schäfer, W. Kockelmann, K.H. Andersen, and I.O. Troyanchuk, « Crystal structure and spiral magnetic ordering of bifeo doped with manganese ». Appl. Phys. A :Mater. Sci. Proc., 74 : s1040, 2002.

#### ***III.1. Introduction :***

Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué Li (Zn, Mn) As ont été étudiées, en utilisant les calculs des premiers principes avec la méthode des pseudo-potentiels dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité et l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew-Burke-Ernzerhof.

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats issus de nos calculs. La première partie du chapitre consiste à étudier les propriétés structurales et électroniques de LiZnAs pur. La seconde consiste à étudier l'effet du dopage par Mn sur les propriétés électroniques et magnétiques de LiZnAs pour différentes concentrations et configurations de positions Mn. L'influence du défaut natif le plus courant (des sites interstitiels de lithium) sur la phase magnétique de ce matériau sera aussi étudiée dans cette partie.

#### ***III.2. Etude du semi-conducteur LiZnAs pur :***

##### ***III.2.1. Paramètres de calcul :***

Les calculs des propriétés structurales et électroniques de LiZnAs sont effectués en utilisant la méthode PAW [1] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, implémentée dans le code VASP [2,3]. Les avantages majeurs de cette approche sont : le bon contrôle de la convergence en respectant tous les paramètres computationnels employés et la capacité d'économiser le temps de calculs en négligeant les électrons du cœur [4]. La convergence de l'optimisation structurale a été contrôlée en demandant que la force résiduelle soit inférieure à 0,01 eV/Å pour chaque atome. L'énergie est calculée avec une précision de  $10^{-6}$  eV. Le potentiel d'échange-corrélation a été traité dans l'approximation du gradient généralisé proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [5].

Les pseudo-potentiels utilisés dans cette partie correspondent aux configurations électroniques de valence et aux rayons de cœur donnés dans le tableau III.1 suivant :

Tableau III.1 : Configuration de valence et rayon de cœur de chaque atome.

Matériau	Li	Zn	As
Configurations de valence	$2s^1$	$3d^{10} 4s^2$	$4s^2 4p^3$
Rayon de cœur (Å)	1,376	1,270	1,217

Le LiZnAs cristallise dans une structure cubique de groupe d'espace F-43m N° 216 qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS (zinc blende) par un remplissage des sites octaédriques du réseau (fig. III.1). Cette structure peut être caractérisée par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc) dont chacun est occupée par les atomes Li, Zn et As. Les positions occupées sont :

$$\text{Zn : } 4a (0, 0, 0)$$

$$\text{Li : } 4b (1/2, 1/2, 1/2)$$

$$\text{As : } 4c (1/4, 1/4, 1/4)$$

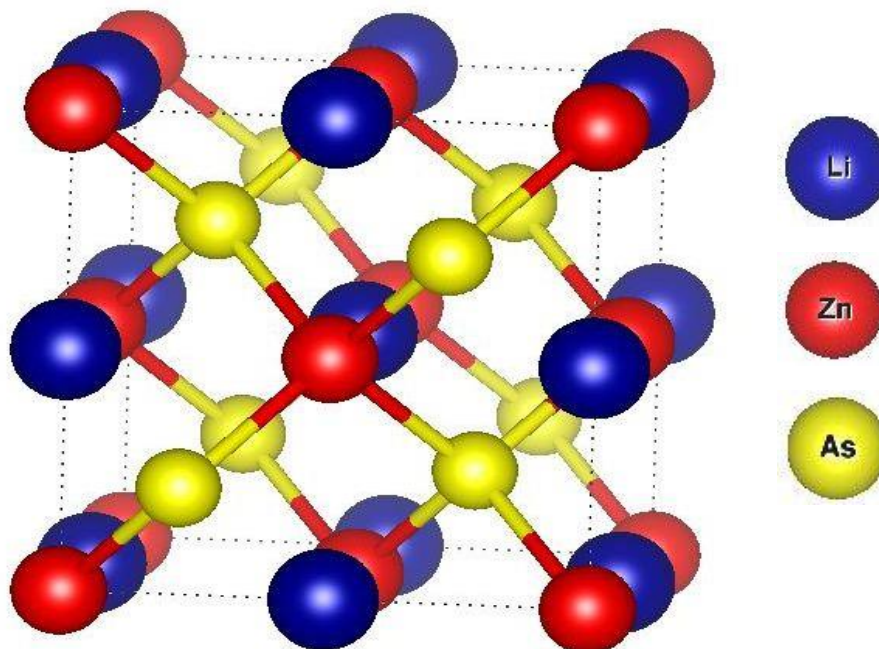


Figure III.1 : Maille élémentaire de LiZnAs dans la structure cubique.

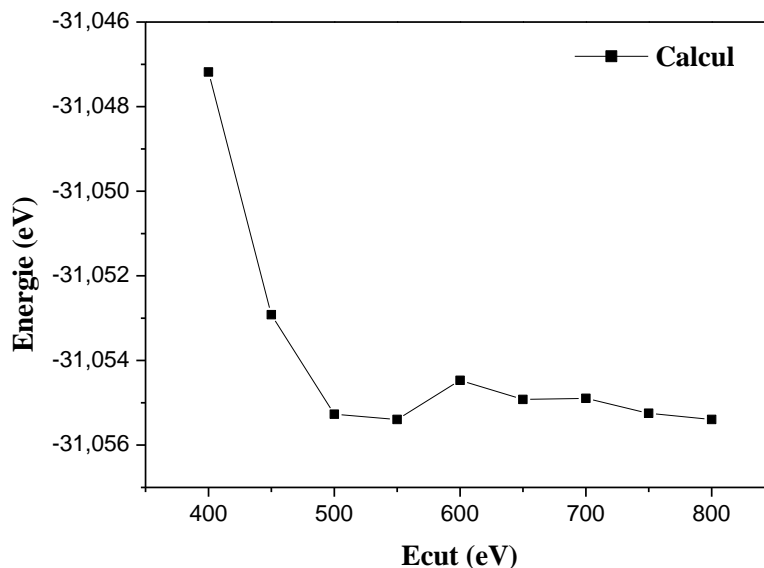
## Chapitre III : Résultats et Discussions

La première étape de ce travail consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul. Pour cela, des tests de convergence de l'énergie totale doivent être effectués en fonction de deux paramètres : l'énergie de coupure ( $E_{cut}$ ) et le nombre de points  $k$  dans la première zone de Brillouin.

### III.2.1.1. Test de convergence de l'énergie de coupure $E_{cut}$ :

L'énergie de coupure ( $E_{cut}$ ) doit être ajustée afin d'obtenir la précision souhaitée sur les calculs. Comme le temps de calcul est proportionnel au nombre d'ondes planes utilisées, un compromis doit être trouvé entre la précision et le coût calculatoire.

Nous avons varié l'énergie de coupure ( $E_{cut}$ ) de 400 à 800 eV avec un pas de 50 eV en fixant le nombre de points  $K$  à  $(1 \times 1 \times 1)$ . Pour chacune de ces valeurs, nous avons calculé l'énergie totale de LiZnAs. La variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure  $E_{cut}$  est représentée sur la figure III.2. L'énergie du système varie fortement pour les faibles valeurs de  $E_{cut}$ . En revanche, à partir de 500 eV, l'énergie du système ne varie que faiblement. Ceci veut dire que le calcul a convergé et que la valeur de l'énergie de coupure de 500 eV représente la valeur optimisée.



**Figure III.2** : : Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure ( $E_{cut}$ ) avec une valeur de  $1 \times 1 \times 1$  des points  $K$ .

### III.2.1.2. Test de convergence des points K :

Pour choisir le nombre de points k, il faudra trouver un compromis entre le temps de calculs et un nombre de points k qui donne une valeur convergée de l'énergie totale. Nous avons utilisé dans notre travail les grilles de Monkhorst-Pack [6].

Nous suivons la même procédure de convergence que celle précédente pour déterminer le nombre de points K dans la première zone de Brillouin. Après avoir fixé la valeur de l'énergie de coupure (Ecut), La valeur du nombre de points K a été variée de  $2 \times 2 \times 2$  à  $10 \times 10 \times 10$  avec un pas de  $2 \times 2 \times 2$ . L'évolution de l'énergie totale en fonction du nombre de points k est illustrée sur la Figure III.3. Cette figure montre que la convergence est atteinte à partir de la valeur  $4 \times 4 \times 4$  des points K.

Les valeurs optimisées de l'énergie (Ecut) et des points K seront utilisées par la suite dans nos calculs.

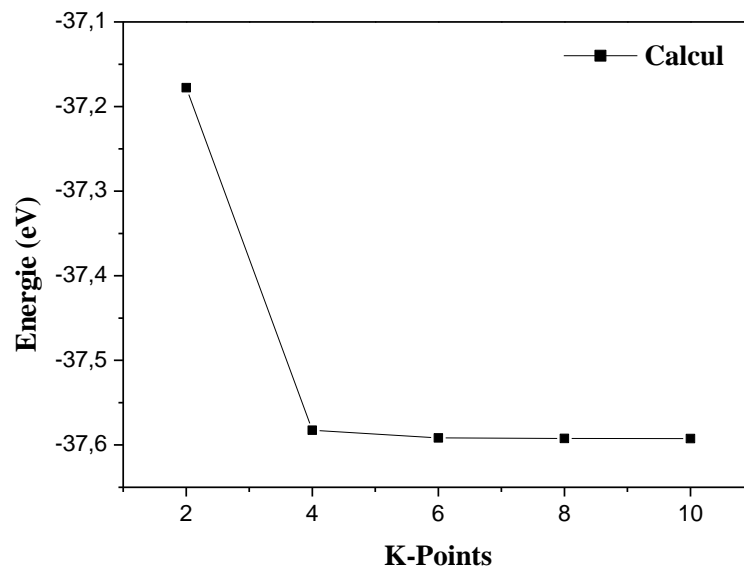


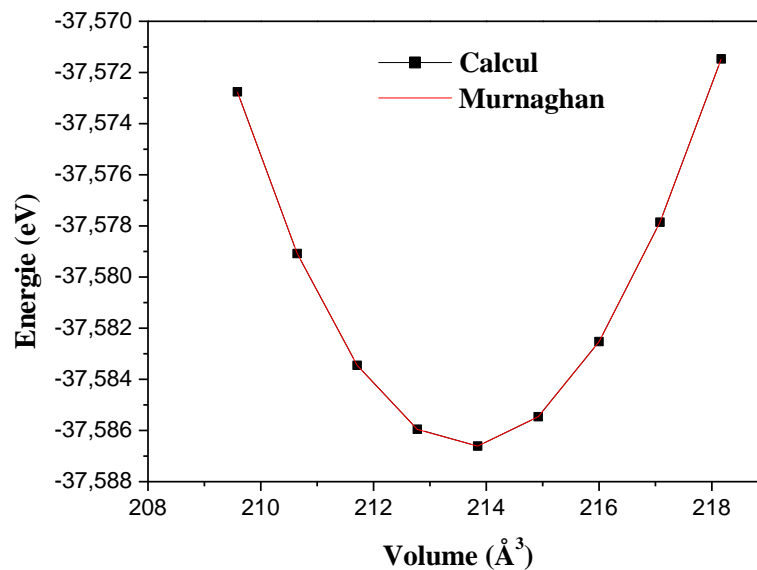
Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du K-Points.

### III.2.2. Propriétés structurales :

Les paramètres d'équilibre ont été calculés par la minimisation des énergies totales obtenues pour différents volumes  $V$  et qui sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [7] donnée par :

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

Où  $B_0$  et  $B'_0$  sont respectivement le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression et  $V_0$  représente le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. L'optimisation structurale de la structure zinc blende de LiZnAs est simple car on a que le paramètre du réseau  $a$ . Elle s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction du volume  $V$ . La courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume calculé est représentée sur la figure III.4.



**Figure III.4 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume par l'approximation GGA.

Les paramètres structuraux : le paramètre de maille  $a$ , le volume d'équilibre correspondant  $V_0$ , la dérivée du module de compression  $B'_0$  obtenus sont donnés dans le tableau III.2, en comparaison avec autres valeurs théoriques [8, 9, 10, 11] et des données expérimentales disponibles [13, 14].



## Chapitre III : Résultats et Discussions

**Tableau III.2 :** Les paramètres structuraux de l'état fondamental : paramètre de maille  $a$ , le volume d'équilibre correspondant  $V_0$  et le module de compression  $B_0$  de LiZnAs en utilisant la GGA, en comparaison avec les valeurs expérimentales et théoriques disponibles.

	$a$ (Å)	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	$B_0$ (GPa)
Notre calcul	5,979	213,740	56,012
Autres calculs	5,960 <sup>(a)</sup> , 5,940 <sup>(b)</sup> , 5,98 <sup>(c)</sup> , 5,98 <sup>(d)</sup>	211,709 <sup>(a)</sup> , 209,585 <sup>(b)</sup> , 213,847 <sup>(c)</sup> , 213,847 <sup>(d)</sup>	67 <sup>(e)</sup> , 68 <sup>(f)</sup> , 55,91 <sup>(d)</sup>
Expérimentaux	5,940 <sup>(g)</sup> , 5,935 <sup>(h)</sup>	209,585 <sup>(g)</sup> , 209,056 <sup>(h)</sup>	

(a) [8]

(b) [9]

(c) [10] FP LAPW -GGA

(d) [11] FP LAPW -GGA

(e) [4] pseudo-potentiels LDA

(f) [12] FPLAPW-LDA

(g) [13]

(h) [14]

Le paramètre de maille calculé «  $a$  » est légèrement surestimé par environ 0,65 % à 0,74 % par rapport à ceux obtenus expérimentalement [13,14]. La valeur de la maille «  $a$  » obtenue est aussi en bon accord avec celles de calculs théoriques disponibles où l'écart enregistré entre notre calcul et autres ne dépasse pas 0,65%.

En ce qui concerne la dérivée du module de compression  $B_0$ , la valeur calculée est en bon accord avec les valeurs théoriques.

### III.2.3. Propriétés électroniques

Les densités d'états (DOS) totales de LiZnAs et les densités partielles des états 2s de Li, des états 3d, 4s et 4p de Zn et les états 4s et 4p de As de spin majoritaire et de spin minoritaire sont représentées par la figure III.5. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies ( $E_F = 0$ ).

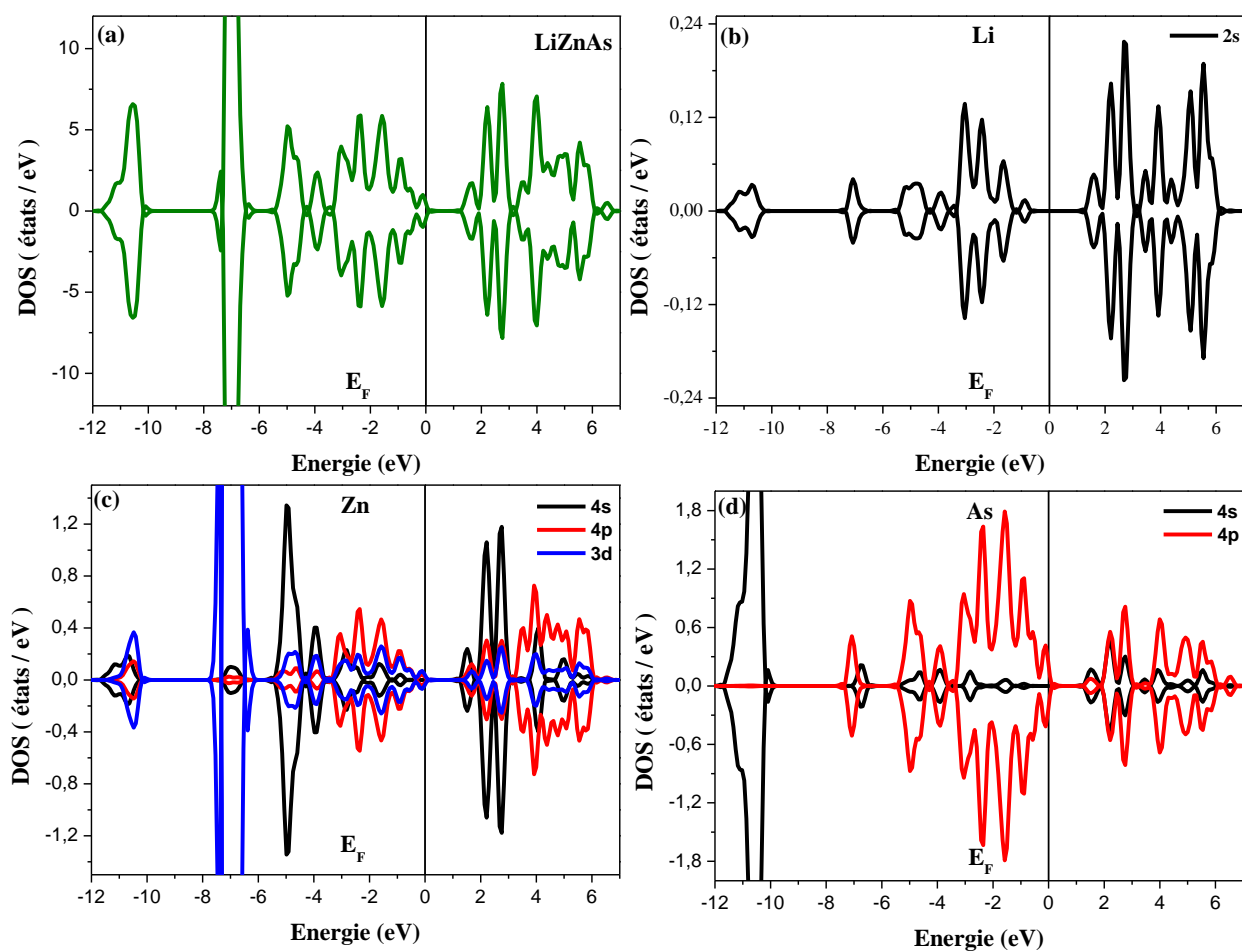


Figure III.5 : Densités d'états électroniques de spin majoritaire et minoritaire de LiZnAs (a) totale (b) partielle 2s de Li (c) 3d, 4s et 4p de Zn et (d) 4s et 4p d'As.

### Chapitre III : Résultats et Discussions

Les densités d'états électroniques de spin majoritaire et de spin minoritaire sont parfaitement symétriques donc le LiZnAs ne possède pas de moment magnétique.

La bande de valence est constituée de trois parties (bandes) séparées. La partie inférieure de la bande de valence situant entre -12 eV et -10 eV est formée principalement par les états 4s de l'atome As. La deuxième partie de bande de valence, i.e., le pic apparaît entre -7,5 eV et -6 eV, provient des états 3d de Zn avec une faible contribution des états 4p de As et 2s de Li. La partie supérieure de la bande de valence est dominée par les états 4s de Zn et les états 4p de As dans la région situé entre -5.5 eV et -3,5 eV et les états 4p de As et les états 4p de Zn dans la région se trouvant entre -3,5 eV et le niveau de Fermi (0 eV). Le minimum de la bande de conduction est constitué essentiellement par les états 4s de Zn et les états 4s de As avec une faible contribution des états 2s de Li.

Ces résultats sont en accord avec ceux qui ont été obtenus en utilisant la méthode des pseudo-potentiels avec l'approximation GGA-PBE par wang et al [9] et la méthode FP-LAPW avec l'approximation de la densité locale (LDA) par Kalarasse et al [12].

La valeur de l'énergie de la bande interdite obtenue est 1,31 eV (Tableau III.3). Cette valeur est sous-estimée par rapport aux valeurs expérimentales qui sont 1,61 eV [13] et 1,6 eV [15]. C'est un défaut bien connu des approximations de la DFT. Les résultats sont en bon accord avec les autres travaux théoriques [9,10].

**Tableau III.3 :** La valeur calculée de l'énergie du gap  $E_g$  de LiZnAs, en comparaison avec les autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

Méthode	$E_g$ (eV)
GGA	1,31
Théorique	1,37 <sup>(a)</sup>
	1,1 <sup>(b)</sup>
Expérimentale	1,61 <sup>(c)</sup>
	1,6 <sup>(d)</sup>

(a) [9] pseudopotentiels ultradoux- GGA-PBE

(b) [10] FPLAW- EV-GGA

(c) [13]

(d) [15]

### III.3. Étude de semi-conducteur magnétique dilué $\text{Li}(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$ :

#### III.3.1 Paramètres de calcul :

Comme pour le  $\text{LiZnAs}$ , nos calculs ont été effectués dans le cadre de la DFT en utilisant la méthode de pseudopotentiels (PAW). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation GGA-PBE. La convergence de nos résultats a été assurée par une énergie de coupure de 500 eV et une grille de  $(4 \times 4 \times 4)$  points K gamma centrée suivant la méthode de Monkhorst et Pack. L'énergie est calculée avec une précision de  $10^{-6}$  eV.

La convergence a été obtenue avec une relaxation des ions et du volume sans modification de la forme de la cellule en utilisant l'algorithme du gradient conjugué jusqu'à ce que les forces agissant sur les ions convergent à moins de  $0,01 \text{ eV}/\text{Å}$ .

En plus des pseudo-potentiels utilisés dans la partie III.2, on a intégré le pseudo-potentiels de l'atome manganèse qui correspond à la configuration de valence  $3d^5 4s^2$  avec un rayon de cœur de  $1,323 \text{ Å}$ .

Le paramètre de réseau optimisé de la maille élémentaire de  $\text{LiZnAs}$  dans la structure cubique ;  $a = 5,979 \text{ Å}$  a été utilisé pour la construction d'une supercellule  $(2 \times 2 \times 1)$  contenant 48 atomes (16 atomes de Li, 16 de Zn et 16 d'As) (fig. III.6). Deux niveaux de dopage ont été adoptés : 6,25 at. % et 12,5 at. %. Dans le premier cas,  $\text{Li}(\text{Zn}_{0,9375}, \text{Mn}_{0,0625})\text{As}$ , un seul atome de Zn a été substitué par un atome de Mn, alors que dans le deuxième cas ( $x = 0,125$ ), deux atomes de Zn ont été substitués ce qui correspond aux configurations :  $\text{Li}_{16}(\text{Zn}_{15}, \text{Mn})\text{As}_{16}$  et  $\text{Li}_{16}(\text{Zn}_{14}, \text{Mn}_2)\text{As}_{16}$ , respectivement. Le lithium dans les sites interstitiels est un défaut intrinsèque natif important dans  $\text{LiZnAs}$  qui crée des porteurs de charge de type n [16]. Afin d'étudier l'effet de ce défaut sur les propriétés électroniques et magnétiques de  $\text{Li}(\text{Zn}_{0,9375}, \text{Mn}_{0,0625})\text{As}$  et  $\text{Li}(\text{Zn}_{0,875}, \text{Mn}_{0,125})\text{As}$ , un atome de Li a été ajouté dans le site interstitiel près d'un atome Mn dans les deux cas ce qui correspond aux configurations  $\text{Li}_{17}(\text{Zn}_{15}, \text{Mn})\text{As}_{16}$  et  $\text{Li}_{17}(\text{Zn}_{14}, \text{Mn}_2)\text{As}_{16}$  [13].

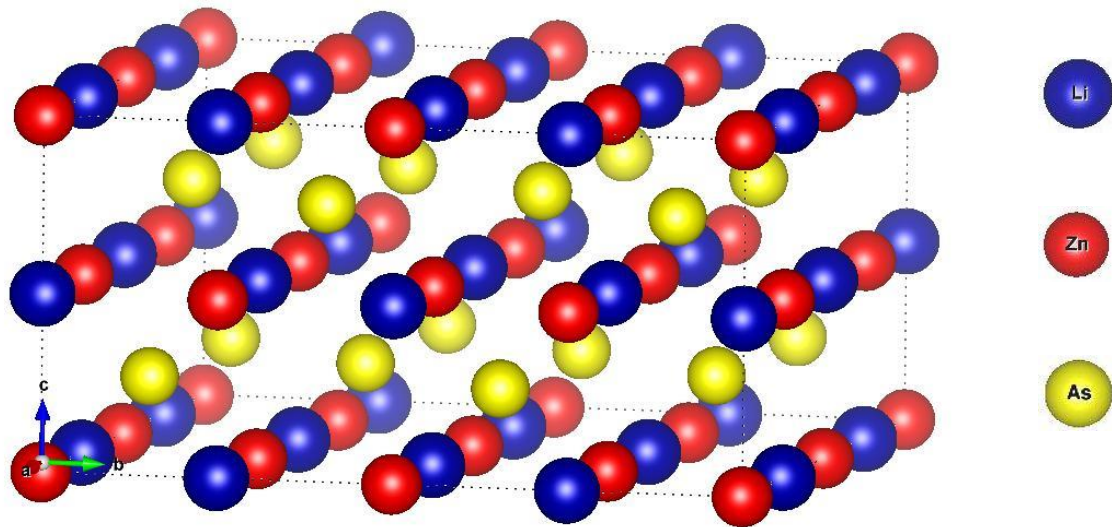


Figure III.6 : Supercellule ( $2 \times 2 \times 1$ ) de LiZnAs.

### III.3.2. Propriétés électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué $\text{Li}(\text{Zn}_{0,9375}, \text{Mn}_{0,0625})\text{As}$ :

Afin de voir l'influence du dopage de Mn sur les propriétés électroniques et magnétiques de LiZnAs, Nous avons adopté la configuration où un seul atome de Zn a été substitué par un atome de Mn ( $x = 0.0625$ ). Nous avons ensuite étudié l'effet de la présence d'un atome de Li en site interstitiel sur la structure électronique et les propriétés magnétiques de  $\text{Li}(\text{Zn}_{0,9375}, \text{Mn}_{0,0625})\text{As}$ . Les configurations de  $\text{Li}_{16}(\text{Zn}_{15}, \text{Mn})\text{As}_{16}$  et  $\text{Li}_{17}(\text{Zn}_{15}, \text{Mn})\text{As}_{16}$  sont représentées dans la figure III.7.

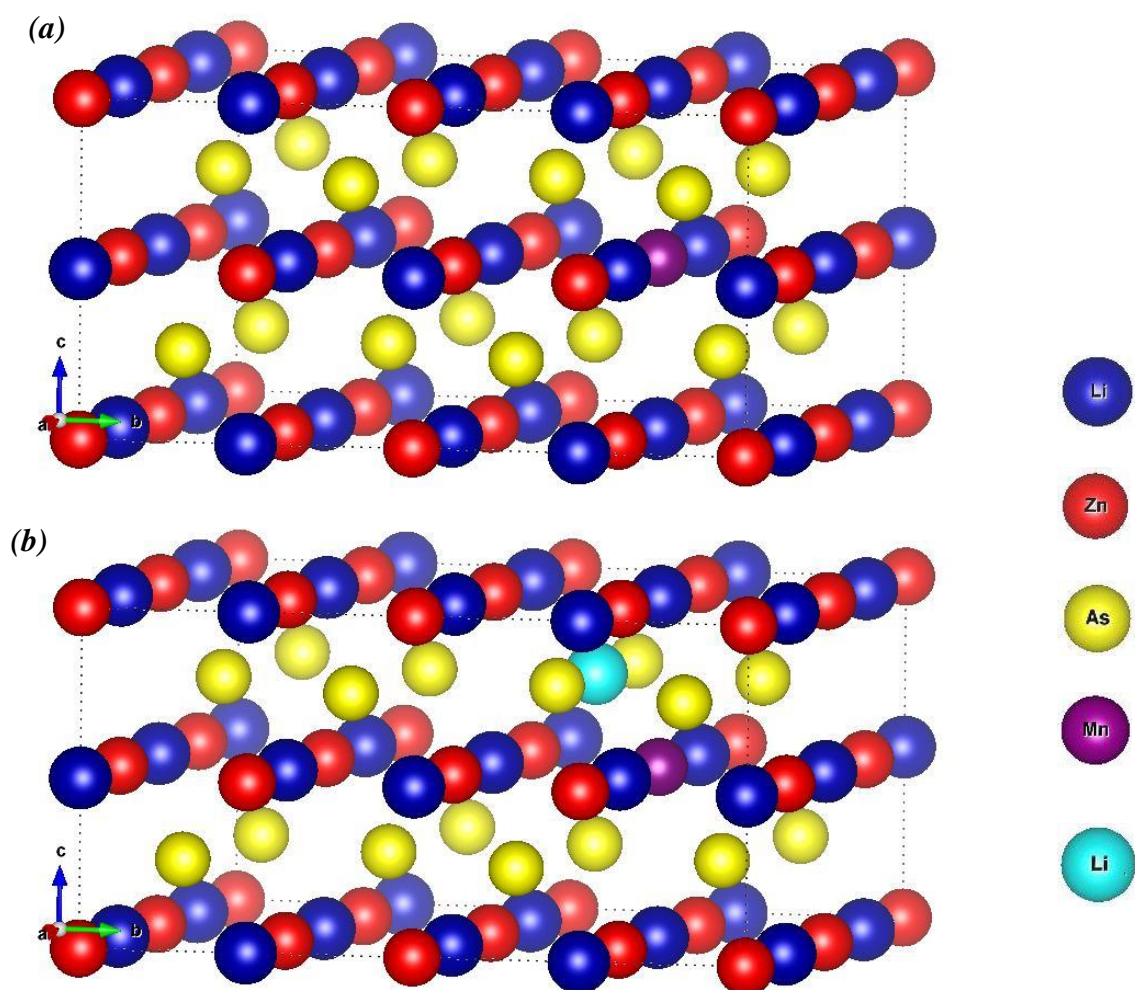
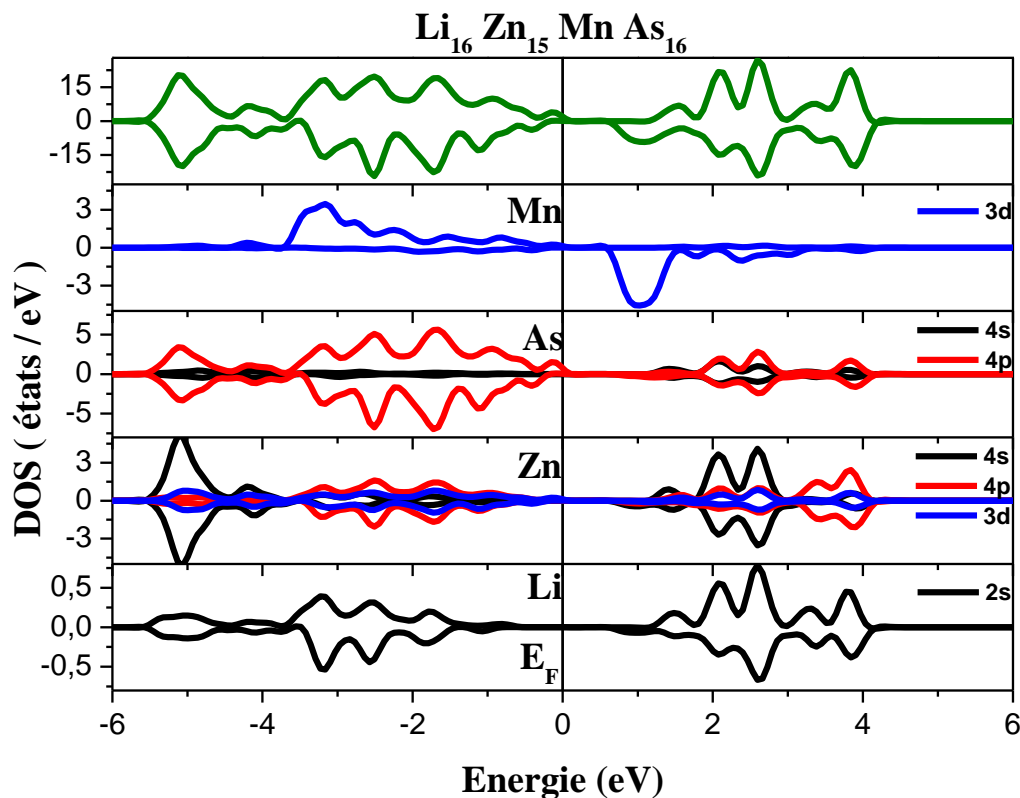


Figure III.7 : Supercellule de (a)  $\text{Li}_{16}(\text{Zn}_{15},\text{Mn})\text{As}_{16}$  et (b)  $\text{Li}_{17}(\text{Zn}_{15},\text{Mn})\text{As}_{16}$ .

Les densités d'états totale de  $\text{Li}_{16}(\text{Zn}_{15},\text{Mn})\text{As}_{16}$  et les densités partielles des états 3d de Mn, des états 4p et 4s de As, des états 3d, 4s et 4p de Zn et des états 2s de Li pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire sont illustrées sur les figures III.8.



**Figure III.8 :** Densités d'états électroniques de spin majoritaire et minoritaire totale et partielles de Li ( $Zn_{0,9375}, Mn_{0,0625}$ ) As.

Le niveau de Fermi dans cette structure électronique est situé dans le gap juste au-dessus de la bande de valence. Les états de spin majoritaire et les états de spin minoritaire sont presque identiques autour du niveau de Fermi. L'état ferromagnétique n'est pas stable dans ce système.

La structure électronique  $Li(Zn_{0,9375}, Mn_{0,0625})As$  est semblable à celle de GaMnAs sauf la position du niveau de Fermi. Dans GaMnAs, les ions magnétiques divalents  $Mn^{2+}$  sont accepteurs et le niveau de Fermi se trouve à l'intérieur de la bande de valence (dopage de type p). Dans ce cas, il existe un couplage d'échange p-d entre les trous de la bande de valence (délocalisés) et les ions  $Mn^{2+}$  localisés. Cette interaction d'échange va coupler de façon antiferromagnétique les trous itinérants avec les ions  $Mn^{2+}$  et ainsi induire une phase ferromagnétique dans GaMnAs. Cependant lorsqu'on dope LiZnAs uniquement par Mn, aucun porteur de charge n'est introduit. Le système garde sa structure électronique semi-conductrice et le mécanisme d'échange p-d n'intervient pas pour établir une phase ferromagnétique.



## Chapitre III : Résultats et Discussions

Ces résultats sont cohérents avec ceux qui ont été obtenus en utilisant la méthode des pseudopotentiels ultradoux avec l'approximation GGA by Tao et al [8, 17] et Wang et al [9] et ceux réalisés en utilisant la méthode Korringa-Kohn-Rostoker dans l'approximation du potentiel cohérent (KKR-CPA) par Sato et al [18].

Les densités d'états totale et partielles de  $\text{Li}_{17}(\text{Zn}_{15},\text{Mn})\text{As}_{16}$  en présence d'un atome de lithium dans un site interstitiel sont représentées sur la figure III.9.

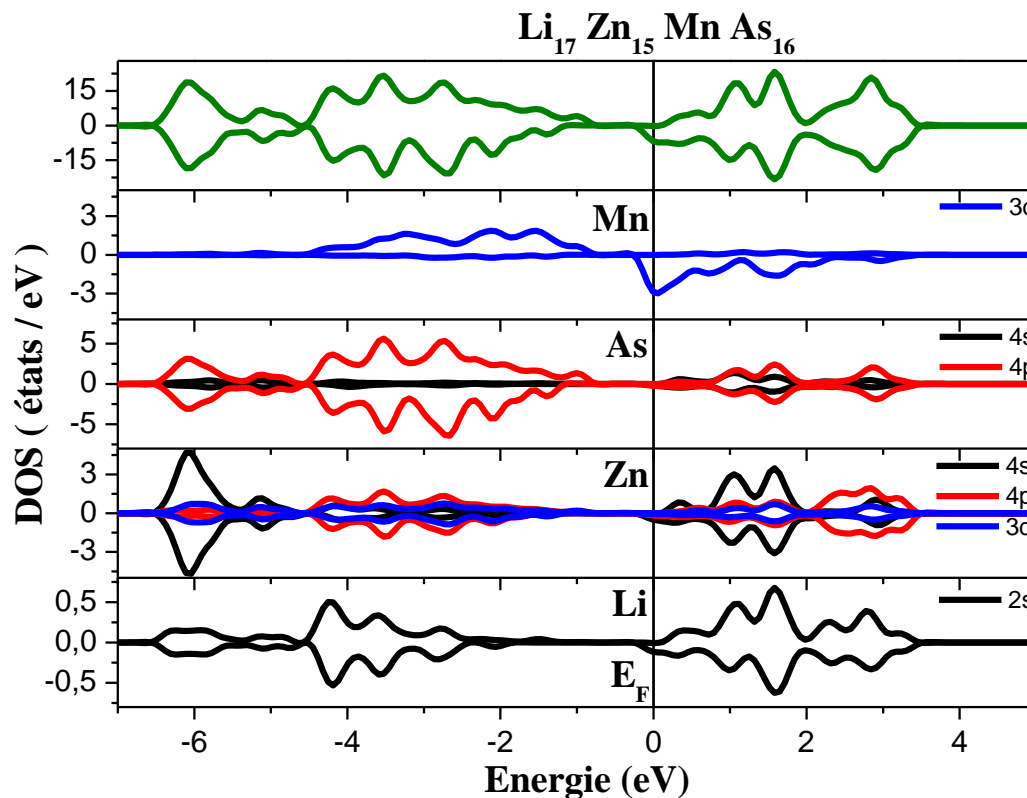


Figure III.9 : Densité d'états totale et partielles de  $\text{Li}_{17}(\text{Zn}_{15},\text{Mn})\text{As}_{16}$ .

On remarque la présence d'états électroniques au niveau de Fermi dans le cas de spins minoritaire, alors que le caractère semi-conducteur est préservé dans le cas de spins majoritaire. Ce qui signifie que le système présente un caractère demi-métallique. Ceci est en accord avec les résultats théoriques [8,17].

L'effet principal de la présence d'un atome de lithium en site interstitiel sur les densités d'états (fig. III.16) se traduit par le déplacement du niveau de Fermi vers les énergies les plus élevées dans la bande de conduction et l'augmentation des porteurs de charge de type n. Ainsi, le ferromagnétisme est plus stable dans le  $\text{Li}_{17}(\text{Zn}_{15},\text{Mn})\text{As}_{16}$ . Les états 3d de Mn sont situés principalement autour du niveau de Fermi avec une forte hybridation avec les états



## Chapitre III : Résultats et Discussions

4p de As et les états 2s de Li, ce qui conduit à une polarisation de spin au niveau de Fermi. Un caractère ferromagnétique de type n est observé pour cette structure. Ces résultats confirment ceux obtenus expérimentalement par Deng et al [13].

Il existe une interaction d'échange entre les états polarisés de As et les états 3d de Mn localisés. Ce mécanisme d'échange va coupler les états polarisés de As avec les impuretés Mn et ainsi induire une phase ferromagnétique.

Les moments magnétiques totaux obtenus pour  $\text{Li}_{16}(\text{Zn}_{15},\text{Mn})\text{As}_{16}$  et  $\text{Li}_{17}(\text{Zn}_{15},\text{Mn})\text{As}_{16}$  sont de 4,275  $\mu_B$  et 3,532  $\mu_B$ , respectivement. Le moment magnétique est localisé principalement au niveau de l'atome de manganèse avec une valeur de 3,987  $\mu_B$  et de 3,480  $\mu_B$  pour  $\text{Li}_{16}(\text{Zn}_{15},\text{Mn})\text{As}_{16}$  et  $\text{Li}_{17}(\text{Zn}_{15},\text{Mn})\text{As}_{16}$ , respectivement. Cette valeur est inférieure à 5  $\mu_B$  de l'atome de Mn libre à cause des interactions entre les états d des atomes Mn et les états P de As. Les atomes As, Li et Zn possèdent des moments magnétiques négligeables. Ces résultats sont résumés dans le tableau III.4.

**Tableau III.4 :** Moments magnétiques totaux et partiels de Mn, Zn et As et Li (en magnéton de Bohr  $\mu_B$ ) pour  $\text{Li}_{16}(\text{Zn}_{15},\text{Mn})\text{As}_{16}$  et  $\text{Li}_{17}(\text{Zn}_{15},\text{Mn})\text{As}_{16}$ .

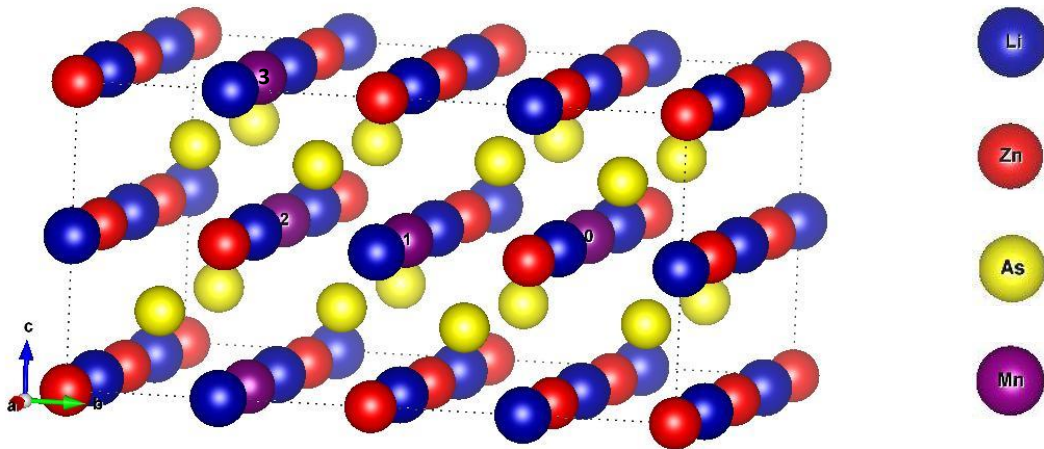
	Moment magnétique ( $\mu_B$ )				
	total	Mn	Zn	As	Li
$\text{Li}_{16}(\text{Zn}_{15},\text{Mn})\text{As}_{16}$	4,275	3,987	0,017	0,014	0,003
$\text{Li}_{17}(\text{Zn}_{15},\text{Mn})\text{As}_{16}$	3,532	3,480	0,006	0,004	0,006

### III.3.2. Propriétés électroniques et magnétique du semi-conducteur magnétique dilué $\text{Li}(\text{Zn}_{0,875},\text{Mn}_{0,125})\text{As}$ :

Afin de prévoir la nature de l'interaction magnétique entre les ions de Mn, deux atomes de Zn sont substitués par deux atomes de manganèse dans la supercellule de 48 atomes ( $\text{Li}_{16}(\text{Zn}_{14},\text{Mn}_2)\text{As}_{16}$ ), ce qui correspond à une concentration de Mn de 12,5 at %. Différentes configurations pour les positions des atomes de Mn ont été adoptées pour étudier l'effet de la distance interatomique : Mn (0,1), Mn (0,2) et Mn (0,3) (Fig. III.10). Les deux impuretés de manganèse sont premiers proches voisins dans Mn (0,1), deuxièmes proches voisins dans Mn (0,2) et troisièmes proches voisins dans Mn (0,3). Les distances qui séparent

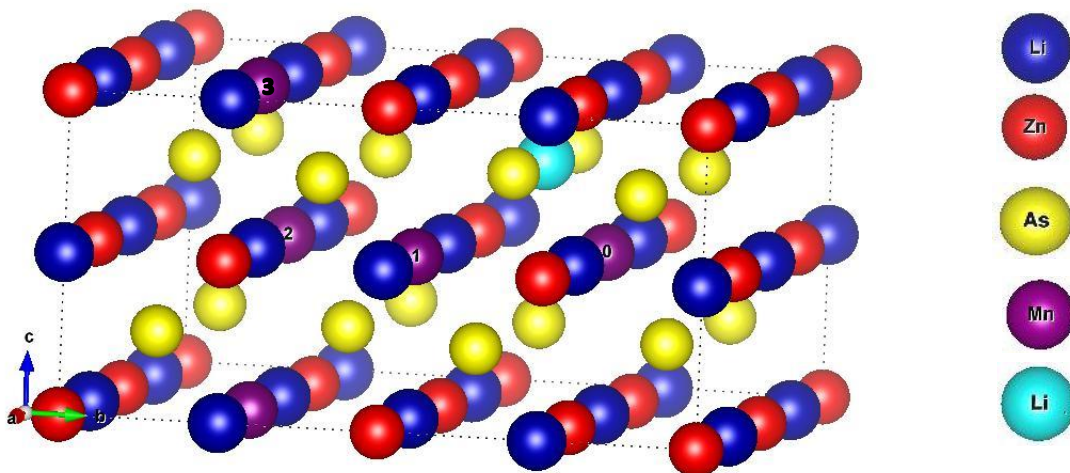
## Chapitre III : Résultats et Discussions

les deux atomes de Mn sont : 4,22 Å, 5,97 Å et 7,32 Å pour les configurations Mn (0,1), Mn (0,2) et Mn (0,3) respectivement.



**Figure III.10 :** Les différentes configurations pour les positions des atomes de Mn dans la supercellule  $\text{Li}_{16}(\text{Zn}_{14}, \text{Mn}_2)\text{As}_{16}$  : (a) Mn (0,1), (b) Mn (0,2) et (c) Mn (0,3).

Les défauts liés à la présence d'un atome de Li en site interstitiel sont étudiés en considérant leur influence sur les propriétés électroniques et magnétiques de  $\text{Li}(\text{Zn}_{0,875}, \text{Mn}_{0,125})\text{As}$  dans les trois configurations Mn (0,1), Mn (0,2) et Mn (0,3). Les configurations de défauts considérées sont données dans la figure III.11 ;  $\text{Mn}(0,1)_{\text{Li}}$ ,  $\text{Mn}(0,2)_{\text{Li}}$  et  $\text{Mn}(0,3)_{\text{Li}}$ .



**Figure III.11 :** Les différentes configurations pour les positions des atomes de Mn dans la supercellule  $\text{Li}_{17}(\text{Zn}_{14}, \text{Mn}_2)\text{As}_{16}$  : (a)  $\text{Mn}(0,1)_{\text{Li}}$ , (b)  $\text{Mn}(0,2)_{\text{Li}}$  et (c)  $\text{Mn}(0,3)_{\text{Li}}$ .

## Chapitre III : Résultats et Discussions

Pour chaque configuration, nous avons calculé les énergies relatives aux alignements des spins ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM). La différence d'énergie totale des arrangements ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) est définie comme  $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ . Si  $\Delta E$  est positif, l'état ferromagnétique est plus stable, sinon l'état antiferromagnétique est le plus stable.

Le tableau III.5 donne la différence d'énergies totale  $\Delta E$  entre les états AFM et FM et l'état magnétique le plus stable pour les différentes configurations de  $Li_{16}(Zn_{14}, Mn_2)As_{16}$  et  $Li_{17}(Zn_{14}, Mn_2)As_{16}$ .

**Tableau III.5 :** La différence d'énergies totale  $\Delta E$  entre les états AFM et FM et l'état le plus stable pour les différentes configurations de  $Li_{16}(Zn_{14}, Mn_2)As_{16}$  et  $Li_{17}(Zn_{14}, Mn_2)As_{16}$ .

Distance Mn-Mn (Å)	Configuration	$\Delta E$ (meV)	État fondamental
4,22	Mn (0, 1)	-137,18	AFM
	Mn (0, 1) <sub>Li</sub>	-81,94	AFM
5,97	Mn (0, 2)	-58,31	AFM
	Mn (0, 2) <sub>Li</sub>	11,15	FM
7,32	Mn (0, 3)	-46,57	AFM
	Mn (0, 3) <sub>Li</sub>	20,57	FM

L'état AFM est plus favorable énergétiquement que l'état FM dans les configurations Mn (0,1), Mn (0,2), Mn (0,3) d'environ 137,18 meV, 58,31 meV et 46,57 meV respectivement. La valeur absolue de la différence d'énergie totale diminue lorsque la distance entre les deux atomes de Mn augmente donc l'interaction d'échange entre les deux ions de Mn plus proches voisins est forte par rapport aux configurations séparées. Ceci est lié à l'interaction de super-échange antiferromagnétique entre les atomes plus proches voisins de Mn.

En présence d'un atome de Li en site interstitiels, la configuration où les deux atomes de Mn sont premiers proches voisins Mn (0, 1)<sub>Li</sub> favorise toujours l'état AFM de -81,94 meV tandis que, dans les configurations Mn (0, 2)<sub>Li</sub> et Mn (0, 3)<sub>Li</sub>, l'état FM est plus élevé en énergie que l'état AFM de 11,15 meV et 20,57 meV, respectivement.

### Chapitre III : Résultats et Discussions

Le couplage AFM se transforme en une interaction FM avec une plus grande différence d'énergie  $\Delta E = 20,57$  meV dans la configuration Mn (0, 3)<sub>Li</sub> comparativement à celle de la configuration Mn (0, 2)<sub>Li</sub> qui est de 11,15 meV. Ceci suggère que l'interaction magnétique entre les atomes de Mn avec un atome de Li en site interstitiel est à longue portée.

Les moments magnétiques totaux et des atomes de Mn sont listés dans le tableau III.7. Ces résultats montrent que le moment magnétique du Mn dans Li<sub>17</sub>(Zn<sub>14</sub>,Mn<sub>2</sub>)As<sub>16</sub> avec un atome de Li en site interstitiel a diminué de 4,44 %, 4,60 % et 3,85 % pour les configurations Mn (0, 1)<sub>Li</sub>, Mn (0, 2)<sub>Li</sub> et Mn (0, 3)<sub>Li</sub> respectivement.

**Tableau III.7 :** les moments magnétiques totaux  $\mu_T$  et les moments magnétiques de Mn  $\mu_{Mn}$  pour les différentes configurations de Li<sub>16</sub>(Zn<sub>14</sub>,Mn<sub>2</sub>)As<sub>16</sub> et Li<sub>17</sub>(Zn<sub>14</sub>,Mn<sub>2</sub>)As<sub>16</sub>.

Distance Mn-Mn (Å)	Configuration	$\mu_T$ ( $\mu_B$ )	$\mu_{Mn}$ ( $\mu_B$ )
4,22	Mn (0, 1)	8,584	4,024
	Mn (0, 1) <sub>Li</sub>	7,891	3,853
5,97	Mn (0, 2)	8,571	3,999
	Mn (0, 2) <sub>Li</sub>	7,832	3,823
7,32	Mn (0, 3)	8,557	3,991
	Mn (0, 3) <sub>Li</sub>	7,587	3,843

### *III.4. Conclusion :*

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de LiZnAs pur dopé par Mn et en présence de défauts interstitiels de Li en utilisant la méthode du pseudo-potentiel dans le cadre de la DFT avec l'approximation GGA-PBE.

La structure électronique du  $\text{Li}(\text{Zn}_{0,9375}, \text{Mn}_{0,0625})\text{As}$  obtenue est de nature semi-conductrice en contraste avec le caractère demi-métallique prévu pour  $\text{Li}(\text{Zn}_{0,9375}, \text{Mn}_{0,0625})\text{As}$  en présence d'un atome de lithium en site interstitiel. Ce défaut de lithium interstitiel crée une phase ferromagnétique de type n dans le système. L'ensemble des calculs obtenus sont en accord avec d'autres calculs théoriques basés sur la DFT

Différentes configurations ont été adoptées pour les deux atomes de Mn. La différence d'énergie totale des arrangements ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) a été calculée pour chaque configuration. Les résultats montrent que les sites interstitiels de Li stabilisent le couplage FM lorsque les deux atomes de Mn sont deuxièmes et troisièmes proches voisins.

### *III.5. Références :*

- [1] G. Kresse, D. Joubert, « From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented- wave method ». *Phys. Rev. B* 59 (3) (1999), 1758-1775.
- [2] G. Kresse, J. Furthmuller, « Efficiency of ab initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set ». *Comput. Mat. Sci.* 6 (1996), 15-50.
- [3] G. Kresse, J. Furthmuller, « Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using plane-wave basis set ». *Phys. Rev. B.* 54 (1996), 11169-11186.
- [4] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga A. « Prediction study of elastic properties under pressure effect for filled tetrahedral semiconductors LiZnN, LiZnP and LiZnAs ». *Solid State Communications* 141 (2007) 288–291.
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple ». *Phys. Rev. Lett.*, 77, (1996), 3865.
- [6] H.J. Monkhorst, D.J. Parck, « Special points for Brillouin-zone integrations ». *Phys. Rev. B.* 13 (1976), 5188-5192.
- [7] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 5390, 1944.
- [8] H.L. Tao, Z.H.Zhang, L.L.Pan, M.Heb, B.Song, « Magnetic mechanism investigations on n-type ferromagnetic Li(Zn,Mn)As ». *Solid State Commun.* 177 (2014) 113-116.
- [9] MengxiaWang, Zhihua Zhang, Ming He, Hualong Tao, Tianbo Yang, Bo Song, Long Lin, « Investigations on Magnetic Properties of Cr-Doped LiZnAs by First-Principle Calculations ». *J Supercond Nov Magn.* 30 (2016) 1545–1549.
- [10] Thomas Gruhn, « Comparative ab initio study of half-Heusler compounds for optoelectronic applications ». *Physical Review B* 82, (2010) 125210.
- [11] H. Mehnane, B. Bekkouche, S. Kacimi, A. Hallouche, M. Djermouni, A. Zaoui, « First-principles study of new half Heusler for optoelectronic applications ». *Superlattices and Microstructures* 51 (2012) 772–784.
- [12] F. Kalarasse, B. Bennecer, « Optical properties of the filled tetrahedral semiconductors LiZnX (X = N, P, and As) », *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67 (2006) 1850-1857.
- [13] Z. Deng, C.Q. Jin, Q.Q. Liu, X.C. Wang, J.L. Zhu, S.M. Feng, L.C. Chen, R.C. Yu, C. Arguello, T. Goko, Fanlong Ning, Jinsong Zhang, Yayu Wang, A.A. Aczel, T. Munsie, T.J. Williams, G.M. Luke, T. Kakeshita, S. Uchida, W. Higemoto, T.U. Ito, Bo Gu, S. Maekawa, G.D. Morris & Y.J. Uemura, « Li(Zn,Mn)As as a new generation ferromagnet based on a I–II–V semiconductor », *Nat. Commun.* 2 (2011) 422.

- [14] K. Kuriyama and F. Nakamura, « Electrical transport properties and crystal structure of LiZnAs », *Phys. Rev. B* 36, (1987) 4439.
- [15] Quan Wang, Huiyuan Man, Cui Ding, Xin Gong, Shengli Guo, Huike Jin, Hangdong Wang, Bin Chen, F.L. Ning « Li<sub>1.1</sub>(Zn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>)As: Cr doped I-II-V Diluted Magnetic Semiconductors in Bulk Form ». *Journal of Applied Physics* 115, (2014) 083917.
- [16] J. Masek, J. Kudrnovsky, F. Maca, B. L. Gallagher, R. P. Campion, D. H. Gregory, and T. Jungwirth, « Dilute Moment n-Type Ferromagnetic Semiconductor Li(Zn,Mn)As », *Physical Review Letters* 98, (2007) 067202.
- [17] H.L. Tao, L. Lina,b, Z.H. Zhang, M. Hea, B. Song, « Electronic and magnetic properties of a new diluted magnetic semiconductor Li(Zn,TM)As (TM:V, Cr, Mn, Fe, Co and Ni) ». *Chemical Physics Letters* 657 (2016) 39–43.
- [18] K. Sato, S. Fujimoto, H. Fujii, T. Fukushima, H. Katayama-Yoshida, « Computational materials design of filled tetrahedral compound magnetic semiconductors ». *Physica B* 407 (2012) 2950–2953.

## ***Conclusion générale***

---

### ***Conclusion générale***

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. Cependant, si ce domaine en pleine expansion a déjà donné des technologies très puissantes, sa véritable intégration dans l'électronique actuelle se heurte à l'absence de matériaux adéquats pour polariser les courants dans les semi-conducteurs utilisés largement industriellement. Le concept de semi-conducteur magnétique dilué (DMS) a été envisagé comme réponse à ce problème, mais s'avère difficile à mettre en œuvre dans les semi-conducteurs de type III-V, spécialement le GaAs dopé au manganèse, dans lequel les atomes magnétiques sont peu solubles et apportent à la fois un dopage magnétique et électrique.

Ce projet est porté sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué  $\text{Li}(\text{Zn},\text{Mn})\text{As}$  qui a une structure cristalline et des propriétés électroniques similaires à celles de  $\text{GaMnAs}$ . En effet, Ce matériau présente un grand potentiel en tant que semi-conducteur magnétique dilué pour les applications en spintronique.

Pour cela, les calculs *ab initio* ont été réalisés en utilisant la méthode pseudo-potentiels à travers le formalisme PAW implémentée dans le code VASP. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation GGA-PBE.

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques de  $\text{LiZnAs}$  pur; Les résultats montrent que le paramètre de maille calculé est légèrement surestimé par rapport aux données expérimentales disponibles. Les densités d'état électronique totale et partielles de spin majoritaire et de spin minoritaire calculées sont parfaitement symétrique ce qui confirme que le  $\text{LiZnAs}$  possède un moment magnétique total nul.

Par la suite, un seul atome de Zn a été substitué par un atome de manganèse dans une supercellule contenant 48 atomes de  $\text{LiZnAs}$  (6,25 at % ;  $\text{Li}_{16}(\text{Zn}_{15},\text{Mn})\text{As}_{16}$ ). La structure électronique de  $\text{Li}(\text{Zn}_{0,9375}, \text{Mn}_{0,0625})\text{As}$  montre que le niveau de Fermi est situé dans le gap et que l'état ferromagnétique n'est pas stable dans ce système. Ceci reste en bon accord avec les résultats théoriques. Lorsqu'un atome de Li est incorporé dans la supercellule en site interstitiel, un caractère ferromagnétique de type n est observé en raison de la polarisation de spin autour du niveau de Fermi. Ainsi, le ferromagnétisme est plus stable dans le  $\text{Li}_{17}(\text{Zn}_{15},\text{Mn})\text{As}_{16}$ .



## *Conclusion générale*

---

Nous avons obtenus un moment magnétique total de  $4,275 \mu_B$  pour  $\text{Li}_{16}(\text{Zn}_{15},\text{Mn})\text{As}_{16}$  et de  $3,532 \mu_B$  pour  $\text{Li}_{17}(\text{Zn}_{15},\text{Mn})\text{As}_{16}$ . Le moment magnétique est localisé principalement au niveau de l'atome de manganèse avec une valeur de  $3,987 \mu_B$  et  $3,480 \mu_B$  pour  $\text{Li}_{16}(\text{Zn}_{15},\text{Mn})\text{As}_{16}$  et  $\text{Li}_{17}(\text{Zn}_{15},\text{Mn})\text{As}_{16}$ , respectivement.

Afin de prévoir la nature de l'interaction magnétique entre les ions de Mn, deux atomes de Zn ont été substitués par deux atomes de manganèse dans la supercellule, ce qui correspond à une concentration de Mn de 12,5 at. %. Différentes configurations pour les positions des atomes de Mn ont été adoptées pour étudier l'effet de la distance interatomique sur l'interaction magnétique y compris ; les premiers, deuxièmes et troisièmes proches voisins. Le calcul de la différence d'énergie totale des arrangements ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) montre qu'il y a une forte interaction antiferromagnétique entre les deux ions de Mn plus proches voisins. Ce couplage est lié aux interactions de super-échange antiferromagnétique. Le lithium en site interstitiel peut transformer l'interaction AFM en une interaction FM lorsque les deux atomes de Mn sont deuxièmes et troisièmes proches voisins.

Comme perspectives, on se propose d'effectuer une étude des propriétés électroniques et magnétiques de LiZnAs dopé avec les différents métaux de transition (V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni) avec différentes configurations pour les positions des ions magnétiques et étudier aussi l'influence des défauts natifs et des complexes de ces défauts sur les interactions magnétiques dans ce matériau.

## ملخص:

إمكانية زيادة العناصر المغناطيسية في أشباه النواقل سمح باكتشاف فئة جديدة من المواد تسمى أشباه النواقل المغناطيسية المخففة. وقد أصبحت هذه المواد ذات أهمية كبيرة نظرا لتطبيقاتها الواسعة في الإلكترونيات الدورانية.

GaMnAs هو نموذج من أشباه النواقل المغناطيسية المخففة و لها تطبيقات مهمة في الإلكترونيات الدورانية، و لكن لها بعض العيوب منها ضعف الذوبان الكيميائي للمغنيز و الحد من درجة حرارة كوري كمحاولة للتغلب على هذه العراقيل و العيوب قام العالم الفزيائي ماساك و زملاؤه باقتراح نظام من أشباه النواقل LiZnAs.

كان الهدف من هذه المذكرة هو دراسة الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية لهذا النظام مع زيادة عنصر المغنيز بتركيزات مختلفة. وهذا باستخدام طريقة المحاكاة Ab initio استنادا إلى DFT.

الكلمات المفتاحية: الإلكترونيات الدورانية، GaMnAs، LiZnAs، طريقة المحاكاة DFT.

## Résumé :

La possibilité de doper les semi-conducteurs avec des éléments magnétiques a permis de créer une nouvelle catégorie de matériaux appelés les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs). Ces matériaux ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs vastes applications en spintronique. Le semi-conducteur magnétique dilué GaMnAs semble être un matériau modèle pour l'électronique de spin. Cependant, le caractère magnétique et le dopage totalement liés dans ce DMS et la solubilité chimique extrêmement limitée de Mn constituent des inconvénients pour la compréhension et le développement de ce système et limitent sa température de Curie. Pour contourner ce problème, Masek et ses collaborateurs ont proposé des systèmes basés sur le semi-conducteur I-II-V LiZnAs. Le but de notre travail est d'étudier les propriétés électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique diluée Li(Zn,Mn)As en utilisant la méthode de pseudo-potentiels dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Mots clé : spintronique, DMS, DFT, Température de Curie, Pseudo-potentiels.

## Abstract :

The possibility of doping the semiconductor with magnetic elements has created a new class of materials called diluted magnetic semiconductors (DMSs). These materials have attracted much attention because of their potential applications in spintronics. The GaMnAs may be a good candidate for fabrication of DMS. However, the magnetic character and doping completely bound in this DMS and the extremely limited chemical solubility of Mn are inconveniences to the understanding and development of this system and limit its Curie temperature. To overcome these difficulties, masek et al. theoretically proposed systems based on a I-II-V semiconductor. The aim of our work is to study the electronic and magnetic properties of the diluted magnetic semiconductor Li (Zn, Mn) As using the pseudo-potential method in the framework of the density functional theory.

Key words : spintronics, DMS, DFT, Curie temperature, pseudo-potentials.