

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE.  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.  
UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID DE TLEMCEM.



FACULTE DES SCIENCES



Département de physique

**Laboratoire d'Etude et Prédiction des Matériaux**  
**Unité de recherche Matériaux et Energies Renouvelables**

**MEMOIRE DE MAGISTER**  
**EN**

**PHYSIQUE de la MATIERE CONDENSEE et des SEMI-CONDUCTEURS**

Par :

**M<sup>elle</sup> Amina LARABI**

***ETUDE AB INITIO DES IMPURETEES DU MANGANESE  
DANS LES TELLURURES DE CADMIUM ET DE ZINC***

Soutenu le : / 12/ 2009 devant le jury :

**Mr B. Benyoucef**

**Mr G. Merad**

**Mr A. Houari**

**Melle I.H. Faraoun**

Professeur à l'Université de Tlemcen.

Professeur à l'Université de Tlemcen

Professeur à l'Université de Tlemcen

M.C. -A- à l'Université de Tlemcen.

**Président.**

**Rapporteur.**

**Examineur.**

**Examineur.**



*Année universitaire 2008/2009*



*« On fait la science avec des faits, comme on fait une maison avec des pierres :  
mais une accumulation de faits n'est pas plus une science  
qu'un tas de pierres n'est une maison ».*

*Henri Poincaré*

*Au nom de Dieu le miséricordieux*

*Toute la louange à Dieu ; à Dieu seul qui nous a aidé de choisir cette voie et de finir.*

*Je remercie le tout puissant de m'avoir donné le courage et la volonté de mener à terme le présent travail.*

*Mes sentiments de profonde gratitude vont à mes parents qui tout au long des années d'étude m'ont aidé.*

*Ce travail a été effectué au sein de l'unité de recherche des matériaux et des énergies renouvelables. Je remercie Monsieur Ghouti MERAD de m'avoir accueilli dans le Laboratoire d'Etude et de Prédiction des Matériaux, où j'ai trouvé un environnement favorable pour réaliser ma thèse de magister.*

*Je remercie Monsieur Boumediène BENYOUCEF qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma thèse. J'exprime ma reconnaissance à Monsieur Ahmed HOUARI et à Mademoiselle Houda Imane FARAOUN, qui ont bien voulu juger ce travail.*

*Le sujet de cette thèse m'a été proposé par Monsieur Ghouti MERAD. Il m'a fait bénéficier de son expérience dans le domaine des semi-conducteurs. Je le remercie sincèrement, pour m'avoir formé, et surtout de m'avoir fait confiance durant la période de la préparation de ma thèse.*

*J'ai beaucoup apprécié la grande disponibilité de mademoiselle Houda FARAOUN, toujours prête à répondre à mes préoccupations principales. Je tiens à la remercier chaleureusement pour son aide.*

*Mention spécial à Aouatif, elle était toujours prête pour garder le sourire sur mon visage, je tiens à la remercier de m'avoir soutenu sans relâche tout au long de ma thèse, et même pendant les moments les plus pénibles. Merci Aouatif.....*

*Une partie de mon travail de thèse s'est déroulée en parallèle avec celui de Souheyr. Nous étions intéressés par le même code de calcul, elle m'a aidé pour le maîtriser. Merci Souheyr.*

*Un merci collectif à tous ceux et celles avec qui j'ai passé de bons moments dans ce laboratoire, Karim, Fatima Zohra, Soumia, Meriem, Samiha, hocine, la liste est très longue (je ne vais tout de même pas en écrire dix pages !!).*

*Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui de loin ou de près, m'ont aidé par leurs conseils, leurs critiques ou leur encouragements.*

*Amina.*

*A ma famille.  
A tous qui me sont chères.*

*Si tu tombes sept fois, relève-toi huit fois.  
Proverbe*

<b>Introduction générale</b> .....	9
Références .....	11
<b>Chapitre I : Semi-conducteurs Magnétiques Dilués.</b>	
I.1. Introduction .....	13
I.2. Les semi-conducteurs magnétiques dilués DMS .....	13
I.3. Les DMS à base des semi-conducteurs II-VI .....	14
I.4. Les DMS à base des semi-conducteurs III-V .....	16
I.5. Avantages des DMS à base des semi-conducteurs II-VI .....	16
Références .....	17
<b>Chapitre II : La Diffusion.</b>	
I. Introduction .....	20
II.2. La diffusion dans les solides .....	20
II.3. Mécanismes de diffusion .....	21
a- Mécanisme d'échange direct .....	23
b- Mécanisme d'échange cyclique .....	23
c- Mécanisme lacunaire .....	23
d- Mécanisme interstitiel direct .....	25
e- Mécanisme interstitiel indirect .....	26
f- Crowdion .....	27
Référence.....	28
<b>Chapitre III : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.</b>	
III.1. Introduction .....	30
III. 2. Equation de Schrödinger des états stationnaires .....	30
III.3. L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer .....	31
II. Théorème de Hohenberg et Khon .....	32
III. Théorème de Khon et Sham .....	33
IV. Méthode des pseudo-potentiels .....	36
IV. 1. Introduction .....	36

IV. 2. Le principe du pseudo-potentiel .....	37
IV. 3. Théorème d'annulation .....	37
IV.4. Détermination des pseudo-potentiels .....	40
Références .....	42
<b>Chapitre IV : Résultats et Interprétation.</b>	
IV.1. Détail de calcul .....	44
IV.1.1. Propriétés structurales du CdTe et ZnTe.....	45
IV.2. Détermination du site préférentiel du Mn dans le CdTe et le ZnTe.....	48
IV.3. Etude du chemin de diffusion de Mn dans le CdTe et le ZnTe .....	50
Références .....	55
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>57</b>

## *Introduction Générale*

*“There’s a great black wave in the middle of the sea”.*

*Win Butler*



Pour réaliser des composants de spintronique innovants, on recherche aujourd'hui des semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante.

La spintronique (l'électronique de spin) est un domaine de la recherche moderne en plein essor, elle désigne un ensemble de phénomènes liés à la polarisation en spin de la conduction électrique et observés dans des « nanostructures magnétiques ». Ces « nanostructures magnétiques » sont des structures artificielles construites à l'échelle du nanomètre avec des matériaux ferromagnétiques comme éléments de base. Les débuts de l'électronique de spin sont généralement associés à la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) sur des multicouches métalliques, par l'équipe d'Albert Fert en 1988 [1]. Les recherches en électronique de spin se sont d'abord concentrées sur les multicouches métalliques au début des années 1990 puis se sont étendues à des types très divers d'hétéro-structures qui associent des matériaux magnétiques non seulement à des métaux mais aussi à des isolants ou des semi-conducteurs. Les applications actuelles les plus importantes de l'électronique de spin sont dans le domaine des technologies de l'information. Ainsi les têtes de lecture à GMR ont permis une forte augmentation de la densité d'information que l'on peut stocker dans des disques ou bandes magnétiques. Les perspectives importantes de l'application de l'électronique de spin poussent fortement la recherche fondamentale dans de nombreuses nouvelles directions.

L'élaboration d'hétéro-structures associant matériaux magnétiques et matériaux semi-conducteurs (SC) représente aujourd'hui une voie alternative pour la démonstration de nouveaux effets physiques de spintronique. Dans ce cadre, l'objectif général est de combiner électronique de spin (manipulation du spin) et électronique traditionnelle (manipulation de la charge) pour la réalisation de nouveaux dispositifs intégrés. De plus, même du seul point de vue de l'électronique de spin, les SC peuvent également amener l'avantage d'un temps de vie du spin plus long que dans les métaux [2], d'effets résonants liés à la quantification des niveaux d'énergie d'objets de basses

dimensions (puits quantique ou boîte quantique) ou encore à la possibilité de codage de l'information magnétique en information optique et vice-versa.

Dans le domaine de la spintronique avec semi-conducteurs et dans une perspective plus large d'information quantique, le verrou technologique à lever pour progresser passe par la maîtrise de l'injection d'un courant polarisé en spin dans un semi-conducteur et celle de la transformation d'une accumulation de spin en signal électrique. On explore actuellement deux voies, l'une exploite les propriétés des matériaux semi-conducteurs ferromagnétiques DMS (Diluted Magnetic Semiconductors) et l'autre vise à maîtriser les interfaces métal ferromagnétique/ semi-conducteurs.

Cette étude s'inscrit dans le cadre de l'étude des DMS, plus spécifiquement le CdTe et le ZnTe dopés avec du Manganèse. Le but de ce travail est l'étude du mécanisme de diffusion du Manganèse dans ces deux matériaux.

Pour cela, nous avons utilisé la méthode du pseudo-potential basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La rédaction de cette thèse s'articule autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la présentation des semi-conducteurs magnétiques dilués.

Dans le deuxième chapitre nous avons présenté le phénomène de diffusion, les différents types de son mécanisme, et les caractéristiques de son chemin.

Le troisième chapitre, rappelle le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi le principe de la méthode du pseudo-potential.

Le quatrième chapitre traite nos résultats de calcul, nous avons étudié les propriétés structurales du CdTe et ZnTe, aussi, nous avons déterminé le site préférentiel du Mn dans le CdTe et le ZnTe. Enfin, nous avons étudié le chemin de diffusion du Mn dans le CdTe et le ZnTe avec la présence d'une seule lacune.

**Références**

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. V. Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Physical Review Letters*, 61 2472 (1988).
- [2] *Magazine de l'université Paris-Sud*, janvier-février 2008, numéro 69.

*Les semi-conducteurs Magnétiques  
Dilués (DMS)*

*“Count to ten and read until the lights begin to bleed lights until you  
actually see the rays”.*

*Stephen Malkmus.*

**I.1. Introduction :**

Depuis 1970, la miniaturisation des objets électroniques a toujours conduit à une augmentation exponentielle de la quantité d'informations qui peut être traitée, stockée et transmise par unité de surface d'un microprocesseur. En fait, ceci obéit à la loi de Moore [1].

Désormais, un circuit intégré moderne contient un milliard de transistors, qui ont une taille moins de 100 nm. Quand la taille des transistors diminue, leur vitesse augmente, alors le cout diminue. Aujourd'hui, fabriquer un transistor, est moins couteux que d'imprimer une seule lettre [1].

Les composants à semi-conducteurs servent au traitement de l'information, alors que les matériaux magnétiques servent au stockage de l'information.

La combinaison semi-conducteurs et matériaux magnétiques permet une meilleure efficacité et une intégration plus poussée, et l'utilisation de charge et de spin pour le traitement de l'information, c'est le domaine de l'électronique de spin [2].

En effet, la possibilité de doper des semi-conducteurs avec des éléments magnétiques a permis de créer une nouvelle catégorie de matériaux appelés des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Une des particularités des DMS est l'apparition de moments magnétiques localisés générés par le couplage électron-trou [3].

**I.2. Les semi-conducteurs magnétiques dilués DMS :**

Les DMS sont des alliages semi-conducteurs obtenus par substitution d'un élément métallique par un élément de transition, et présentant un comportement ferromagnétique à basse température. Les DMS permettraient en effet d'avoir des composants 'tout semi-conducteur' et donc de bénéficier de leurs avantages intrinsèques [4].

Il existe plusieurs familles des semi-conducteurs magnétiques dilués, il y a des DMS à base des semi-conducteurs IV, ces derniers font l'objet de peu d'études.

Aussi, les DMS à base des semi-conducteurs IV-VI, ces matériaux ne sont pas compatibles avec ceux constituant l'électronique moderne, car leur structure cristallographique est trop différente, alors, ils ne sont pas trop étudiés.

Il y a aussi les DMS à base des semi-conducteurs III-V et II-VI. Ces derniers font l'objet de plusieurs études ces dernières décennies, notamment ceux qui sont dopés Mn. Les deux raisons importantes de ce choix sont que l'ion  $Mn^{2+}$  possède un grand moment magnétique ( $S = 5/2$ ), caractéristique d'une couche **d** à moitié pleine; et qu'il est possible de l'incorporer en grande quantité dans la matrice hôte sans affecter la qualité cristallographique du matériau final [5].

Les DMS à base de semi-conducteurs II-VI et III-V dopés au Mn présentent d'autres caractéristiques importantes :

- La concentration de Mn peut s'élever jusqu'à une dizaine de pourcents (en utilisant des techniques d'épitaxie par jets moléculaires, EJM).
- La concentration de porteurs peut être contrôlée dans une large gamme et permet de choisir entre des dopages de type n ou de p.
- L'interaction qui existe entre les moments magnétiques localisés  $Mn^{+2}$  et les moments de spin délocalisés des électrons des bandes de conduction et de valence. Cette interaction d'échange, souvent appelée interaction s(p)-d, est à l'origine de certaines particularités uniques des DMS, dont la plus spectaculaire est l'effet Zeeman géant [5].

Ces aspects offrent la possibilité de varier le comportement magnétique en changeant la concentration des porteurs [4].

### **I. 3. Les DMS à base des semi-conducteurs II-VI :**

Les semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI forment une classe importante de DMS dans laquelle le dopage électrique et le dopage magnétique peuvent être contrôlés indépendamment.

Ces derniers ont été connus pour la difficulté ou l'impossibilité de les doper. L'apparition de l'épitaxie par jet moléculaire a permis le dopage de ces derniers [6].

La possibilité de réaliser par EJM (Epitaxie par Jet Moléculaire) des empilements de couches très minces de composés à semi-conducteur II-VI, ouvre la voie à de nombreuses études fondamentales à la frontière du magnétisme et de la physique des semi-conducteurs : magnétisme à deux dimensions, magnétisme d'interface, couplage magnétique d'un gaz de porteurs avec des moments localisés [7].

Les DMS II-VI, particulièrement tellurure et sélénure, dopés au Manganèse, au fer ou au cobalt ont été intensivement étudiés au cours des années 70-80.

Les propriétés magnétiques de ces derniers sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci résulte un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés.

Les progrès des techniques de croissance et spécialement le meilleur contrôle du dopage de semi-conducteurs II-VI, ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trou) itinérants [8].

Actuellement, les études se concentrent préférentiellement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétéro structures (puits quantiques, diode p-i-n). Un des problèmes fondamentaux dans les DMS II-VI est l'existence d'interactions de super-échange antiferromagnétique entre les spins, interactions qui peuvent être compensées par un couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs [4].

Les spins localisés des atomes de manganèse sont couplés par interaction d'échange aux spins des porteurs libres, conférant à ces composés des propriétés originales : effets magnéto-optiques géants induits par un champ extérieur, et formation de polaron magnétique (le spin d'un porteur s'entoure d'un nuage de polarisation des spins des manganèses voisins) [4].

**I.4. Les DMS à base des semi-conducteurs III-V :**

Les premiers composés étudiés en couches minces fût l'arséniure d'indium dopé au manganèse. Le groupe de H. Ohno a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène d' $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  ferromagnétique [9], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [10]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semi-conducteurs III-V dopés au Mn et notamment le composé  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  qui est l'objet de nombreuses publications expérimentales et théoriques [11].

**I.5. Avantages des DMS à base des semi-conducteurs II-VI :**

Les DMS à base des semi-conducteurs II-VI sont très présents dans les recherches sur l'électronique de spin grâce à plusieurs avantages :

- Ces matériaux disposent quelques avantages intrinsèques : grand temps de vie (jusqu'à 100 ns) des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres, forte efficacité dans la polarisation et l'injection de spins, localisation des porteurs au sein d'hétérostructures dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques.
- On peut ajuster le gap, le paramètre de maille et les contraintes, en fonction des besoins.
- Ces matériaux possèdent quelques propriétés magnétiques intéressantes, bien évidemment l'existence d'une phase ferromagnétique au-delà de la température ambiante est importante.
- Le fait que l'importance de leur facteur de Landé, qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, assure un splitting Zeeman conséquent.
- Les propriétés dépendantes du spin, telles que la rotation de Faraday géante sont ainsi amplifiées, et un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi.



### Références

- [1] T. Dietl: *Semiconductor Spintronics*, Lect. Notes Phys. **712**, 1–46 (2007)  
Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [2] H. Mariette, Y. Léger, L. Maingault, T. Clément, F. Tinjod, L. Besombes, C. Bougerol, H. Boukari, J. Cibert, D. Ferrand, *Croissance auto-organisée et spectroscopie optique de Boîtes quantiques individuelles : photon unique et spin unique* (2006).
- [3] Laurent Maigault, *Insertion d'ions magnétiques dans les boîtes quantiques de Semi-conducteurs II-VI*. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble1, France 2006.
- [4] Mikael BERTOLINI, *Contrôle du ferromagnétisme dans des puits quantiques de CdMnTe réalisé en Epitaxie par jets moléculaires*. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble1, France 2004.
- [5] David Plantier, *Etude par spectroscopie Raman des excitations de faibles énergies dans les semi-conducteurs soumis à des champs magnétiques intenses*. Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier- Grenoble 1, France (2003).
- [6] R. André, J. Cibert, S. Tatarenoko, A. Wasiela, A. Arnoult, M. Bertolini, H. Boukari, C. Bourgognon, T. Brunhes, W. Maslana, R. Cox, V. Huard, K. Saminadayar, J. Crystal Growth 201/202, 715 (1999).

[7] Alexandre ARNOULT, *Dopage par modulation d'hétérostructures de semi-conducteurs II-VI semi-magnétiques en épitaxie par jets moléculaires*. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier- Grenoble 1, France (1998).

[8] A. Haury, Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dielt, Y. M. D'aubigne and S. Tatarenko, Phys. Rev. Lett., 79, p. 511, (1997). “*Observation of ferromagnetic transition by twodimensionnal hole gas in modulation doped CdMnTe quantum wells*”.

[9] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, and L. Esaki, Phys. Rev. Lett., 63, p. 1849, (1989). « *Diluted magnétic III-V semiconductors* ».

[10] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, and L. L. Chang, Phys. Rev. Lett., 68, p. 2664, (1992). « *Magnetotransport Properties of p-type (In, Mn)As Diluted Magnetic III-V Semiconductors* ».

[11] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, Appl. Phys. Lett., 69, p. 363, (1996). « *(Ga,Mn)As : Anew diluted magnetic semiconductor based on GaAs* ».

## *La Diffusion*

*Fragmentation is the rule  
Unity is not taught in school  
You are an unnatural growth*

*Kim Gordon*

## II. 1. Introduction:

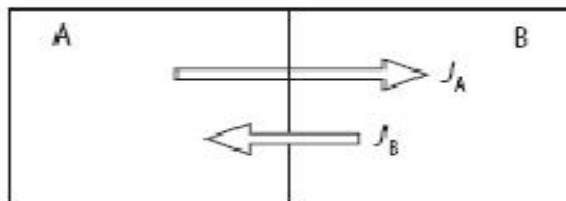
La diffusion est un phénomène très général dans la nature, qui correspond à la tendance à l'étalement des particules, atomes ou molécules grâce à une excitation énergétique apportée par la chaleur ou par un gradient de concentration. Suivant le milieu dans lequel se déplacent ces particules, l'étalement sera plus ou moins grand.

A la température ambiante le phénomène de diffusion sera très important dans un milieu gazeux, plus faible dans un milieu liquide et pratiquement nul dans un milieu solide.

Pour obtenir un phénomène de diffusion dans un solide ou un cristal, il faudra chauffer le matériau à des températures voisines de 1000°C.

## II. 2. La diffusion dans les solides :

Pour expliquer le phénomène de diffusion dans un solide cristallin, on présente l'exemple suivant :



On place deux matériaux cristallins différents, A et B l'un contre l'autre, on chauffe ce système à une température constante  $T$ . En fonction du temps on analyse chimiquement le système.

On constate que des atomes de B sont diffusés dans A alors que, réciproquement, des atomes de A sont diffusés dans B. Ceci s'explique par le fait que les atomes à l'intérieur d'un solide sont en mouvement continu suite à une agitation thermique [1].

La diffusion est la migration (le déplacement des atomes dans un solide) sous l'effet de l'agitation thermique.

Il faut noter que la diffusion d'un atome de A dans A (ou bien de B dans B) est appelée autodiffusion, et celle de A dans B (ou de B dans A) est appelée diffusion hétérogène [1].

### II. 3. Mécanismes de diffusion :

La question qui se pose est : *Comment un atome peut-il migrer dans un réseau cristallin ?*

L'atome cherche un chemin favorable pour pouvoir se déplacer dans un réseau cristallin.

Les études ont montré que la diffusion dans les solides n'est possible que par la présence des défauts ponctuels intrinsèques. D'autre part la diffusion nécessite l'existence simultanée d'un caractère ionique suffisamment important du matériau et d'un site accessible pour permettre le mouvement des ions.

Aussi il faut dire que le processus de la diffusion dans un semi-conducteur est lent par rapport à celui dans un métal, par ce que les types des défauts et des liaisons dans le premier ne sont pas les mêmes que dans le deuxième.

Dans un métal, on peut trouver les dislocations et les joints de grain, ces derniers facilitent le déplacement de l'atome. Les dislocations peuvent constituer des voies de diffusion plus faciles que le réseau cristallin : on les appelle courts-circuits de diffusion. Les joints de grains permettent une diffusion préférentielle, ce type de défaut ne peut pas exister dans un semi-conducteur [1].

La densité de charge dans un métal est uniforme dans le réseau cristallin, donc il n'y aura pas une interaction entre les électrons de valence de l'impureté et ceux du matériau. Par contre, dans un semi-conducteur il y a des liaisons ioniques, l'impureté se dirige vers les atomes de plus grande électronégativité.

Lors de sa diffusion, l'atome va suivre un chemin, c'est le chemin de diffusion.

Le chemin de diffusion dans un solide est caractérisé par trois configurations, état initial, état du point selle et état final.

L'état initial correspond au système avant la diffusion de l'impureté.

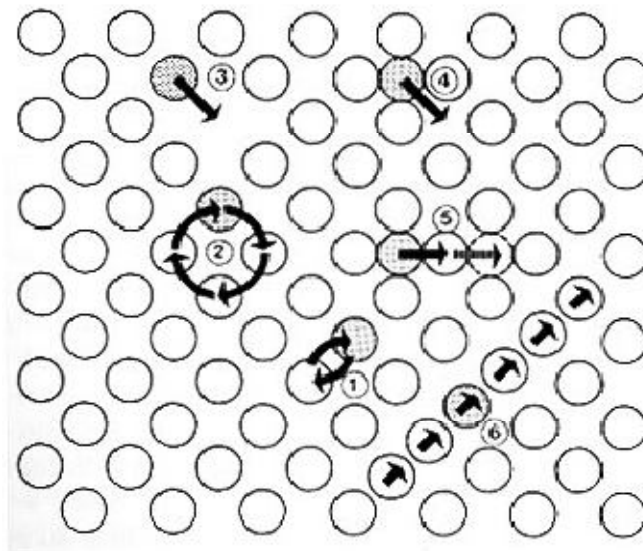
L'état du point selle correspond à un maximum énergétique le long du chemin de diffusion, autrement dit, cet état correspond à un état de transition ou état activé.

L'état final correspond à la position finale de l'atome après sa diffusion.

Le chemin de diffusion désigne le chemin de plus basse énergie entre l'état initial et l'état final du saut [2].

La différence d'énergie entre l'état du point selle et l'état initial fournit la barrière énergétique du chemin de diffusion. Cette grandeur correspond à l'énergie d'activation (l'énergie nécessaire pour initier le processus de diffusion) lorsqu'elle représente la valeur la plus faible parmi l'ensemble des valeurs de barrière énergétiques des différents chemins de diffusion possibles [2].

Le chemin de diffusion peut être réalisé à partir de plusieurs mécanismes. Les principaux mécanismes de diffusion sont représentés dans la figure (II-1) :



*Figure (II-1) : Les principaux mécanismes de diffusion.*

- Mécanisme d'échange direct (1).
- Mécanisme d'échange cyclique (2).
- Mécanisme lacunaire (3).
- Mécanisme interstitiel direct (4).
- Mécanisme interstitiel indirect (5).
- Crowdion (6).

### **II.3.1. Mécanisme d'échange direct (figure (II-1) (1)) :**

Le mécanisme d'échange direct correspond à une permutation des positions du réseau impliquant deux atomes situés à proximité l'un de l'autre.

Ce processus de diffusion n'exige pas la présence des défauts ponctuels dans le cristal [2].

### **II.3.2. Mécanisme d'échange cyclique (figure (II-1) (2)) :**

Il s'agit d'un mouvement coordonné de plusieurs atomes mettant à profit les forces de répulsion : chaque atome semble « pousser » son voisin, suivant une sorte de permutation circulaire [2].

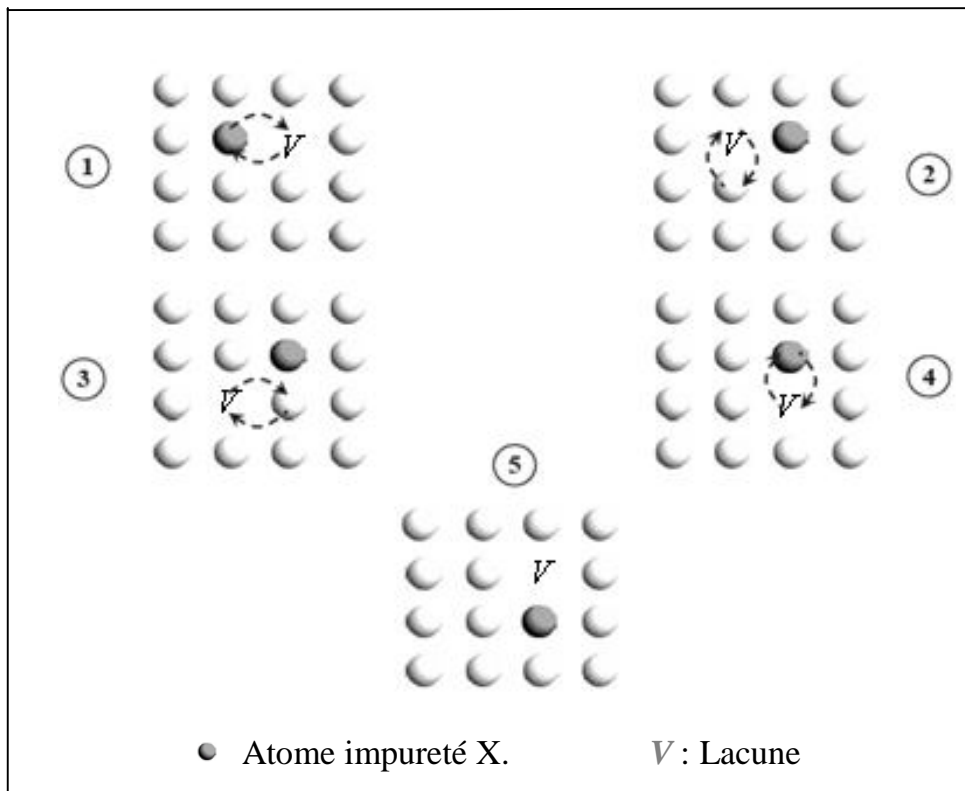
### **II.3.3 Mécanisme lacunaire (figure (II-1) (3)) :**

Ce mécanisme exige la présence des défauts de type lacune. C'est le mécanisme le plus simple et le plus fréquemment rencontré dans les matériaux, si un site n'est pas occupé, un atome proche voisin peut sauter sur ce site, faisant apparaître une lacune au site qu'il vient de quitter [3].

La figure (II-2) représente en détail ce mécanisme. L'atome dopant  $X$  ne peut diffuser que si une lacune  $V$  se présente en position de premier voisin dans le réseau cristallin.

La lacune échange sa place avec l'impureté dopante, et s'éloigne du dopant en échangeant sa position avec un atome voisin. Pour que le dopant diffuse sur une longue distance, il doit soit attendre une autre lacune pour que l'échange se renouvelle, soit resté lié à la lacune  $V$  en formant un complexe dopant-lacune  $XV$  qui diffuse en tant que tel dans le réseau cristallin.

Ce mécanisme permet de plus longues distances de diffusion que celui qui repose sur l'échange atomique. De plus, le flux des atomes dopants qui en résulte a le même sens que celui des lacunes [4].



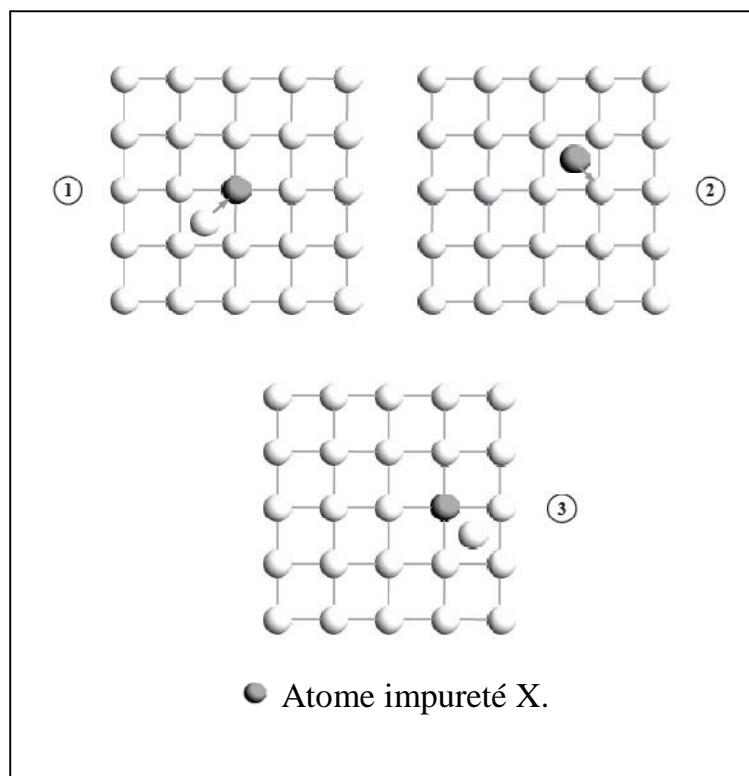
**Figure (II-2) : Mécanisme lacunaire.**



### II.3.4. Mécanisme interstitiel direct (Figure (II-3)) :

Un autre mécanisme qui est assisté par les interstitiels, c'est le mécanisme interstitiel direct. Dans ce mécanisme, l'atome dopant  $X$  et l'interstitiel  $I$  forment une paire dopant-interstitiel  $XI$ . Cette paire a la faculté de migrer sur de longues distances avant de se dissocier. Ce processus correspond à des sauts successifs d'un atome à partir d'une position interstitielle jusqu'à une autre position interstitielle vacante. Le processus de diffusion se produisant selon ce mécanisme requiert une déformation considérable du réseau cristallin au moment où l'atome effectue le saut [5].

Autrement dit, ce mécanisme repose sur l'éjection de l'atome dopant hors de la maille cristalline par un interstitiel (Figure (II-3) (1)). L'impureté dopante devient ainsi interstitielle migrante (Figure (II-3) (2)). En effet, elle va diffuser pour à son tour repasser en site substitutionnel en éjectant elle aussi un atome de son site substitutionnel (Figure (II-3) (3)) [4].

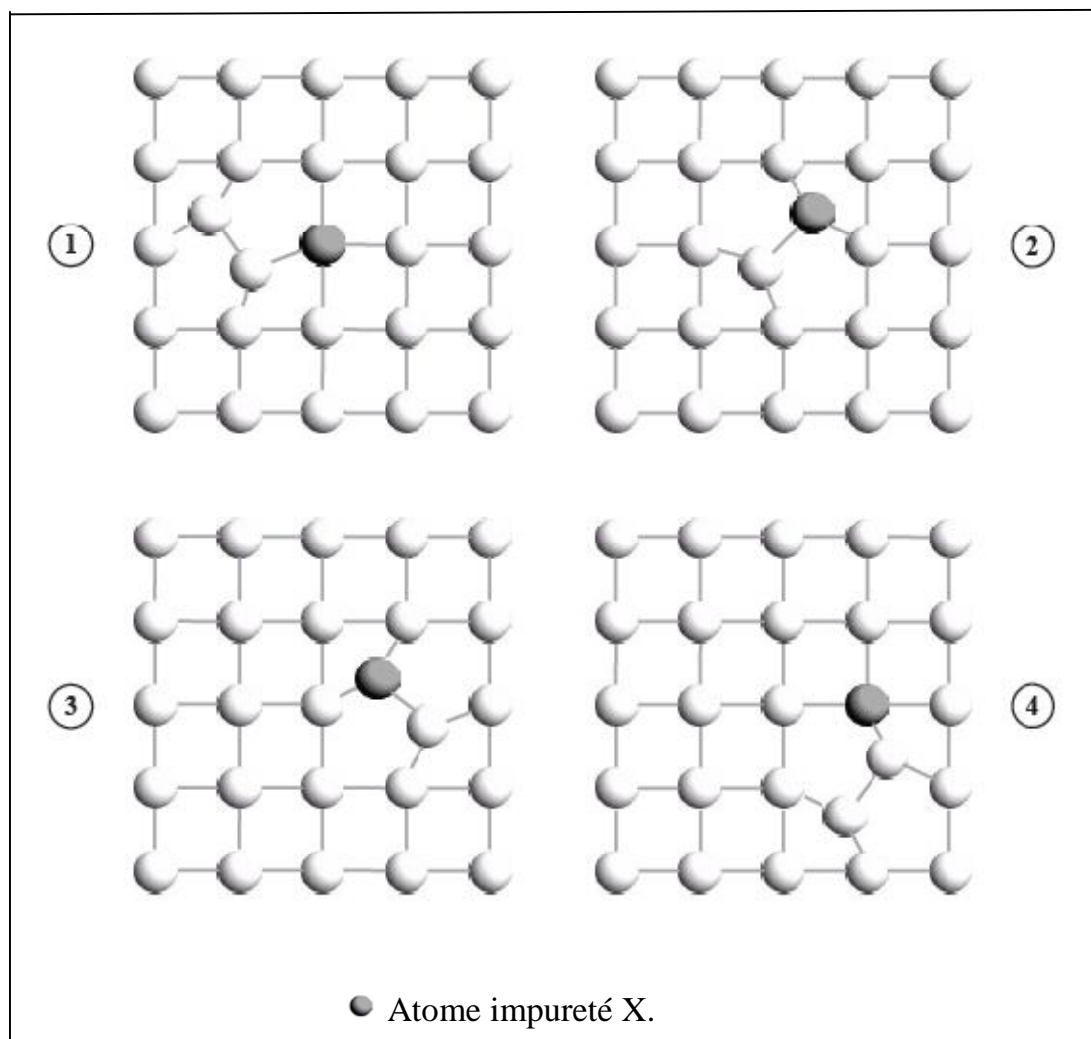


**Figure (II- 3) : Mécanisme interstitiel direct.**

**II.3.5. Mécanisme interstitiel indirect (Figure (II-4)) :**

Lorsque les diamètres des atomes interstitiels sont comparables à ceux des atomes constituant le réseau ou un des sous-réseaux, la diffusion se produit généralement selon une seconde catégorie de mécanisme interstitiel, appelée mécanisme interstitiel indirect.

Pour ce mécanisme, la diffusion correspond au déplacement d'un atome du réseau vers une position interstitiel, initié par son voisin interstitiel (Figure (II-4) (1)). Après plusieurs sauts (Figure (II-4) (2), (3)), l'atome en déplacement finit par occuper le site du réseau (Figure (II-4) (4)) [5].



**Figure (II-4) : Mécanisme interstitiel indirect.**

### II.3.6. Crowdion (Figure (II-1) (6)) :

Une autre possibilité de mouvement des atomes dans les réseaux cristallins des solides est due au mécanisme Crowdion. Ce processus est lié à la présence de défauts interstitiels spécifiques dans les cristaux. A l'inverse des défauts interstitiels typiques, la configuration Crowding correspond à la présence d'un atome supplémentaire situé dans le plan du réseau, mais ne correspondant pas à une position interstitielle.

La présence de cet atome supplémentaire engendre le déplacement de l'ensemble des atomes disposés sur une même rangée d'atomes situés à une distance d'environ dix constantes de réseau de l'atome additionnel.

Ce phénomène conduit à la formation d'un système de plusieurs atomes situés dans des positions de non-équilibre qui peuvent se déplacer dans le réseau cristallin dans les deux directions le long de la rangée atomique.

Dans les semi-conducteurs les mécanismes qui peuvent exister sont : le mécanisme interstitiel direct, interstitiel indirect et le mécanisme lacunaire.

Les processus de la diffusion dans les semi-conducteurs jouent un rôle important pour la fabrication des dispositifs électroniques.

Ces derniers sont exploités dans les semi-conducteurs dopés par des atomes dopants de type n et de type p, pour produire des jonctions PN pour le fonctionnement des dispositifs.

Aussi, l'étude de la diffusion permet d'étudier les boîtes quantiques, c.-à-d. qu'on doit suivre le chemin de diffusion de l'atome, et déterminer l'énergie nécessaire pour qu'il puisse arriver à la surface et former une boîte quantique.

Lors de cette étude nous nous intéressons à la diffusion dans le volume.

### Références

- [1] *Propriétés et comportements des matériaux*, Alain CORNET et Françoise HLAWKA 2003.
- [2] Christine FRAYERET, *Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes*. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, 2004.
- [3] *Diffusion in Semiconductors and Non-Metallic Solids*, C.E. Allen, D.L. Beke, H. Bracht, C.M. Bruff, M.B. Dutt, G. Erdélyi, P. Gas, F.M. d'Heurle, G.E. Murch, E.G. Seebauer, B.L. Sharma, N.A. Stolwijk, Springer-Verlag, volume 33A, 2006.
- [4] Y. Lamrani, contribution à l'étude expérimentale et à la simulation de la diffusion anormale du bore dans le silicium Thèse de Doctorat, Université Paul SABATIER - Toulouse III, France (2005)
- [5] *Diffusion in Solids*, Helmut Mehrer, Springer, 2007.

## *La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)*

*“Comme nous n’avons rien de plus précieux que le temps, il n’y a pas plus  
grande générosité que de le perdre sans en tenir compte”.*

*Marcel Jouhandeau*

**III.1. Introduction :**

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) repose sur un certain nombre de résultats formels, essentiellement les théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK) [1] et Kohn et Sham (KS) [2]. Le théorème HK constitue l'acte fondateur de la DFT, mais c'est le théorème KS qui en fonde l'utilité pratique en montrant l'existence d'un potentiel  $V_{\text{eff}}[n]$  local et un électron, donc simple à utiliser, permettant de déterminer directement la densité exacte d'un système à  $N$  électrons sans passer par la fonction d'onde (fonction de l'espace de dimension  $3N$ ) ; mais seulement par la densité ou par des orbitales (fonctions de l'espace  $3D$ ) ; on peut ensuite déduire l'énergie exacte de cette densité grâce à une fonctionnelle improvisée (*ad hoc*). La démonstration initiale de ces deux résultats est très abstraite et délicate à exposer.

**III. 2. Equation de Schrödinger des états stationnaires :**

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires :

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

Les théoriciens sont parvenus à résoudre cette équation de base pour des systèmes simples, et d'étudier quelques unes de leurs propriétés. On pensait alors que la connaissance de toutes les propriétés des matériaux s'avérait déjà être une tâche acquise, mais malheureusement, les électrons et les noyaux constituent un système à plusieurs corps, dit à  $N$ -corps, fortement interagissant, ce qui rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, pour ne pas dire quasi-impossible comme l'a déclaré Dirac en 1929 [3].

Comme l'objectif principal est de résoudre l'Hamiltonien du système à  $N_a$  atomes et  $N_e$  électrons, ce problème ne peut être résolu que moyennant certaines approximations.

La première procédure à effectuer, est de séparer les mouvements des noyaux de ceux des électrons, c'est la procédure de l'approximation adiabatique [4], [5].

### III.3. L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer :

Par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons, le principe de cette approximation consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. Du point de vue mathématique [2], [6], en considérant l'hamiltonien non relativiste des  $N_a$  atomes et  $N_e$  électrons, on a en unités atomiques :

$$H_T = \sum_{\alpha} \frac{m}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} - \sum_j \frac{1}{2} \Delta_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^* \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^* \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} - \sum_{\alpha,j}^* \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_j|} \quad (\text{I.2})$$

Où les indices  $i, j$  et  $\alpha, \beta$  se rapportent respectivement aux électrons et aux noyaux,  $m$  la masse de l'électron,  $M_{\alpha}$  celle du noyau  $\alpha$  et  $Z$  la charge nucléaire.

Dans l'équation (I.2), \* signifie que  $i \neq j$ .

$$H_T = \sum_{\alpha} \frac{m}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} + H_e \quad (\text{I.3})$$

Dans le cadre de l'approximation adiabatique, la fonction d'onde totale du système,  $\Psi(r_j, R_{\alpha}) = \varphi_e(r_j, R_{\alpha}) \phi_N(R_{\alpha})$ , est solution de l'équation aux valeurs propres suivantes :

$$(H_e + H_n) \cdot \varphi_e \cdot \phi_N = E \varphi_e \cdot \phi_N \quad (\text{I.4})$$

Pour déterminer les états électroniques à un instant donné, nous considérons que dans l'expression de l'Hamiltonien électronique, les positions  $R_{\alpha}$ , bien que dépendantes du temps, sont des paramètres fixes. Les états électroniques sont alors solutions de l'équation aux valeurs propre suivante :

$$H_e \cdot \varphi_e(r_j, R_{\alpha}) = E_{\alpha}(R_{\alpha}) \cdot \varphi_e(r_j, R_{\alpha}) \quad (\text{I.5})$$

En combinant (I.4) et (I.5), on obtient :

$$H_N \cdot \varphi_e(r_j, R_{\alpha}) \cdot \phi_N(R_{\alpha}) = (E - E_{\alpha}(R_{\alpha})) \varphi_e(r_j, R_{\alpha}) \phi_N(R_{\alpha}) \quad (\text{I.6})$$

En tenant compte de la définition (I.3) de l'Hamiltonien  $H_N$ , en multipliant par  $\phi_e^*$  à gauche et en sommant sur tout l'espace des positions électroniques, il vient :

$$[H_N + W(R_\alpha) + W'(R_\alpha)] \phi_N = (E - E_e(R_\alpha)) \cdot \phi_N \quad (\text{I.7})$$

Où les termes  $W$  et  $W'$  peuvent être considérés comme négligeables et donc l'équation de Schrödinger associée au mouvement des noyaux se résume à :

$$H_N \cdot \phi_N = (E - E_e(R_\alpha)) \cdot \phi_N \quad (\text{I.8})$$

Qui peut se ramener à l'équation d'un oscillateur harmonique, qui permet donc de déterminer l'énergie associée à la vibration des noyaux sur les sites cristallographiques  $R_\alpha$ . Ainsi, l'énergie totale du solide est en pratique donnée par :

$$E_e(R_\alpha) + E_{\text{vibration du réseau}} \quad (\text{I.9})$$

Ainsi, l'énergie  $E_e(R_\alpha)$  apparaît comme l'énergie d'interaction effective entre les noyaux, c'est justement ce terme qui est déterminée par les méthodes *ab-initio*.

#### III. 4. Théorème de Hohenberg et Khon :

Hohenberg et Khon ont introduit deux déclarations principales [1]:

Premièrement, l'énergie totale d'un système à plusieurs électrons, de spins non polarisés, dans un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(r)$  engendré par l'interaction avec les noyaux, est entièrement déterminée par la densité électronique de l'état fondamentale  $\rho(r)$ . Ainsi, si nous connaissons la densité électronique, et comme  $N$  dépend de  $\rho(r)$ , nous pouvons fixer  $H$  et nous pouvons décrire la fonction d'onde et les propriétés moléculaires. Entre autres propriétés, nous pouvons décrire l'énergie qui devient donc une fonctionnelle de la densité  $E[\rho]$ .

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{I.10})$$



Deuxièmement, comme la valeur minimale la densité de l'état fondamentale est celle qui rend l'énergie  $E[\rho_0(r)]$  minimale, donc la densité qui donne cette valeur minimale est la densité exacte de l'état fondamental [7], et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité,

$$E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)] \quad (\text{I.11})$$

Comme l'Hamiltonien  $H$  des  $N$  électrons est écrit comme suit,

$$H = T + V_{ee} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(r) \quad (\text{I.12})$$

Ils ont écrit aussi cette énergie comme la somme d'une fonctionnelle universelle de la densité  $F[\rho(r)]$ , et de l'énergie électrostatique des électrons dans un potentiel externe  $V_{ee}(r)$  :

$$E_0 \leq E[\rho(r)] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (\text{I.13})$$

Et, on a :  $\langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle = F[\rho(r)]$

Alors :

$$E_0[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r \quad (\text{I.14})$$

Où  $F[\rho(r)]$  est une fonctionnelle universelle de la densité électronique qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes (interaction électron-électron) à l'énergie. Le théorème de Hohenberg et Khon, cependant, ne fournit aucune information en ce qui concerne la forme de  $F[\rho(r)]$ .

### III. 5. Théorème de Khon et Sham :

Alors par suite, Khon et Sham [2] ont utilisé les propriétés variationnelles pour obtenir une description de la fonctionnelle et déterminer l'énergie de l'état fondamental.

Ceci nous permet, pour le calcul de  $F[\rho(r)]$ , de passer du problème de minimisation d'une fonction  $3N$  variable, à celui de la minimisation à 3 variables seulement, tel que :

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (\text{I.15})$$

Où  $T[\rho(r)]$  est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interactions et de même et de même densité électronique. Ce terme vient d'une construction artificielle, et n'est qu'une approximation du système réel.  $E_H[\rho(r)]$  sera l'énergie d'interaction électron-électron de Hartree :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r', \quad (\text{I.16})$$

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r', \quad (\text{I.17})$$

Et  $E_{XC}[\rho(r)]$  représente l'énergie d'échange et de corrélation électronique. Elle est due au fait que la fonction d'onde d'un système d'un système à plusieurs électrons, doit être antisymétrique selon l'échange de n'importe quelle paire d'électrons. Cette antisymétrie produit une séparation spatiale entre les électrons de même spin. Ce qui réduit, comme on l'a vu, l'énergie de Coulomb du système électronique.

C'est cette réduction qui est appelée : énergie d'échange, et elle est généralement calculée par l'approximation de Hartree-Fock.

L'énergie de Coulomb peut encore être réduite si les électrons de spin opposés sont aussi séparés spatialement. C'est cette différence qui est appelée : énergie de corrélation (écranage électrostatique de chaque électron par le mouvement corrélé des autres).

L'énergie totale du système est alors définie comme suit :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{ii}[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r) d^3r \quad (\text{I.18})$$

Où  $E_{ii}[\rho(r)]$  provient de l'interaction entre un noyau et son voisin.

L'énergie totale  $E[\rho(r)]$  est stationnaire ainsi que la variation de la densité de charge totale de l'état fondamental  $\rho_0(r)$ , ce qui conduit au principe variationnel :

$$\int \delta\rho(r) \left\{ \frac{\delta T[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} + V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{XC}(\rho) \right\} dr = 0 \quad (\text{I.19})$$

Tel que  $V_{XC}(r)$  représente le potentiel d'échange et de corrélation qui est donné par :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \quad (\text{I.20})$$

Une deuxième condition nécessaire et importante : la variation de la densité de charge doit laisser le nombre de particules conservées :

$$N = \int \rho(r) dr \quad (\text{I.21})$$

Donc :

$$\int \delta\rho(r) dr = 0 \quad (\text{I.22})$$

En insérant la condition de conservation du nombre de particules (I.22) dans l'équation (I.21), nous obtenons le résultat suivant :

$$\int \frac{\delta E(r)}{\delta\rho(r)} = \frac{\delta T[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} + e^2 \int \frac{\rho(r')dr'}{|r-r'|} + \frac{\delta EXC[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} + V_{ext}(r) \quad (\text{I.23})$$

Cette équation correspond à l'équation d'un système représenté par un potentiel effectif  $V_{eff}(r)$ , et sans tenir compte de l'interaction électron-électron, on obtient l'équation d'Euler :

$$\int \frac{\delta E(r)}{\delta\rho(r)} = \frac{\delta T[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} + V_{eff}(r) = \mu \quad (\text{I.24})$$

On identifie  $\mu = \frac{\delta E(r)}{\delta\rho(r)}$  comme étant un multiple de Lagrange, introduit à condition que le nombre de particules soit conservé.

$$V_{eff}(r) = V_H[r, \rho(r)] + V_{XC}[r, \rho(r)] + V_{ext}(r) \quad (\text{I.25})$$

Alors, la détermination de l'état fondamental nécessite la résolution de l'équation:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\Phi_i(r) = \varepsilon_i\Phi_i(r) \quad (\text{I.26})$$

Cette équation (I.26) peut être vue comme une équation de Schrödinger à une seule particule ou le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif de l'équation (I.25).

Pour trouver alors les énergies minimales, les valeurs propres correspondantes doivent être obtenues par la résolution auto-cohérente de l'équation de Kohn-Sham (I.26).

La fonction d'onde d'un tel système peut se mettre sous la forme du produit de  $N$  fonction individuelles.

Ces fonctions individuelles permettent de déterminer la densité électronique en tout point de l'espace :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i(r)|^2 \quad (\text{I.27})$$

Où la sommation se fait sur les plus états propres occupés.

Ainsi, Khon et Sham, ont donc introduit un système fictif de particules : ils ont fait l'hypothèse qu'on peut assimiler un système à plusieurs électrons en interaction, à un système d'électrons sans interactions, se mouvant dans le potentiel créé par tous les autres électrons, tel que les états électroniques occupés génèrent une densité de charge à l'état fondamental égale à celle générée par le système d'électrons en interaction.

Mais en introduisant l'approximation du potentiel effectif, Khon et Sham n'ont fait que contourner la difficulté d'exprimer  $E_{xc}[\rho(r)]$ , car elle reste inconnue, donc on ne peut pas déterminer l'énergie totale du système. C'est pourquoi, dans la pratique, on fait appel à quelques approximations.

### III. 6. Méthode des pseudo-potentiels :

#### III. 6. 1. Introduction :

Le développement de la méthode des ondes planes orthogonalisées donne naissance à la méthode dite des pseudo-potentiels. Le formalisme de cette théorie a été introduit par Philips et Kleiman en 1959 [8], puis par Bassini et Celli en 1966 et fut par la suite développé par des autres chercheurs.

Ce formalisme s'appuie sur un concept qui stipule que les états cristallins des bandes de conduction et de valence doivent être orthogonaux aux états du cœur. Cette idée a constitué le principe de base de l'OPW [12].

Cette théorie a réalisé des succès inattendus tels que beaucoup de problèmes ont été résolus, ainsi elle a permis de prédire les caractéristiques essentielles de la structure quantique des solides bien avant que ces caractéristiques ne soient déterminées expérimentalement.

Le développement de la théorie du pseudo-potentiel a pris un essor considérable par l'introduction de la méthode des pseudo-potentiels empiriques qui donna des résultats très fiables concernant la structure électronique des solides et leurs propriétés optiques, puis a été développée en l'adoptant pour l'étude des surfaces et de l'ionocité.

### **III. 6. 2. Le principe du pseudo-potentiel :**

Cette méthode de calcul considère seulement les électrons de valences. Les électrons de cœur sont supposés être bloqués dans une configuration atomique et les électrons de valence circulent sous un faible potentiel.

Autrement dit, le pseudo-potentiel permet d'une part de limiter le nombre d'électrons de chaque type d'atome qui seront pris en compte explicitement pour construire le gaz des particules fictives et d'autre part de réduire la taille des bases d'ondes planes nécessaires à la représentation de ces états fictifs.

### **III. 6. 3. Théorème d'annulation :**

Le théorème d'annulation [9] de Philips Kleiman dérive de la méthode OPW. Ce dernier décrit la fonction d'onde  $\psi$  (prise comme une combinaison d'une onde plane et d'une fonction du cœur) orthogonale aux états du cœur qui peuvent être groupés pour former un potentiel orthogonal.

Ce potentiel est répulsif car sa fonction est de garder les électrons de valence en dehors du cœur qui est l'objet de l'orthogonalisation.

Si le potentiel répulsif est additionné au potentiel attractif du cœur, ils s'annulent en donnant le pseudo-potentiel (très faible). Ce dernier peut être utilisé pour traiter le modèle de l'électron presque libre, ou autres techniques pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Si on néglige l'effet du cœur, on aboutit à la méthode du pseudo-potentiel local. Et si l'on tient compte de cet effet on aura la méthode du pseudo-potentiel non local. L'explication mathématique de la précédente description est présentée comme suit :

On commence par exprimer la fonction d'onde réelle  $\psi$  comme étant la somme d'une fonction d'onde lisse  $\Phi$  (pseudo-fonction qui peut être développée en ondes planes) et d'une somme sur tous les états occupés du cœur  $\Phi_t$ .

$$\Psi = \Phi + \sum_t b_t \Phi_t \quad (\text{I.28})$$

Si la fonction d'onde est forcement orthogonale aux états du cœur tel que dans l'OPW alors :

$$\langle \Phi_t | \Psi \rangle = 0 \quad \text{d'où} \quad b_t = \langle \Phi_t | \Phi \rangle$$

Ce qui donne la fonction d'onde sous la forme :

$$\Psi = \Phi - \sum_t b_t \Phi_t \langle \Phi_t | \Phi \rangle \Phi_t \quad (\text{I.29})$$

Les fonctions d'onde doivent satisfaire à l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

Avec :  $H = p^2/2m + V_c$  ( $V_c$  est le potentiel attractif du cœur).

Remplaçant l'équation (I.29) dans l'équation de Schrödinger, on obtient l'expression suivante :

$$H\Phi - \sum \langle \Phi_t | \Phi \rangle H \Phi_t = E \Phi - \sum_t \langle \Phi_t | \Phi \rangle E \Phi_t \quad (\text{I.30})$$

Sachant que la fonction du cœur  $\Phi_t$  est une fonction propre de l'hamiltonien  $H$  correspondant à la valeur propre  $E_t$  c'est-à-dire :

$$H \Phi_t = E_t \Phi_t$$

D'où l'équation (I.30) devient :

$$H\Phi - \sum_t \langle \Phi_t | \Phi \rangle E \Phi_t = E\Phi - E \sum_t \langle \Phi_t | \Phi \rangle \Phi_t \quad (\text{I.31})$$

Si on arrange l'équation (I.31) on obtient :

$$H\Phi - \sum_t (E - E_t) \Phi_t \langle \Phi_t | \Phi \rangle = E\Phi \quad (\text{I.32})$$

L'équation (I.32) peut s'écrire sous la forme :

$$(H + V_R) \Phi = E\Phi \quad (\text{I.33})$$

Avec :

$$V_R \Phi = \sum_t (E - E_t) \Phi_t \langle \Phi_t | \Phi \rangle \quad (\text{I.34})$$

L'opérateur  $V_R$  est un non hermétique qui agit comme un potentiel répulsif de faible portée.

L'équation (I.33) est la nouvelle équation pour la pseudo-fonction  $\Phi$ . Cependant, il est important de noter que la valeur propre  $E$  n'est pas une pseudo-énergie mais l'énergie réelle correspondante à la fonction d'onde réelle  $\psi$ .

Si  $H$  est séparé en une énergie cinétique et un potentiel attractif du cœur  $V_C$ , l'équation (I.33) devient :

$$\left[ \frac{P^2}{2m} + V_C + V_R \right] \Phi = \left[ \frac{P^2}{2m} + V \right] \Phi = E \Phi \quad (\text{I.35})$$

D'où  $V$  est le pseudo-potentiel qui est la somme d'un potentiel attractif de longue portée  $V_C$  et d'un potentiel répulsif de faible portée  $V_R$ .

$V$  devient faible dans les régions éloignées du cœur, et faiblement répulsif ou attractif près du cœur.

L'annulation est presque complète et le potentiel est relativement faible comparativement un potentiel de coulomb. L'effet de l'annulation a été démontré en détail par Cohen et Heine [9], et souvent référencé comme étant le théorème d'annulation de Philips et Kleiman.

Le pseudo-potential doit être suffisamment petit pour justifier le calcul des niveaux de valence par le modèle **NFEM** (Théorème de l'électron quasi libre).

Le pseudo-potential est une base pour expliquer les critères d'application du modèle NFEM, et de Sommerfeld [10]. Il nous reste maintenant à déterminer ces pseudo-potentials.

### **III. 6. 4. Détermination des pseudo-potentials :**

Le pseudo-potential cristallin peut être fondé à partir des pseudo-potentials atomiques [9,11] et de facteurs de structure qui placent les pseudo-potentials dans leurs positions appropriées dans le cristal. Les facteurs de structure peuvent être obtenus à partir de l'analyse aux rayons X du cristal.

Il existe plusieurs méthodes pour construire des pseudo-potentials :

- 1- Le choix des paramètres se fait en imposant aux pseudo-potentials de reproduire quelques grandeurs mesurées du solide. Ce potentiel peut être utilisé pour calculer d'autres propriétés et analyser des données expérimentales. Cette approche est appelée la méthode du pseudo-potential empirique.
- 2- Le calcul des pseudo-potentials se fait directement à partir d'information sur la structure atomique. La partie du potentiel dû au réarrangement des électrons (puisque les atomes se condensent dans le solide) peut être calculée en utilisant les fonctions d'onde. Lorsque le problème est résolu de façon auto-cohérente, cette méthode est appelée « méthode du pseudo-potential auto-cohérent ».

Il est plus judicieux d'utiliser la transformée de Fourier du pseudo-potential, le pseudo-potential dans l'espace réciproque.

A cause de la périodicité du réseau, seule la connaissance du potentiel atomique pour des vecteurs d'onde spécifiques du réseau réciproque  $G$  est nécessaire.

La série de Fourier correspondante peut être tronquée à partir de certaines valeurs des vecteurs d'onde pour deux raisons :



- a- Le pseudo-potentiel est faible.
- b- Sa valeur près du cœur n'est pas prise en considération. Par exemple, seules les trois premiers coefficients ou facteurs de forme  $V(G)$  sont nécessaires pour obtenir les niveaux énergétiques du cristal. Ainsi le problème se réduit à rechercher les  $V(G)$  pour les atomes ioniques du cristal.

**Références**

- [1] P. Hohenberg and W. Khon, *Phys. Rev.* B136, 864 (1964)
- [2] W. Khon and L.J. Sham, *Phys. Rev.* A140, 1133 (1965)
- [3] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc (London)* 123, 714 (1929).
- [4] J. L. Farvaque, *Cours de Théorie Electronique des solides*, 1<sup>ère</sup> partie, USTL, déc. 1996.
- [5] J. Hafner, *Acta Mater.* 48, 71-92 (2000).
- [6] L. Landau, et E. Lifchitz, *Mécanique Quantique*, Edition Mir, (1967).
- [7] W. Khon, *Review of Modern Physics*, vol. 71, N°5, the Nobel foundation 1253 (1998)
- [8] J.C. Philips, K.J. Kleinman, *Phys. Rev.*, 116, 287 (1959)
- [9] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, *in Electron structure and optical properties of Semiconductors* (Springer series in solid state, N.Y 1998)
- [10] Sommerfeld, *Z. Phys.* 47, 1 (1928)
- [11] A. Davidov, *Théorie du solide* (1980)
- [12] G. Herring, *phys. Rev.*, 57, 1169 (1940).

## ***Résultats et interprétation***

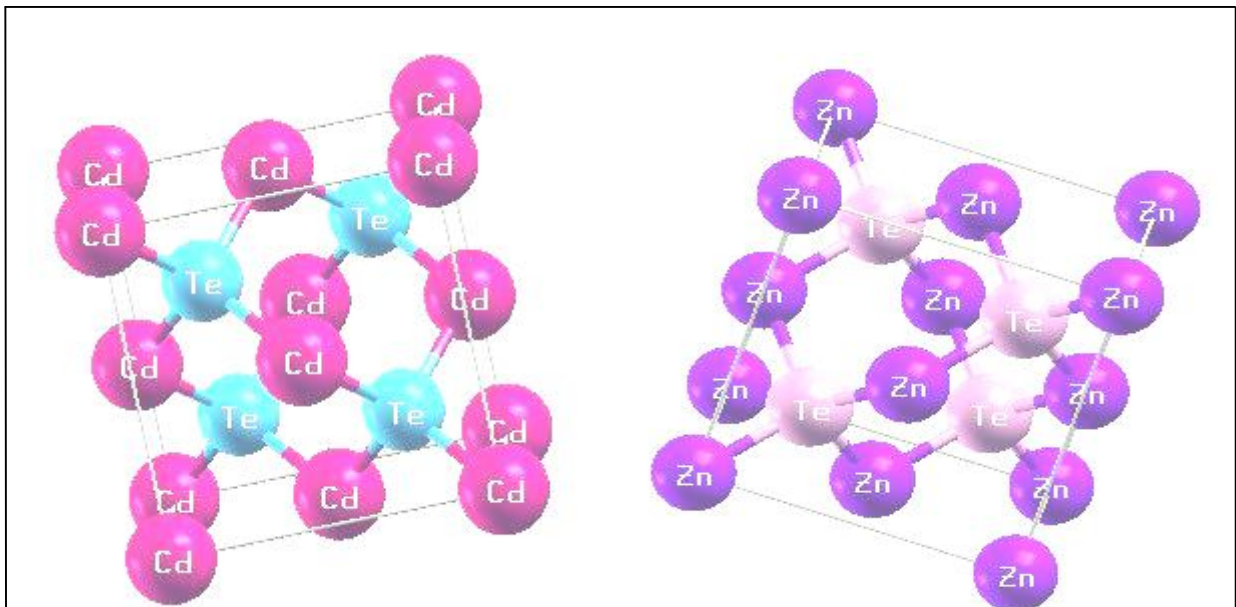
*« Tout se dégage, oui, sans doute las de t'attendre  
C'est lui qui vient à toi ; il est là : l'horizon ».*

*Dominique Ané*

#### IV.1. Détail de calcul :

La procédure de calcul sélectionnée au cours de ce travail repose sur l'utilisation du code VASP (**V**ienne **A**b-initio **S**imulation **P**ackage), basé sur la méthode des pseudo-potentiels. Cette méthode repose sur l'hypothèse que les propriétés physiques et chimiques d'un système sont essentiellement gouvernées par les électrons de valence, tandis que les cœurs ioniques peuvent être considérés comme étant gelés dans leurs configurations atomiques. La méthode des pseudo-potentiels consiste ainsi à ne traiter explicitement que les électrons de valence, qui se déplacent alors dans un potentiel externe effectif, produit par ces cœurs ioniques inertes, appelé pseudo-potential. Ce pseudo-potential tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potential sur les électrons de valence sans inclure explicitement dans le calcul les électrons de cœur [1]. Le code VASP permet aussi de faire la relaxation.

Le CdTe et le ZnTe cristallisent dans la structure cubique, précisément la structure Zinc blende, aussi appelée sphalérite. La maille de cette structure se compose du deux réseaux cubiques faces centrées, décalés d'un quart de la diagonale du cube.



*Figure (IV-1) : La structure cristalline du CdTe et ZnTe.*

Nous avons traité seulement les états Cd ( $4d^{10}5s^2$ ), Zn ( $3d^{10}4s^2$ ), Te ( $4d^{10}5s^25p^4$ ), et Mn ( $3d^54s^2$ ) comme étant des états de valence.

Pour déterminer le nombre des points spéciaux, nous avons tracé les courbes de l'énergie totale en fonction des points K, alors l'énergie minimale correspond aux  $9 \times 9 \times 9$  et  $11 \times 11 \times 11$  points k spéciaux de la zone de Brillouin pour le CdTe et le ZnTe respectivement. La figure (IV-2) représente l'énergie totale en fonction du nombre des points spéciaux (kpoints).

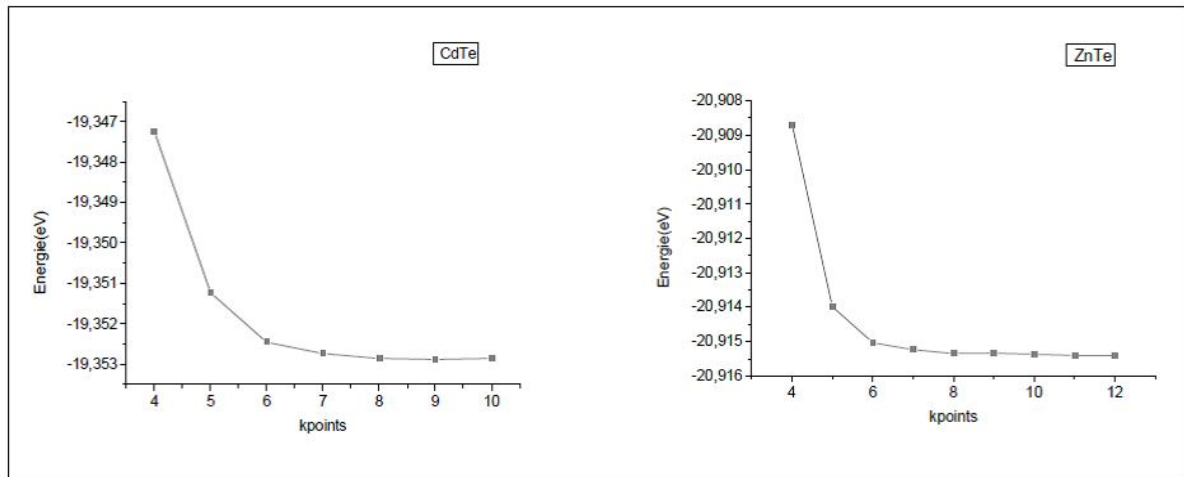


Figure (IV- 2) :  $E = f(kpoints)$

#### IV.1.1. Propriétés structurales :

Dans nos calculs, l'optimisation structurale du CdTe et ZnTe s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction du volume  $V$ , donc on varie le volume afin d'obtenir une courbe  $E = f(v)$ .

Pour déterminer les paramètres de réseau à l'équilibre et les valeurs du module de compression, on doit ajuster la courbe énergie totale en fonction de volume par l'équation de Murnaghan [2], donnée par :

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

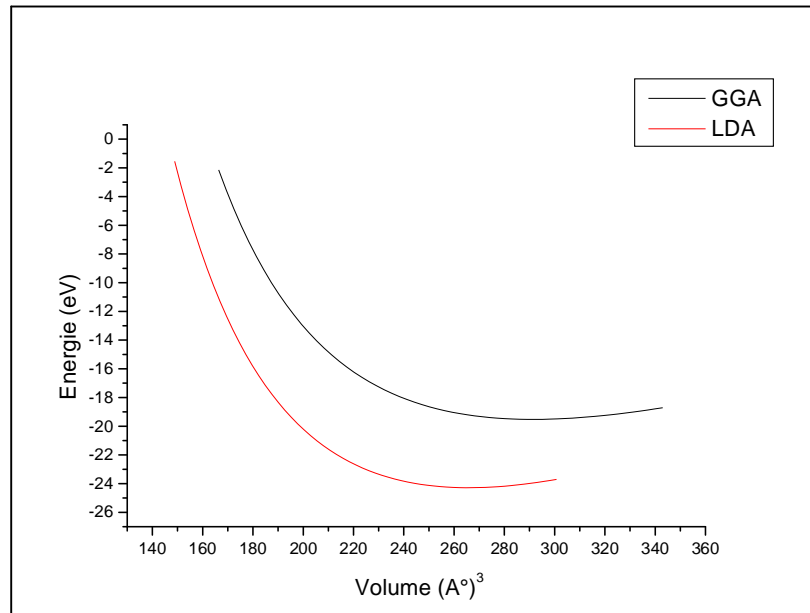
Où  $E(V)$  représente l'énergie de l'état fondamental avec un volume de cellule  $V$ ,  $V_0$  est le volume de la cellule unité à une pression nulle.

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E_{tot}(a^3)$ , et le module de compressibilité  $B$  est déterminé par :

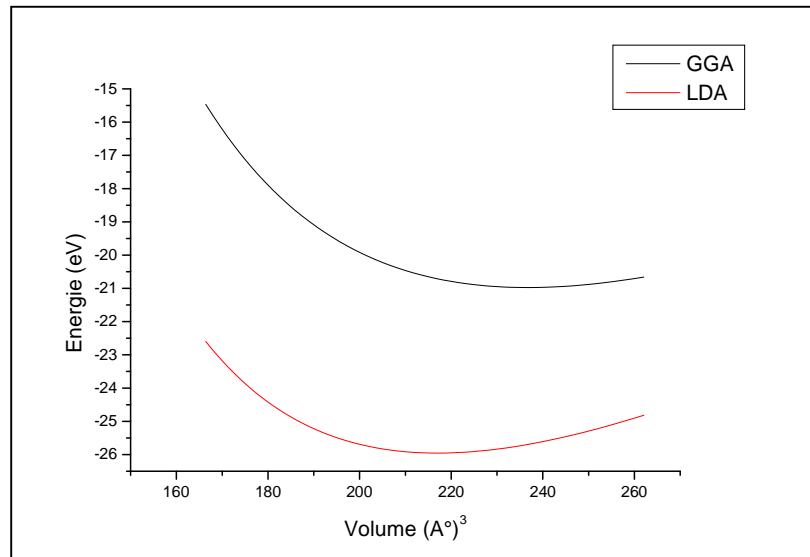
$$B = V \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \quad (\text{IV-2})$$

L'optimisation structurale dans la phase Zinc Blende du CdTe et ZnTe a été effectuée en calculant l'énergie totale en fonction de volume  $V$ . Les courbes de l'énergie totale pour les deux matériaux, sont montrées dans les figures (IV-3, IV-4). Le calcul a été réalisé pour les deux approximations du potentiel d'échange et de corrélation, la LDA et la GGA.

L'énergie de l'état fondamental et le paramètre du réseau d'équilibre sont obtenus par la minimisation de l'énergie totale en respectant le volume. Et ceci en faisant un fittage sur l'énergie totale par rapport aux valeurs du volume à l'aide de l'équation de Murnaghan (IV-1).



**Figure (IV- 3) :**  $E = f(V)$  calculée par la GGA et par la LDA, pour le CdTe



**Figure (IV- 4) :**  $E = f(V)$  calculée par la GGA et par la LDA, pour le ZnTe

Les valeurs du paramètre du réseau d'équilibre pour les deux matériaux, obtenus par la LDA et la GGA, ainsi que les valeurs du module de compressibilité sont représentées dans le tableau (IV-1) et comparées à des valeurs expérimentales.

**Tableau IV-1 :** Les paramètres de maille  $a$  du CdTe et ZnTe.

	Paramètre de maille $a(\text{Å})$			Module de compressibilité $B(\text{Gpa})$		
	GGA	LDA	EXP	GGA	LDA	EXP
CdTe	6.6295	6.4372	6.4810 <sup>[3]</sup>	23.21	30.604	47 <sup>[4]</sup>
ZnTe	6.1870	6.0092	6.1037 <sup>[3]</sup>	27.24	34	50.5 <sup>[5]</sup>

On remarque, pour les deux matériaux que la GGA surestime le paramètre de réseau d'environ 2.29% et 1.36% pour le CdTe et le ZnTe respectivement.

Par contre, en utilisant la LDA, les constantes de réseau sont sous estimées d'environ 0.67% et 1.54% pour le CdTe et le ZnTe respectivement.

On observant le module de compressibilité, on remarque que les valeurs de ce dernier sont sous estimées par les deux approximations, la LDA et la GGA.

Donc d'après ces résultats, on a constaté que les valeurs obtenues par la LDA sont plus proches des valeurs expérimentales que celles qui sont obtenues par la GGA. Ainsi, on optera pour la LDA dans la suite de ce travail.

### IV.2. Détermination du site préférentiel du Mn dans le CdTe et le ZnTe :

Afin de déterminer le site préférentiel de Mn, nous avons calculé l'énergie de formation de Mn dans le CdTe et le ZnTe pour les trois sites possibles, c à d, dans le cas où le Mn se substitue au cation (Cd ou Zn), ainsi que dans le cas où il se substitue à l'anion (Te) et dans le cas où il va occuper un site interstitiel dans le réseau cristallin.

L'énergie de formation de Mn dans le CdTe et le ZnTe est donnée par [6] :

$$E_f^{Mn} = E_{X+Mn} - E_X - E_{Mn} \quad (IV-3)$$

Tel que : X = CdTe ou ZnTe

$E_X$  : l'énergie totale de la cellule complète.

$E_{X+Mn}$  : est l'énergie totale de la cellule avec Mn.

$E_{Mn}$  : est l'énergie totale de Mn.

Le tableau ci-dessous représente les valeurs de l'énergie formation de Mn dans les deux matériaux le CdTe et le ZnTe.

**Tableau (IV-2) :** Les valeurs des énergies de formation de Mn dans le CdTe et le ZnTe.

Matériaux	Energie de formation de Mn $E_f(Mn)$ (eV)		
	Mn <sub>cation</sub>	Mn <sub>anion</sub>	Mn <sub>interstitiel</sub>
CdTe	19.4	33.17	29.9
ZnTe	19.3	23.78	29.91

Les deux figures [(IV-5) et (IV-6)] représentent l'énergie totale en fonction des positions de Mn dans les deux matériaux le CdTe et le ZnTe.

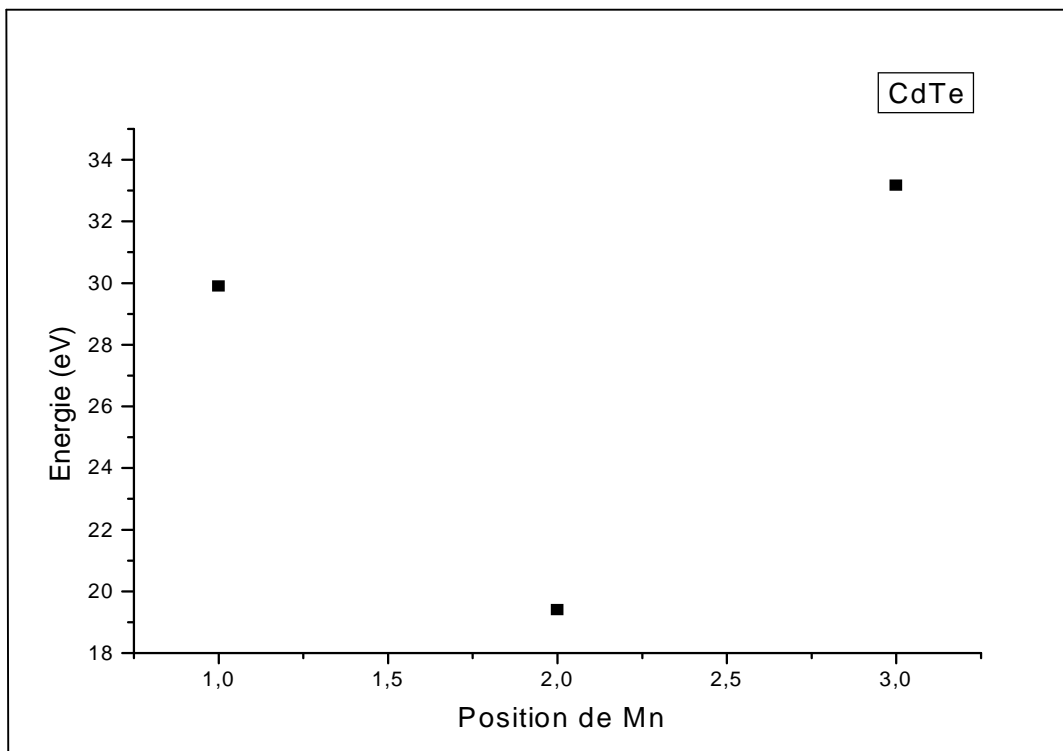
Tel que, 1 : représente la position de Mn en site interstitiel.

2 : représente la position de Mn en substitution de Cd ou de Zn.

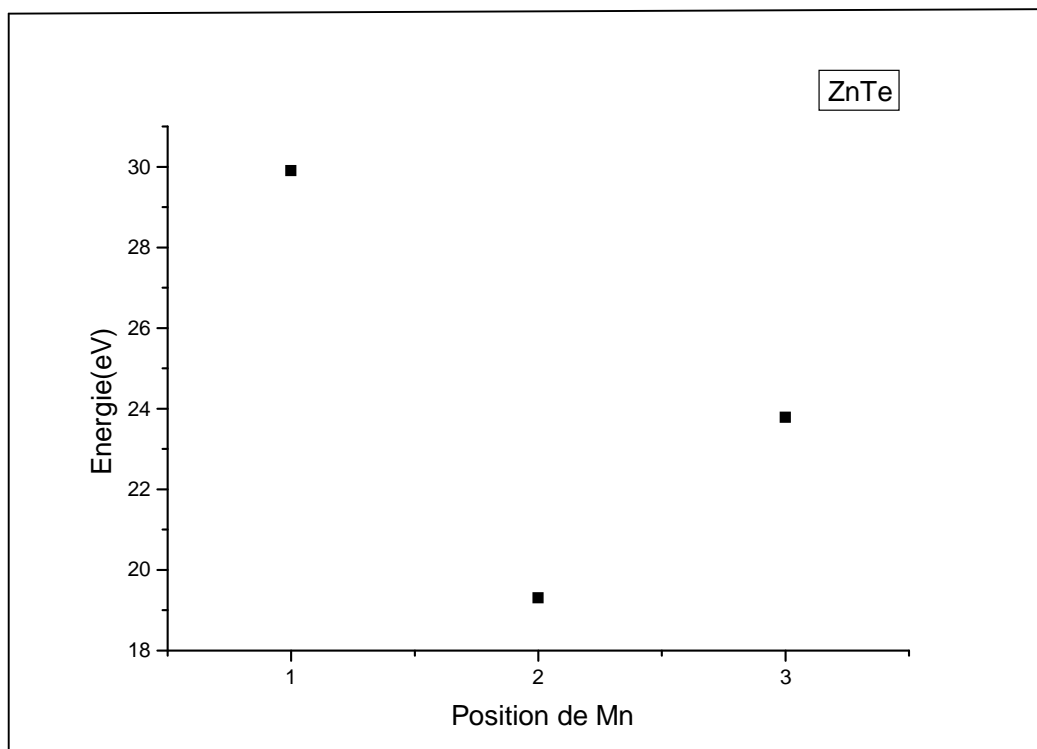
3 : représente la position de Mn en substitution de Te.

On remarque que l'énergie de formation la plus basse c.-à-d. la structure plus stable correspond au cas où le Mn est en substitution du cation.





*Figure (IV-5) : L'énergie de formation en fonction de positions du Mn*



*Figure (IV-6) : L'énergie de formation en fonction de positions du Mn*

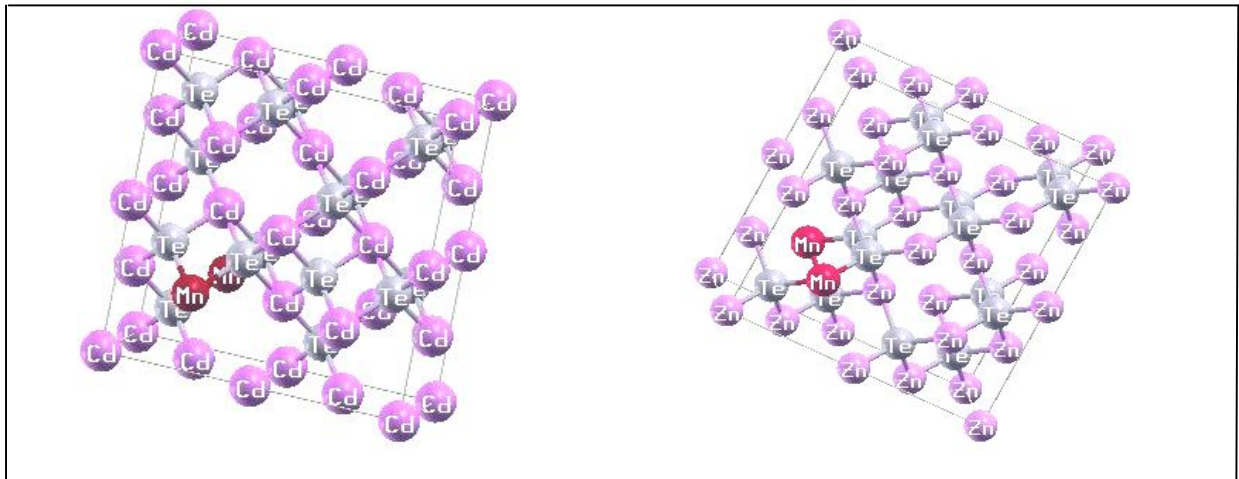
Donc, en dopant le CdTe et le ZnTe avec Mn, le Manganèse va se substituer au cation. Le Cd pour le CdTe et le Zn pour le ZnTe.

#### IV. 3. Etude du chemin de diffusion de Mn dans le CdTe et le ZnTe :

Le chemin de diffusion de Mn dans le CdTe et le ZnTe, est caractérisé par un état initial, un état des points selle et état final.

La relaxation est nécessaire dans le cas où des défauts ponctuels sont présents dans un réseau cristallin. Cet effet a pour conséquence d'abaisser l'énergie du système.

Nous avons utilisé une super cellule de  $2 \times 2 \times 1$ , constituée de 32 atomes. La figure (IV-7) représente deux supers cellules du CdTe et ZnTe.



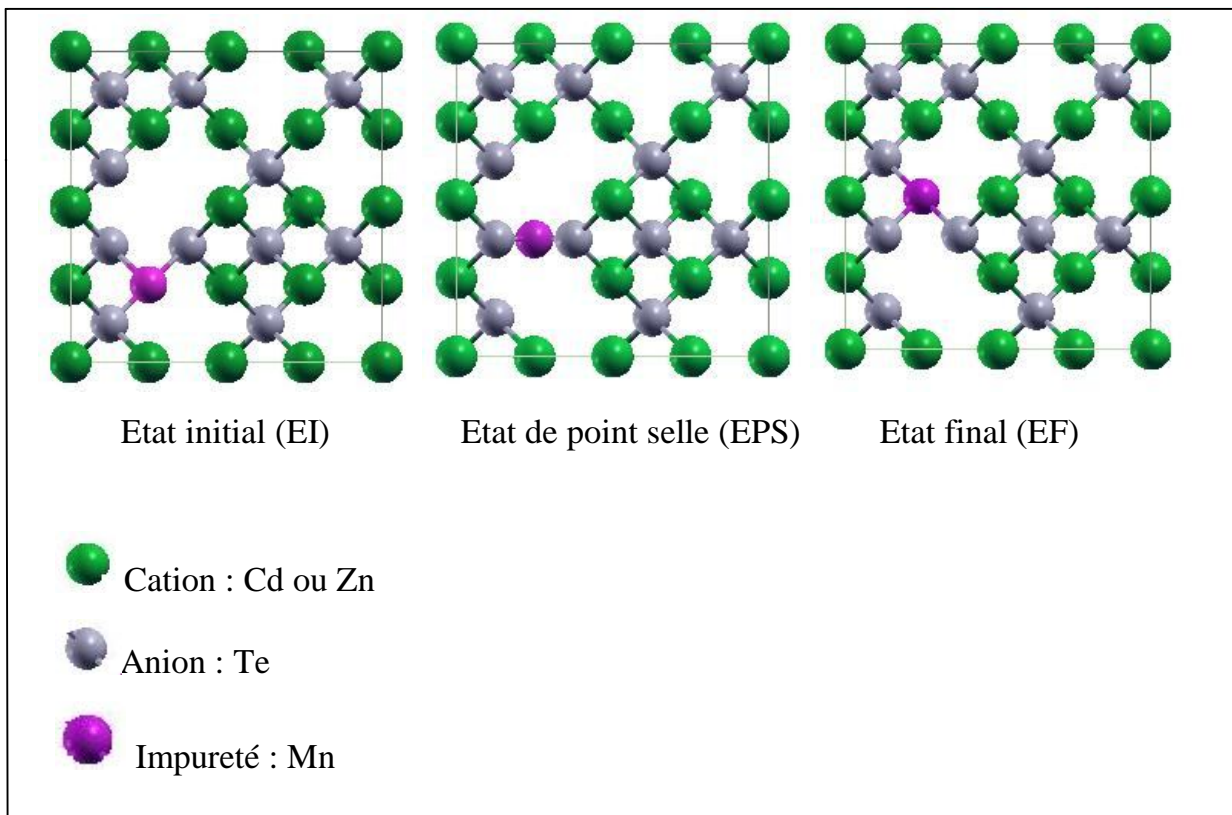
*Figure (IV- 7) : Super cellule du CdTe et ZnTe*

Pour déterminer le chemin de diffusion, on doit calculer la différence d'énergie entre les deux états caractérisant le processus de diffusion du Mn dans le CdTe et le ZnTe, l'état de point selle (EPS) correspondant à la position de Mn associée au maximum énergétique le long du chemin de diffusion et l'état initial (EI), correspondant au système avant diffusion.

Parmi tous les chemins de diffusion possibles, l'énergie d'activation est celle qui correspond à la différence d'énergie la plus faible.

Afin de déterminer le chemin préférentiel de diffusion de Mn dans le CdTe et le ZnTe, nous avons supposé l'existence d'une seule lacune dans le réseau cristallin. Soit une lacune d'un cation (Cd ou Zn), soit une lacune d'un anion (Te).

Pour le premier cas, l'état initial correspond à l'existence d'une lacune d'un cation, l'atome de Mn se situe dans la position (0.25, 0.25, 0) et la lacune se situe dans la position (0.25, 0.5, 0.5). L'atome de Mn va se déplacer à partir de sa position initiale vers la position de la lacune, selon la direction [001], c'est l'état final. Par symétrie, dans le réseau cristallin, la position de Mn dans l'état initial est équivalente à celle dans l'état final, alors, on trouve la même valeur d'énergie dans les deux états. La figure (IV-8) représente les différents états du premier chemin possible (chemin I). Le long de ce chemin, l'atome de Mn va atteindre un maximum d'énergie, cette énergie correspond à l'état de point selle. Dans cet état l'atome de Mn se situe à mi-parcours entre les deux extrémités du chemin, la figure (IV-9) représente l'énergie en fonction des positions de Mn pendant sa diffusion dans le CdTe et le ZnTe.



*Figure (IV-8) : Les différents états du chemin I*

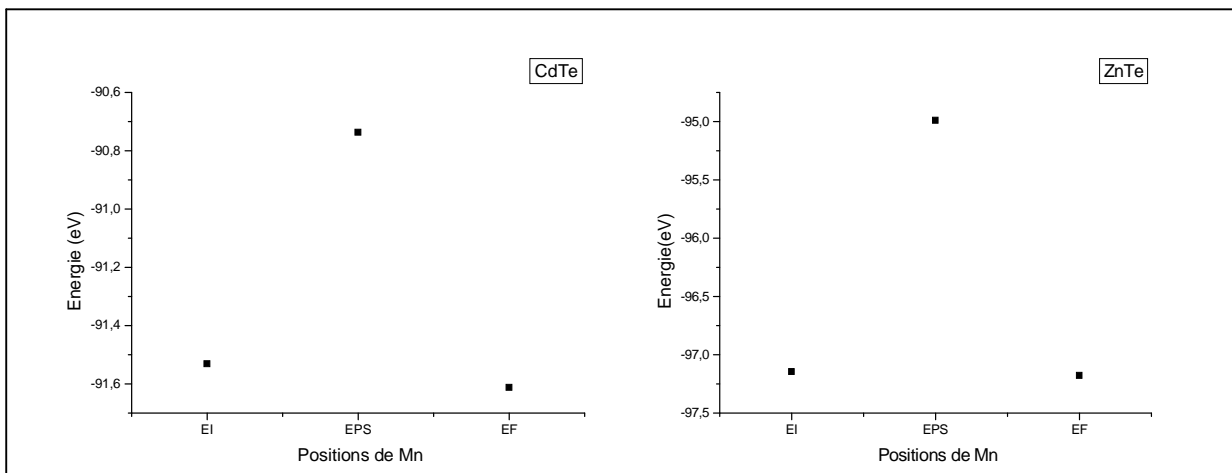


Figure (IV-9) : L'énergie en fonction des positions de Mn

Les valeurs des barrières énergétiques ( $\Delta E$ ) pour le CdTe et le ZnTe, sont 0.8 eV et 2.15 eV respectivement.

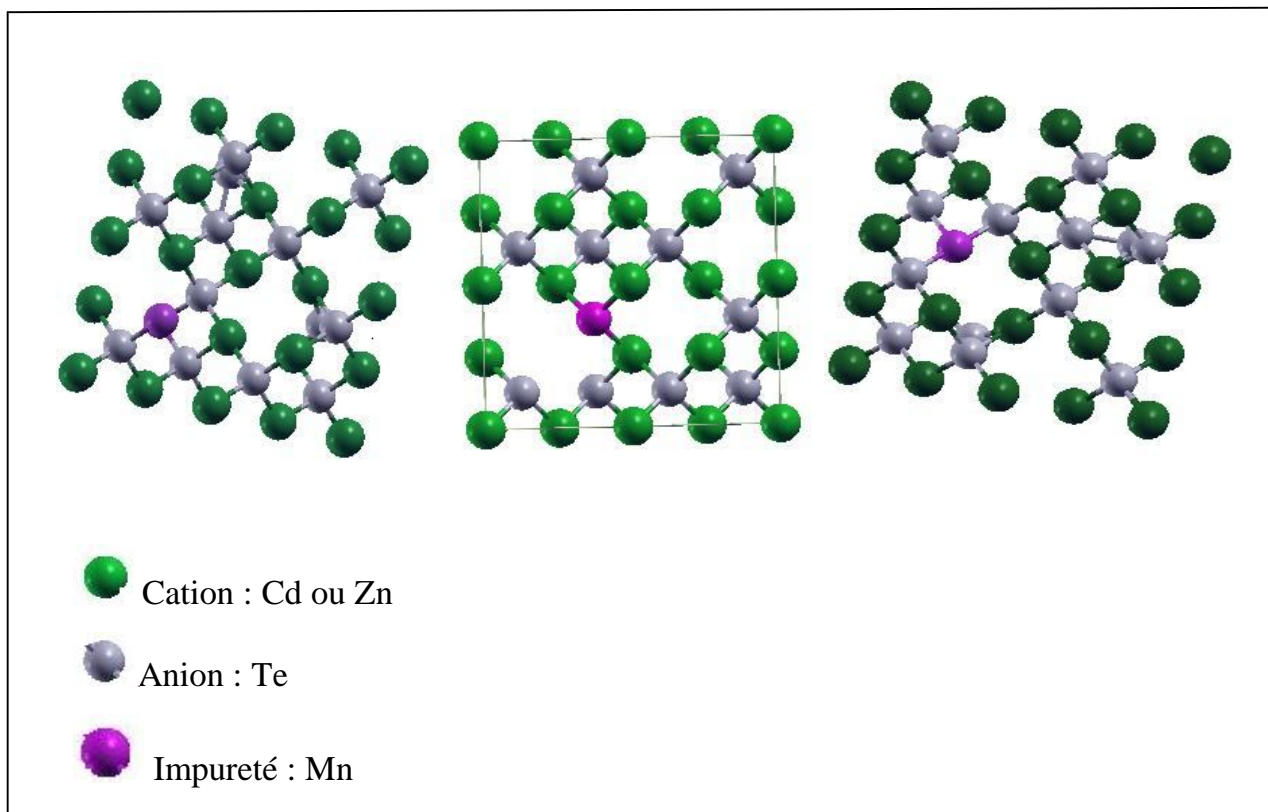
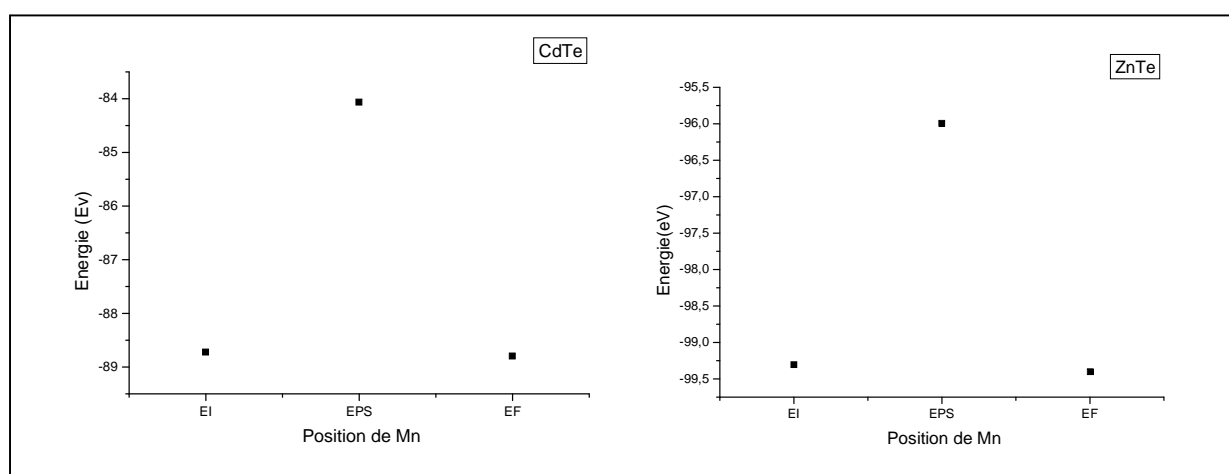


Figure (IV-10) : Les différents états du chemin II

Pour le deuxième cas, l'état initial correspond à l'existence d'une lacune d'un anion (le Te). L'atome de Mn se déplace vers la position de la lacune de Te (EPS), un atome de Cd ou bien de Zn, situé en (0.25, 0.5, 0.5) va occuper la position que le Mn vient de la quitter, c.-à-d. la position (0.25, 0.25, 0), donc le Mn va se déplacer vers la position (0.25, 0.5, 0.5) (EI).

La figure (IV-10) représente les différents états pour le deuxième chemin possible (chemin II). L'énergie en fonction des positions de Mn pour ce chemin, pour le CdTe ainsi que pour le ZnTe, est représentée dans la figure (IV-11).



**Figure (IV-11) :** L'énergie en fonction des positions de Mn

Les valeurs des barrières énergétiques ( $\Delta E$ ) dans ce cas, pour le CdTe et le ZnTe, sont 4.7 eV et 3.3 eV respectivement.

Le tableau (IV-3), représente les valeurs des barrières énergétiques ( $\Delta E$ ) pour les deux chemins supposés, pour les deux matériaux, le CdTe et le ZnTe.

**Tableau (IV-3) :** Les valeurs des barrières énergétiques pour le CdTe et le ZnTe.

	La barrière énergétique ( $\Delta E$ ) (eV)	
	Chemin I	Chemin II
CdTe	0.8	4.7
ZnTe	2.15	3.3

Tandis que l'énergie d'activation correspond à la valeur minimale parmi l'ensemble des valeurs des barrières énergétiques de différents chemins possible, alors d'après le tableau ci-dessus, les valeurs de l'énergie d'activation ( $E_a$ ), pour le CdTe et le ZnTe, sont respectivement, 0.8 eV et 2.15 eV. Ces deux valeurs correspondent au chemin I, c.à.d. que le Mn se déplace facilement, dans le CdTe ou bien dans le ZnTe, dans le cas ou il existe une lacune d'un cation, que dans le cas de l'existence d'une lacune d'un anion.

Références

- [1] Christine FRAYERET, *Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes*. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, 2004.
- [2] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 30 5390 (1944).
- [3] Alexandre ARNOULT, *Dopage par modulation d'hétérostructures de semi-conducteurs II-VI semi-magnétiques en épitaxie par jets moléculaires*. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier- Grenoble 1, France (1998).
- [4] M.L. Cohen, Phys. Rev. B 32 (1985) 7988.
- [5] A. San-Miguel, A. Polian, M. Gautier and J.P. Itié, *Phys. Rev.* B48 (1993), 8683.
- [6] Zhang SB, Wei SH, Zunger A, Katayama-Yshiba H (2001) *Phys. Rev. B* 57 : 9642.

## ***Conclusion Générale***

*“Dans la vie, il n’y a ni prix ni punitions,  
seulement des conséquences”.*

*Robert Green Ingersoll*



*Dans ce travail on s'est intéressé à l'étude de la diffusion du Manganèse dans les tellures de cadmium et de zinc.*

*Pour cela, nous avons fait un calcul ab initio, par la méthode des pseudo-potentiels.*

*Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés structurales du CdTe et du ZnTe. On a alors constaté que les résultats obtenus par la LDA sont en meilleur accord avec ceux déterminés par l'expérience comparativement à ceux obtenus par la GGA*

*Nous avons ensuite déterminé le site préférentiel du Mn dans le CdTe et le ZnTe, on a confirmé que le Mn occupe le site cationique dans ces matériaux, à savoir le Cd pour le CdTe, et le Zn pour le ZnTe. Ce résultat est logique, puisque le Mn possède les propriétés d'un cation.*

*Enfin, nous avons déterminé le chemin préférentiel du Mn dans les matériaux considérés. Cela a été possible par le calcul de l'énergie d'activation pour laquelle le Manganèse peut diffuser dans les réseaux cristallins. Ceci nous a permis de déduire que le Manganèse diffuse facilement dans le cas où il existe une lacune d'un cation que dans le cas de la présence d'une lacune d'un anion.*

*Comme perspective, nous envisageons d'utiliser une super cellule de taille plus grande, et analyser le chemin de diffusion avec l'existence d'une double lacune ou bien un autre type de défaut comme par exemple les sites interstitiels.*