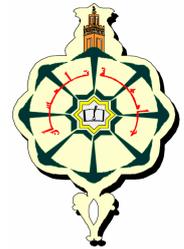


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID DE TLEMCCEN



Faculté 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 SEMICONDUCTEURS

Présenté par :

M^{me} BRAHIMI Nassima

THEME

Construction et exploitation d'une base de données sur
les semiconducteurs Magnétiques Dilués

Soutenu le : / /2011

<i>Mr. A. BENZAIK</i>	<i>Professeur</i>	<i>Président</i>	<i>Université Sidi Bel Abbès</i>
<i>Pr. G. MERAD</i>	<i>Professeur</i>	<i>Rapporteur</i>	<i>Université de Tlemcen</i>
<i>Pr. A. HOUARI</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineur</i>	<i>Université de Tlemcen</i>
<i>M^{elle} H. I. FARAOUN</i>	<i>Maître de conférences</i>	<i>Examinatrice</i>	<i>Université de Tlemcen</i>

Année Universitaire 2010-2011

Remerciements

Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

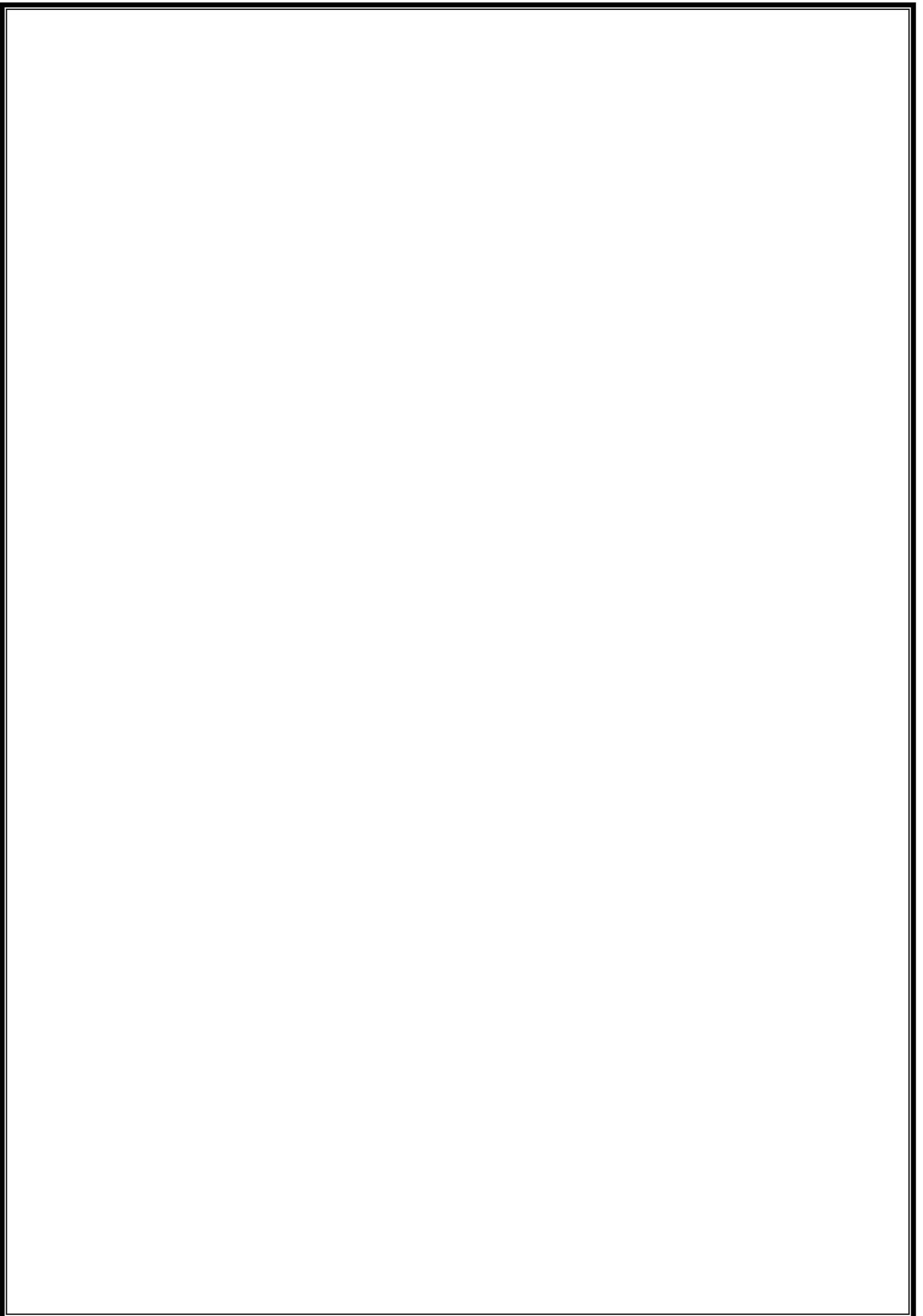
Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de recherche d'Etudes et Prédiction des Matériaux (LEPM) affilié à l'Unité de Recherche des Matériaux et des Energies Renouvelables (URMER) de la faculté des sciences, sous la direction de Monsieur G. MERAD, Professeur à l'Université de Tlemcen. Je lui exprime particulièrement toutes mes reconnaissances pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur A. BENZAIK, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès, d'avoir accepté de présider le Jury de cette thèse.

Je remercie sincèrement Monsieur A.HOUARI, Professeur à l'Université de Tlemcen et M^{elle} H. I. FARAOUN, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à M^{elle} H. I. FARAOUN pour l'aide précieuse qu'elle m'apporter tout le long de ce travail à travers ses conseils et son soutien.

Enfin, j'adresse mes vives reconnaissances à tous les membres du «LEPM », sans oublier les étudiants de Magister ainsi que tous mes amis qui m'ont encouragée et soutenue.



Introduction générale.....1

Chapitre I : semiconducteurs magnétiques dilués

I-1/Introduction :.....4

I-2/ Les principaux axes de la spintronique.....4

I-3/La magnétorésistance géante et les têtes de lecture pour disques durs.....5

I-4/ La magnétorésistance tunnel et les mémoires magnétiques à accès aléatoire.....6

I-5/L'injection de spin et les composants actifs.....7

I-6/Les semiconducteurs magnétiques et l'intégration ultime.....8

I-7/Les semiconducteurs binaires:.....9

I-7.1 Les semiconducteurs II-VI :.....9

➤ Structure cristalline.....9

➤ Structure électronique.....10

I-7.2 Les semiconducteurs III-V :.....11

➤ Structure cristalline :.....12

➤ Structure électronique :.....12

I-8/Les semiconducteurs magnétique dilués:.....12

I-8.1 Introduction.....12

I-8.2 Définition.....13

I-8.3 Classification des semiconducteurs magnétique dilués:.....14

➤ Les DMS IV (semiconducteurs de base de l'électronique).....15

➤ Les DMS à base des semiconducteurs IV-VI15

➤ Les DMS à base des semiconducteurs III-V.....15

➤ DMS à base des semiconducteurs II-VI.....16

➤ La famille de semiconducteurs magnétiques a base des chalcopyrites16

➤ Avantage des DMS à base des semiconducteurs III-V et II-V.....16

I-8.4 Semiconducteurs et impuretés magnétiques	17
➤ Les métaux de transitions.....	17
➤ électron 3d	17
➤ Semiconducteurs à base de chrome.....	18
➤ Semiconducteurs à base de fer	19
➤ Semiconducteurs à base de cobalt	19
➤ Semiconducteurs à base de vanadium ou de nickel	19
➤ Semiconducteurs à base de manganèse.....	20
I-9/Les interactions magnétiques.....	21
I-9.1 Interaction entre porteurs localisés et délocalisés	22
I-9.2 Interactions entre ions magnétiques	23
➤ Le super-échange	23
➤ Le double échange	25
➤ Le mécanisme RKKY	26
Références.....	26

Chapitre II : Méthodes de Calcul

II-1/Introduction	30
II-2/Datamining	30
II-2.1 Définition	30
II-2.2 Description d'un projet de Datamining	30
➤ Obtention de données significatives	30
➤ Analyse des données.....	30
➤ Exploitation des données	31
II-3/ Méthodes statistiques	31
II-3.1-Analyse en composante principale (ACP)	31
➤ Qu'est-ce que l'ACP ?	
➤ Principe de l'analyse en composante principale.....	31
➤ Formulation mathématique de l'ACP.....	32
➤ Applications de l'Analyse en Composantes Principales.....	33

II-3.2- La régression (PLS)	35
➤ Qu'est-ce que la régression PLS ?.....	35
➤ Principes d'une régression linéaire.....	36
➤ Interprétation du modèle PLS	39
Références.....	40
<i>Chapitre III : résultats et discussions</i>	
III-1/Introduction	42
III-2/Base de données	43
III-2.1 Définition	43
III-3/Analyse des données	44
III-3.1-L'analyse en composantes principales (ACP).....	44
➤ Choix des axes	44
➤ Interprétation des données	45
III-3.2-Le modèle PLS (partiel least square).....	53
➤ Résultats graphiques de la régression PLS.....	53
➤ Mesures de l'importance de variables	55
➤ Les résidus et prédictions.....	57
➤ Paramètres et équations du modèle.....	62
➤ Prédiction des propriétés structurales des semiconducteurs ternaires	64
III-3.3-Conclusion	65
Références.....	66
Conclusion générale.....	67
Annexe	69

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction générale :

L'électronique de spin (ou spintronique) est une nouvelle discipline à la frontière entre magnétisme et électronique qui cherche à tirer parti du spin des électrons comme d'un nouveau degré de liberté. Les applications sont attendues dans le domaine des mémoires magnétiques (MRAM), le stockage des données à ultra haute densité, et à plus long terme dans la conception de nouveaux composants électronique. Cette nouvelle branche de l'électronique, ouvre des portes à des applications nouvelles, sans pour autant modifier totalement la technologie bien maîtrisée.

Les origines de l'électronique de spin remontent à la découverte du couplage d'échange entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique (Grünberg, Schreiber et al. 1986), et à la découverte de la magnétorésistance géante dans des multicouches Fe/Cr en 1988 par deux équipes indépendantes, celle d'Albert Fert de l'Université de Paris Sud - Orsay, et celle de Peter Grünberg du Centre de recherche de Jülich en Allemagne (Baibich, Broto et al. 1988; Binash, Grünberg et al. 1989).

La deuxième étape de cette révolution de l'électronique est l'intégration de ces propriétés dans les semiconducteurs. La possibilité de combiner, la fonction de stockage et de reconfiguration (à travers l'élément magnétique), à la fonction de manipulation et d'amplification (à travers l'élément semi-conducteur), devrait ouvrir la voie à une génération de composants électroniques ou optoélectroniques « intelligents » combinant des fonctions de mémoire, de traitement logique et de communication sur une même puce. Mais les progrès ont été assez lents dans ce domaine, en raison de la difficulté d'injecter efficacement des spins d'un métal vers un semi-conducteur, à cause de la grande différence de densité de porteurs dans les deux matériaux. Cette difficulté a conduit de nombreuses équipes à contourner l'obstacle en essayant d'élaborer des semi-conducteurs magnétiques dilués ou « **Diluted Magnetic Semiconductors (DMS)** ». Ce sont souvent des semiconducteurs légèrement dopés par des ions magnétiques, par exemple du GaAs dopé avec du Mn. Pour envisager sérieusement des applications, il est maintenant indispensable de trouver des semiconducteurs ferromagnétiques pouvant fonctionner à la température ambiante.

Cette étude s'inscrit dans le cadre de l'étude de ces semiconducteurs magnétiques dilués, plus spécifiquement dans le cadre de la prédiction de nouveaux semiconducteurs magnétiques dilués et ceci en utilisant le datamining qui est une nouvelle technique qui repose sur la collecte et le traitement des données.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

- ❖ Le premier chapitre est consacré à la présentation bibliographique des différentes familles de semiconducteurs magnétiques dilués et leurs propriétés ainsi que les différents mécanismes physiques à l'origine du magnétisme dans ces matériaux.
- ❖ Le deuxième chapitre, rappelle le principe du datamining et les différentes méthodes de calcul (ACP et PLS).
- ❖ Le troisième chapitre est consacré à la construction de la base des données et traitement des résultats donnés par l'ACP et la PLS.

CHAPITRE I:
SEMICONDUCTEURS
MAGNÉTIQUES
DILUÉS

I-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.

I-2/ Les principaux axes de la spintronique:

1- Dans un matériau non magnétique, qu'il soit métallique, isolant ou semi-conducteur, le nombre d'électrons de *spin up* et de *spin down* est le même. Dans un matériau magnétique, par contre, le nombre d'électrons de *spin up* et de *spin down* est différent, puisque c'est justement cette différence qui donne lieu à l'apparition d'un *moment magnétique macroscopique non nul*. Dans les métaux magnétiques usuels (fer, cobalt, nickel et leurs alliages), les électrons responsables du magnétisme sont les mêmes que les électrons mis en jeu dans le transport électrique. ***L'asymétrie de spin des porteurs du courant*** est la première brique de base de la spintronique.

2- Dans un métal, le mouvement des électrons est freiné par la diffusion due aux impuretés du réseau, aux défauts (dislocations, joints de grain, ...) et aux excitations collectives (phonons, magnons) : c'est l'origine de la résistance électrique. En première approximation, lors des collisions et autres diffusions subies par les électrons lors du passage du courant, la probabilité de diffusion avec retournement du spin est négligeable. En d'autres termes, le spin des électrons est, en première approximation, conservé. On peut donc considérer que les deux espèces électroniques (électrons de *spin up* et de *spin down*) conduisent le courant en parallèle. C'est ***l'approximation de Mott***, la deuxième brique de base de la spintronique.

3- Par ailleurs, tout phénomène de diffusion nécessitant un état final dans lequel la particule peut être diffusée, on comprend tout de suite que dans un métal magnétique, puisque le nombre d'électrons est différent pour les électrons de *spin up* et de *spin down*, la probabilité de diffusion va être différente selon que le spin des électrons conducteurs du courant est parallèle (*up*) ou antiparallèle (*down*) par rapport à l'aimantation macroscopique locale. Cette propriété, appelée ***diffusion dépendant du spin***, est la troisième brique de base de la spintronique.

- 4- Enfin, lorsque le courant est injecté d'un matériau magnétique vers un matériau non magnétique, un désaccord apparaît à l'interface puisque le nombre d'électrons de *spin up* et de *spin down* est différent dans le métal magnétique alors qu'il est identique dans le métal non magnétique. Le système doit donc passer d'un état de déséquilibre de spin vers un état d'équilibre de spin, ce qui induit l'apparition d'une zone de transition dans laquelle l'asymétrie de spin décroît progressivement. La faible probabilité des diffusions avec renversement du spin, conduit à une longueur de transition, appelée longueur de diffusion de spin, importante. Cet *effet d'accumulation de spin* est la quatrième brique de base de la spintronique.

L'asymétrie de spin, la diffusion dépendante du spin, l'approximation de Mott et l'accumulation de spin sont à l'origine des propriétés originales observées dans les hétérostructures alternant métaux magnétiques, métaux non magnétiques, isolants et semiconducteurs.

I-3/La magnétorésistance géante et les têtes de lecture pour disques durs:

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 (prix Nobel 2007). Dans des structures artificielles alternant un métal magnétique et un métal non magnétique, un changement de résistance important est observé lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné (*Fig I.1*). Les amplitudes observées sont d'un, voire de deux ordres de grandeurs supérieures aux valeurs usuelles observées dans les conducteurs classiques. On parle alors de magnétorésistance géante.

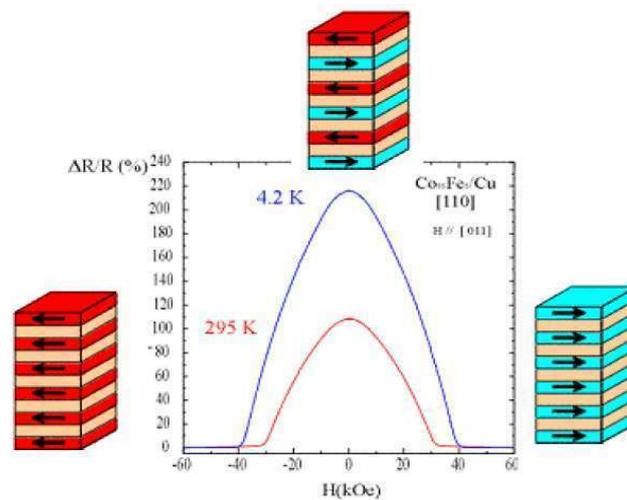


Fig1.1 : Magnétorésistance géante dans des multicouches de type cobalt (en rouge ou bleu selon la direction de l'aimantation) / cuivre (en orange)

Des structures artificielles plus complexes, appelées vannes de spin, ont ensuite été développées par IBM-Almaden pour augmenter la sensibilité de l'élément magnétorésistif, afin de pouvoir l'utiliser dans les disques durs d'ordinateurs.

I-4/ La magnétorésistance tunnel et les mémoires magnétiques à accès aléatoire:

Un effet de magnétorésistance similaire à la magnétorésistance géante, appelé magnétorésistance tunnel, a été observé dans des jonctions tunnel métal/isolant/métal, dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont magnétiques. Un comportement similaire est observé, à savoir une variation importante de la résistance de la jonction lorsque les directions relatives des aimantations des couches ferromagnétiques varient. La forte variation de magnétorésistance à température ambiante, trois fois supérieure à la magnétorésistance géante, soit une variation relative proche de 50%, associée à l'impédance élevée (de 0.1 à 100k Ω), proche de l'impédance caractéristique des composants semi-conducteurs usuels, permettent d'envisager une utilisation de ces structures comme cellules de stockage dans des mémoires non volatiles à accès aléatoire. Dans ces mémoires, appelées MRAM (Magnetic Random Access Memories), l'information n'est plus stockée sous la forme d'une charge dans

une capacité, comme c'est le cas des mémoires semi-conductrices de type DRAM ou Flash, mais sous la forme d'une direction d'aimantation dans la jonction tunnel magnétique. Des prototypes fonctionnels de MRAM ont déjà démontré la validité de l'approche et la plupart des grands groupes industriels du domaine de la microélectronique projettent la mise rapide sur le marché de composants fonctionnels.

Paradoxalement, malgré l'avènement imminent de produits commerciaux, les mécanismes physiques en jeu sont encore mal compris. Bien que présentant le même comportement « macroscopique » que la magnétorésistance géante, le mécanisme physique à l'origine de la magnétorésistance tunnel est différent. Il apparaît que la magnétorésistance tunnel dépend principalement de *l'asymétrie de spin*, mais également de la *structure électronique de l'isolant* et du *caractère des liaisons électroniques* à l'interface métal/isolant.

I-5/L'injection de spin et les composants actifs:

L'étape suivante après les MRAM devrait logiquement être l'intégration de matériaux magnétiques et semi-conducteurs dans une même hétérostructure, dite « *Hybride* ». L'objectif est ici d'obtenir des composants qui combinent les propriétés de matériaux magnétiques pour le stockage de données ou le filtrage de spin et la capacité des semi-conducteurs à manipuler des signaux électrique ou optiques. Par exemple, un concept de transistor de spin a ainsi été proposé (*Fig. I.2*), dans lequel un courant polarisé en spin circule dans un canal semi-conducteur entre une source et un drain ferromagnétiques, le spin des porteurs dans le canal semi-conducteur pouvant être modulé par une tension de grille et /ou un champ magnétique. Une modification de l'orientation magnétique de la source ou du drain change les propriétés du transistor, ce qui permet d'imaginer des composants reprogrammables à volonté par modification de reconfiguration d'éléments magnétiques. D'autres composants ont été récemment proposés, comme une diode électroluminescente magnétique (spin-LED) (*Fig. I.3*), un interrupteur de spin ou encore un filtre à spin.

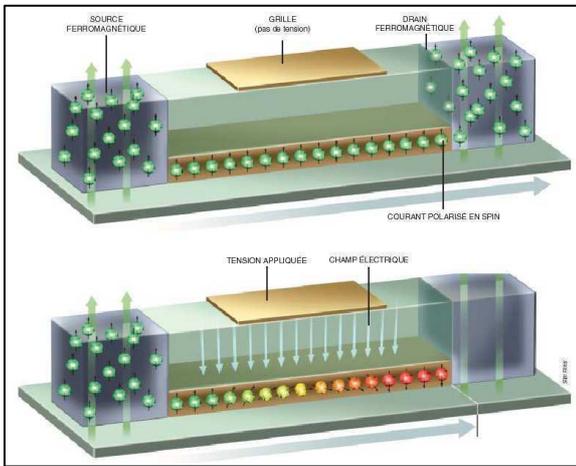


Fig I.2 : Représentation schématique du SpinFET (Spin Field Effect Transistor),

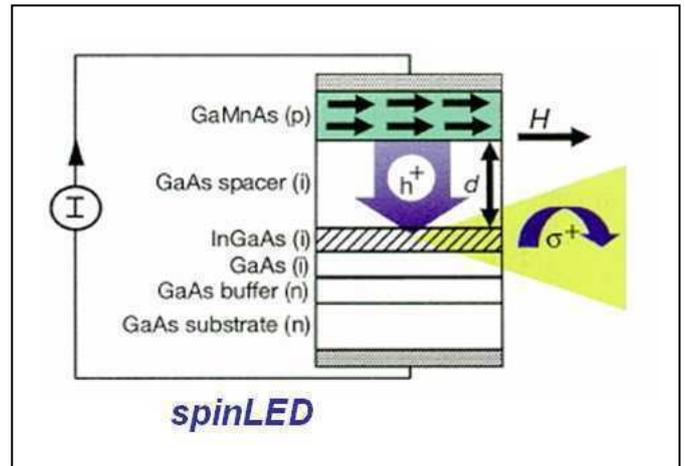


Fig I.3 Diode électroluminescente SpinLED (Spin Light Emitting Diode),

I-6/Les semi-conducteurs magnétiques et l'intégration ultime:

Les progrès ont été assez lents dans le domaine des composants hybrides, en raison de la difficulté d'injecter efficacement des spins d'un métal vers un semi-conducteur, à cause de la grande différence de densité de porteurs dans les deux matériaux. Cette difficulté a conduit de nombreuses équipes à contourner l'obstacle en essayant d'élaborer des semi-conducteurs ferromagnétiques qui pourraient être hétéro-épitaxiés sur le semi-conducteur « actif ». Ainsi l'arséniure de gallium GaAs devient ferromagnétique au-dessous de 150 K quand on le dope avec du manganèse. Il est par ailleurs facile à intégrer dans la filière technologique des semi-conducteurs de composés III-V (GaAs, AlAs, InP, ..) dont le domaine d'application se situe dans le domaine de l'opto-électronique et l'électronique rapide. Pour envisager sérieusement des applications, il est maintenant indispensable de trouver d'autres composés semi-conducteurs ferromagnétiques pouvant fonctionner à des températures nettement au-dessus de la température ambiante. A plus long terme, l'enjeu majeur serait de pouvoir intégrer un semi-conducteur magnétique dans la filière technologique du silicium et créer ainsi des composants hybrides en électronique.

I-7/Les semiconducteurs binaires:

La structure cristalline et la plupart des propriétés optiques et électriques des semi-conducteurs magnétiques dilués sont qualitativement similaires à ceux du semi-conducteur hôte. C'est pour cela qu'on a jugé nécessaire de faire un bref aperçu sur les propriétés des semi-conducteurs binaires et plus précisément les II-VI et les III-V.

I-7.1 Les semiconducteurs II-VI

Les semiconducteurs II-VI à grand gap présentent un grand intérêt pour la réalisation des dispositifs électroluminescents, grâce à la largeur de leur bande interdite ils peuvent émettre de la lumière visible avec des rendements d'émission importants, car ils sont à gap direct. Mais en pratique, la réalisation de ces dispositifs suppose une très bonne connaissance du matériau et un contrôle parfait des impuretés.

➤ **Structure cristalline:**

Les semiconducteurs II-VI sont des composés polaires dont la maille élémentaire est constituée de deux éléments, un de la colonne II et l'autre de la colonne VI du tableau périodique. Réalisés en épitaxie par jets moléculaires, ils cristallisent dans la structure zinc blende et/ou wurtzite (*fig. 1.4*). Les semi-conducteurs II-VI sont formés d'anions A^{2-} ($A=O, S, Se, Te$) et de cations B^{2+} ($B=Zn, Cd, Hg$). Les composés ZnA et CdA sont des semi-conducteurs alors que le HgA est un semi-métal.

La structure *zinc blende* est constituée d'un empilement de couches de type ABCABCA... (La couche C étant une couche d'anions tournée de 60 degrés par rapport à l'axe c) et la structure *wurtzite* d'un empilement de type ABABAB..., comme le montre la *figure 1.4*. Cette différence d'empilement implique une différence des anions premiers voisins autour d'un cation donné (et vice-versa). Il y a 12 premiers voisins identiques pour la structure zinc blende et deux types de premiers voisins pour la structure wurtzite, chacun au nombre de 6.

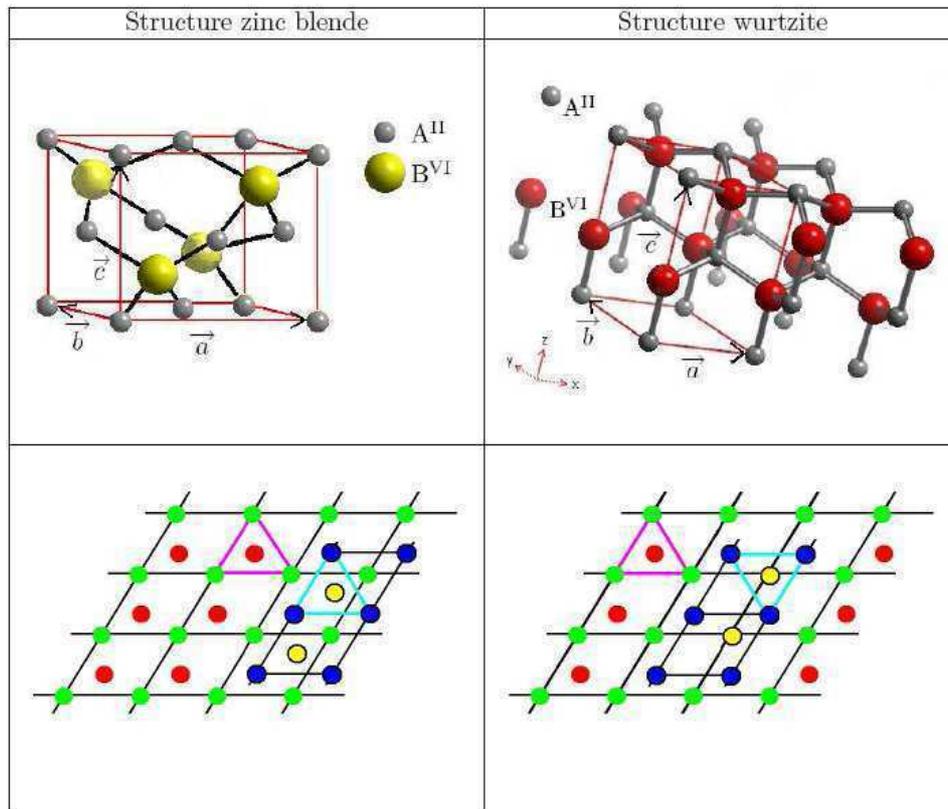


Fig.I. 4 : Mailles élémentaires des structures zinc blende et wurtzite définies par les 3 vecteurs primitifs a,b,c.
A gauche : empilement des couches ABCA dans la direction $[1\ 1\ 1]$ correspondant a une structure zinc blende.
A droite : empilement des couches ABAB dans la direction de l'axe C_{3v} (axe c) correspondant a une structure wurtzite.

➤ **Structure électronique :**

La structure zinc blend appartient au groupe de symétrie Td. En tenant compte du couplage spin-orbite, la symétrie au centre de la zone de Brillouin ($k \approx 0$) se décompose en 3 niveaux, notés $\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$. On trouve les bandes de conduction et de valence suivant ces symétrie :

- La bande de conduction est 2 fois dégénérée et composée de fonctions d'onde de symétrie Γ_6 dont le moment cinétique total vaut $J=1/2$.
- La bande de valence est composée d'orbitales de symétries Γ_8 . Le moment cinétique total est $J=3/2$ donc le niveau est 4 fois dégénéré. Il est à noter que le niveau d'énergie Γ_7 est situé encore plus bas en énergie (Fig. I-5). Il vient de la levée de dégénérescence due au couplage spin-orbit, Δ_{so} . Ce couplage est d'environ 1 eV dans les semiconducteurs II-VI. Le moment cinétique total de cette bande est $1/2$.

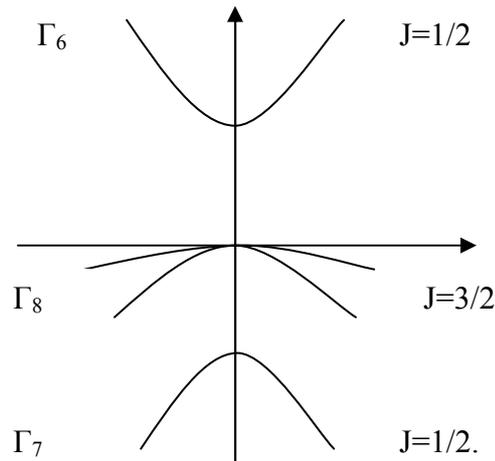


Fig I-5 : structure de bande complète

I-7.2 Les semiconducteurs III-V :

Les semi-conducteurs III-V sont en majorité à gap direct. L'arseniure de gallium GaAs, avec un gap de 1,414 eV et le phosphore d'indium InP, avec un gap de 1,35 eV sont les plus utilisés surtout dans le domaine de l'optoélectronique et les lasers semiconducteurs.

La famille de semi-conducteurs III-V s'est agrandie par la venue d'un nouveau matériau, le nitrure de gallium (GaN). Également à gap direct, le gap du GaN atteint 3,43 eV à 300 K. C'est donc un matériau à grand gap, qui complète la gamme spectrale de la famille III-V, qui concurrence les composés II-VI à grand gap direct dans le domaine optoélectronique et qui concurrence les composés à grand gap indirect comme SiC et le diamant pour l'électronique haute température et forte puissance. Un atout supplémentaire, et non des moindres, est la possibilité de réaliser des alliages InGaN et AlGaN. Comme dans le cas de GaAs, l'addition d'indium permet de réduire le gap jusqu'à 1,9 eV dans InN alors que l'addition d'Al permet de l'augmenter pour atteindre 6,2 eV dans AlN. Ces nitrures permettent donc de couvrir toute la gamme spectrale du proche ultraviolet et du visible. En particulier, le bleu, inaccessible aux autres semi-conducteurs, est le domaine d'excellence du GaN.

➤ **Structure cristalline :**

Les matériaux III-V sont constitués des éléments des colonnes IIIb et Vb de la classification périodique des éléments. Ainsi, de nombreux composés binaires peuvent être réalisés. La plupart des matériaux III-V cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc Blende" présentée sur (Fig I.4). Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant (C, Ge, Si, etc.), est constituée de deux sous-réseaux cubique face centrée (cfc), l'un d'éléments III et l'autre d'éléments V, décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale principale. Chaque atome se trouve donc au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un autre atome de l'autre espèce.

➤ **Structure électronique :**

L'allure générale des bandes est la même pour tous les composés III-V, ils possèdent tous un gap direct, c'est-à-dire que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande conduction sont situés au centre de la zone de Brillouin, en ($K=0$). Le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobile. Il existe par ailleurs des minima secondaires en bordure de la zone de Brillouin qui sont beaucoup plus plats, les électrons ont une masse effective beaucoup plus grande, et donc faible mobilité.

I-8/Les semiconducteurs magnétique dilués:

I-8.1 Introduction:

Au cours de ces dernières années, beaucoup d'études à la fois expérimentales et théoriques se sont focalisées sur un nouveau groupe de semi-conducteurs appelés « *semiconducteurs magnétiques dilués* » aux propriétés uniques, ouvrant ainsi la voie à une nouvelle science celle de la spintronique considérée aujourd'hui comme l'un des importants verrous technologiques. L'idée consiste à gérer l'information non seulement en utilisant la charge d'un électron mais aussi les propriétés de spin de l'électron afin de créer de nouvelles fonctionnalités et de nouveaux dispositifs électroniques tel que les *semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)* notés aussi *semi-conducteurs semi magnétiques (SMSC)*.

I-8.2 Définition:

Les *DMS* ou *SMSC* sont des semiconducteurs pour lesquels on substitue une fraction d'atomes (cation) du semiconducteur hôte par des atomes portant un moment magnétique (Fig I.6 et I.7), par exemple des ions de la série des métaux de transition, ce qui a permis de créer des semiconducteurs aussi proche que possible des semiconducteurs usuels de la microélectronique, mais présentant en outre des propriétés magnétiques très couplées aux propriétés électroniques, et c'est cette combinaison des avantages de la microélectronique et des possibilités de l'électronique de spin qui a donné naissance à de nouveaux dispositifs avec des fonctionnalités à la fois optiques, électroniques et magnétique

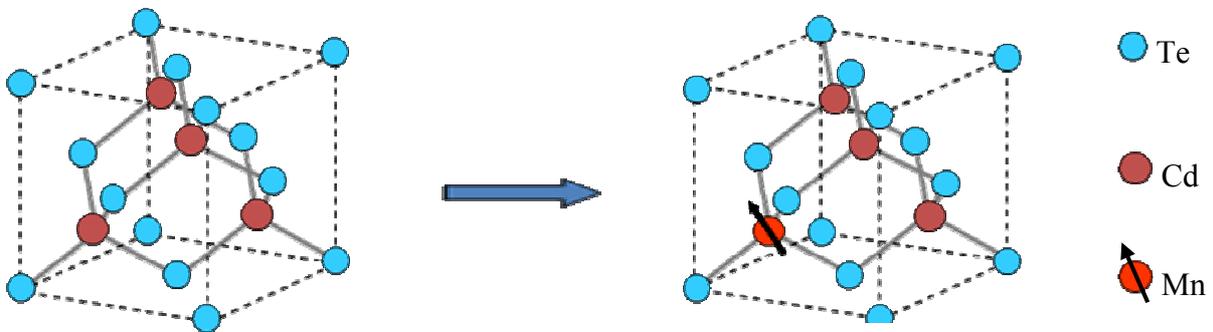


Fig I.6 : Semiconducteur hôte CdTe

Fig I.7 : Semiconducteur magnétique dilué CdMnTe

La terminologie désignant les semiconducteurs présentant une phase magnétique (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, état verre de spin, ...) a évolué au cours du temps. Les termes de semiconducteur magnétique dilué (*DMS pour Diluted Magnetic Semiconductor*) ou de *semiconducteur semimagnétique* ont été employés à partir des années soixante lorsque ces semiconducteurs présentaient une phase magnétique verre de spin. L'appellation "semiconducteur ferromagnétique" est apparue au début des années 90 lorsque les progrès des techniques d'élaboration ont permis d'incorporer une quantité plus importante d'éléments magnétiques dans les semiconducteurs III-V et à partir du moment où ces semiconducteurs présentaient une phase ferromagnétique clairement définie.

I-8.3 Classification des semiconducteurs magnétique dilués:

En fait, il existe plusieurs types de semiconducteurs (Fig. I.8). D'un coté nous avons les semiconducteurs non magnétiques (c), qui ne contiennent aucun élément magnétique; et de l'autre les semiconducteurs présentant un réseau périodique d'élément magnétique (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 (de Pierre Curie prix Nobel de physique). 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 semiconducteurs classiques comme le Si ou le GaAs. Les propriétés des semiconducteurs 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 d'éléments magnétiques, nous obtenons les DMS (b), qui sont un mélange entre (a) et (c).

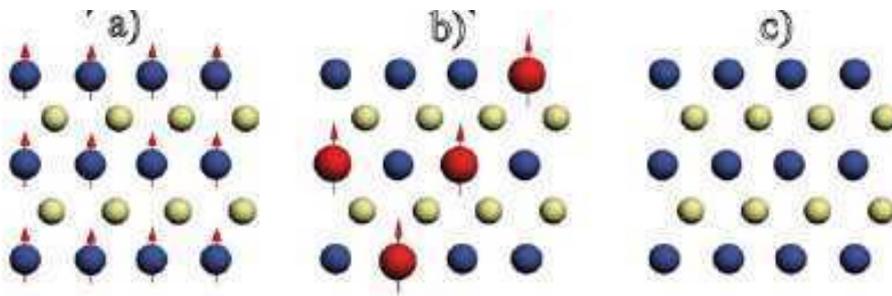


Fig1.8 : Différents types de semi-conducteurs d'après H.Ohno, Science 281(1998) 951

a)éléments magnétiques formant un réseau ordonné.

b) les éléments magnétiques sont répartis aléatoirement sur le réseau hôte.

c) semiconducteur non magnétique dépourvu d'éléments magnétiques.

On trouve dans la nature des semiconducteurs ferro ou ferrimagnétiques tels que l'EuO ainsi que des spinelles semiconducteurs dans lesquels les ions magnétiques forment un réseau périodique. Ces matériaux ne sont en général ni de croissance facile ni compatible avec les semi-conducteurs les plus utilisés dans l'industrie tel que le Si ou le GaAs. De plus, leur

température de Curie est très basse, typiquement inférieure à 100K. Les DMS sont une possibilité pour contourner ces problèmes.

On peut classer les DMS en fonction de leurs matrices semiconductrices hôtes en plusieurs types : Les III-V où l'on trouve entre autres le GaMnAs et le InMnAs, les IV, les IV-VI comme le $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ et les II-VI, par exemple ZnTMO et Cd(TM)Te (TM = ion de la série des métaux de transition). De nombreux autres oxydes semiconducteurs sont également beaucoup étudiés tel que le TiO_2 , SnO_2 et HfO.

➤ **Les DMS IV (semiconducteurs de base de l'électronique):**

Depuis quelques années, plusieurs groupes ont reporté la présence de phases ferromagnétiques dans ces matériaux. On peut noter les résultats obtenus sur le Ge dopé Mn [1] ou Cr [2], ou sur le SiC dopé Fe, Ni ou Mn [3].

➤ **Les DMS à base des semiconducteurs IV-VI :**

Ces matériaux ont une très grande densité de porteurs, suffisante pour que les interactions ferromagnétiques qu'ils véhiculent soient plus fortes que l'antiferromagnétisme. La possibilité de contrôler l'apparition d'une phase ferromagnétique par la densité de porteurs est connue dans $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ depuis 1986 [4]. Toutefois ces matériaux ne sont pas compatibles avec ceux constituant l'électronique moderne, car leur structure cristallographique est trop différente.

➤ **Les DMS à base des semiconducteurs III-V :**

Les DMS III-V (essentiellement dopés au manganèse) font aujourd'hui l'objet de nombreuses publications. Le premier composé étudié en couche mince fut l'arséniure d'indium dopé au Mn. Le groupe de H. Ohno a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène dans le $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ferromagnétique [5], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [6]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semiconducteurs III-V dopés Mn et notamment le composé $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ qui est l'objet, depuis 1996 [7], de nombreuses publications expérimentales et théoriques.

Dans les DMS III-V composés de manganèse, les ions magnétiques divalents Mn^{2+} sont accepteurs. Le couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs, domine.

Le caractère magnétique et le dopage sont totalement liés, ce qui est un inconvénient de taille pour l'étude et la compréhension de ces systèmes.

➤ **DMS à base des semiconducteurs II-VI:**

Les DMS II-VI, essentiellement 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 DMS II-VI sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Les progrès des techniques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semiconducteurs ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants [8]. Actuellement les études se concentrent préférentiellement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétéro-structures (par exemple puits quantiques) et sur les semiconducteurs ferromagnétiques à température ambiante ($Zn_{1-x}Co_xO$, $Zn_{1-x}Cr_xTe$).

➤ **La famille de semiconducteurs magnétiques à base des chalcopyrites :**

A ce jour, uniquement des résultats pour les matériaux massifs ($Zn_{1-x}Mn_xGeP_2$ et $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$) ont été reportés ($T_c \sim 310K$). Parmi ces différentes familles de semiconducteurs magnétiques, les chalcogénures ne semblent pas être pour le moment de bons candidats pour la réalisation de dispositifs en raison notamment de la difficulté d'élaborer ces matériaux et de leurs faibles températures de Curie. Les chalcopyrites présentent l'avantage d'avoir des températures de Curie supérieures à 300K mais ces composés sont difficilement incorporables dans les structures IV ou III-V. Cependant, ces chalcopyrites ont la particularité de posséder une phase ferromagnétique pour des composés de type p ou n.

➤ **Avantage des DMS à base des semiconducteurs III-V et II-V :**

Nous regroupons quelques avantages majeurs des DMS III-V et II-V. Cela permet de comprendre pourquoi ces matériaux sont très présents dans les recherches sur l'électronique de spin.

- Tout d'abord, certains sont compatibles cristallographiquement avec des dispositifs existants : par exemple, on peut intégrer une couche d'aligneur de spin à base de sélénures sur un dispositif préexistant en GaAs.
- Ensuite ils disposent de quelques avantages intrinsèques : grands temps de vie (jusqu'à 100ns) 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.

- Ajoutons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux : ajustement de gap, du paramètre de maille, des contraintes, en fonction des besoins.
- Ces matériaux ont également quelques propriétés magnétiques intéressantes ; Bien évidemment, l'existence d'une phase ferromagnétique au-delà de la température ambiante est importante. Citons également 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, telle que la rotation de Faraday géante est ainsi amplifiée, et un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi.

I-8.4 Semiconducteurs et impuretés magnétiques:

➤ **Les métaux de transitions:**

Ce sont les éléments chimiques couvrant les groupes allant des colonnes IIIb à IIb (ou colonnes 3 à 12) dans la classification périodique. Tous ces éléments ont des configurations d'orbitales électroniques similaires, et donc des propriétés chimiques voisines. La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter une couche d'orbitales *d* incomplète. Les 5 orbitales *d* se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon une des règles de Hund. En général, les éléments de transition ont des densités et des températures de fusion élevées. En outre, ils présentent des propriétés magnétiques et peuvent former des liaisons ioniques et covalentes avec les anions. Ces matériaux présentent aussi des températures de Curie élevées (>1000K) et une polarisation de spin relativement importante à la température ambiante ($\approx 40\%$).

➤ **électron 3d :**

Les éléments de transitions présentent une couche 3d incomplète, qui a pour conséquence l'existence de moments magnétiques localisés (*Fig I.9*). Les électrons 3d des ions magnétiques ne forment pas de bande séparée à cause de leur manque de recouvrement. Par contre, ils peuvent modifier les propriétés électroniques des bandes du fait de leur hybridation avec les états p de la bande de valence. La couche 3d se sépare en niveau $3d\uparrow$ entièrement occupé et un niveau $3d\downarrow$ vide ou partiellement rempli, selon le type de l'ion de transition (Mn, Fe, Co...). Le champ cristallin scinde chacun des deux niveaux en un doublet e_g et un triplet t_{2g} . Il y a alors hybridation entre les états t_{2g} de l'ion magnétique et les états p de la bande de valence. Par contre, cette hybridation n'influence que très faiblement les

niveaux e_g . La différence entre les métaux de transition apparaît dans la variation des énergies des états e_g et t_{2g} , cette variation résulte d'une occupation différente des niveaux 3d.

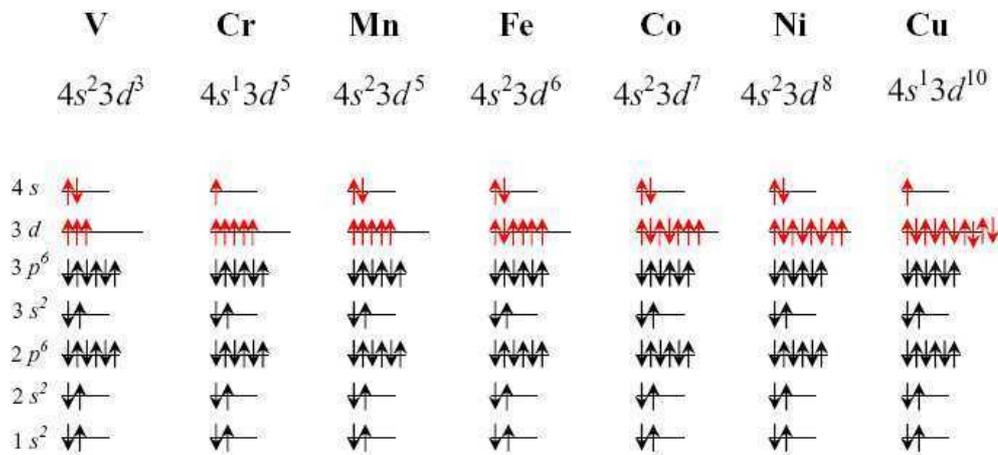


Fig I.9: configuration électronique des états 3d et 4s des métaux de transition

➤ Semiconducteurs à base de chrome :

Le chrome est sans doute l'élément le plus utilisé après le Mn. Il a été incorporé dans les semiconducteurs IV, II-VI et III-V. Parmi les semiconducteurs IV, on peut se référer aux travaux de Choi *et al.* [9]. Ils ont élaboré des monocristaux de germanium dopé au Cr (1%) et ont reporté des températures de Curie de l'ordre de 125K. Cependant la présence d'une phase secondaire ferromagnétique, dont la température de Curie est de l'ordre de 90K n'est pas à exclure.

Parmi les semiconducteurs II-VI, H. Saito *et al.* [10,11] ont reporté la présence d'une phase ferromagnétique dans le composé ZnTe. La température de Curie est de l'ordre de 15K (pour 3.5% de chrome) et ce composé a une densité de trous de 10^{15}cm^{-3} . Cette température de Curie reste faible mais est tout de même supérieure aux semiconducteurs II-VI dopés au Mn où les T_c sont fréquemment inférieures à 4K. Plus récemment, pour des concentrations de Cr élevées (20%), ils ont obtenu une phase ferromagnétique à température ambiante et ont montré qu'il existait une forte interaction entre les spins des porteurs localisés d et des porteurs délocalisés sp [12].

Le chrome a été aussi incorporé dans les semiconducteurs III-V GaN, AlN et GaAs ;

M. Yamada *et al.* [13] ont élaboré le composé (Ga,Cr)As avec des concentrations de chrome de 3% à 26%. La température de Curie de ces composés reste inférieure à la température ambiante. A. Dakhama *et al.* [14] ont reporté des températures de Curie de 10K, la densité de

porteurs des couches minces étant de l'ordre 10^{20} cm^{-3} . Plusieurs groupes ont réussi à incorporer du chrome dans des nitrures (monocristaux [15] et couches minces [16, 17]) et ont observé une phase ferromagnétique à température ambiante.

➤ **Semiconducteurs à base de fer :**

L'incorporation de fer dans des semiconducteurs fait l'objet pour l'instant de peu de publications. On peut noter cependant les résultats concernant les semiconducteurs SiC, GaN et ZnO. Theodoropoulou *et al.* [18.3] ont implanté des atomes de fer (5%) dans le semiconducteur IV-IV SiC et ont mesuré une phase ferromagnétique jusqu'à 270K. Akinaga *et al.* [19] ont élaboré par épitaxie par jets moléculaires des couches de GaN dopées au fer. La température de Curie de ces couches n'excédait pas 100K (pour une concentration de fer de 10^{19} cm^{-3}). Han *et al.* [20] ont reporté une température de Curie de l'ordre de 550K pour le semiconducteur ZnO dopé au Fe et ont montré que l'introduction de cuivre comme dopant électrique (1%) augmentait considérablement le moment magnétique.

➤ **Semiconducteurs à base de cobalt :**

Le cobalt a été essentiellement intégré dans des oxydes dont notamment le ZnO et le TiO₂. Quelles que soient les méthodes d'élaboration (épitaxie par jets moléculaires, pulvérisation cathodique ou ablation laser), l'incorporation du cobalt, sans former d'agrégats métalliques, semble beaucoup plus délicate que pour les autres métaux [21, 22, 23,24]. Cependant plusieurs groupes ont reporté la présence d'une phase homogène de ZnO dopé au cobalt avec des T_c supérieures à la température ambiante [25,26]. Des températures de Curie supérieures à 300K ont été mesurées pour des couches de TiO₂ dopés au cobalt élaborées par ablation laser, par épitaxie par jets moléculaires (EJM) [27] ou par des techniques combinatoires laser-EJM [28]. L'origine du ferromagnétisme des composés ZnO ou TiO₂ dopés Co reste encore à éclaircir.

➤ **Semiconducteurs à base de vanadium ou de nickel :**

Ces métaux de transition ont été peu utilisés. On peut noter l'incorporation du nickel dans le semiconducteur SiC où la température de Curie est de l'ordre de 50K [3] et dans le GaN où la T_c est de 185K [29]. Le ZnO dopé au vanadium, élaboré par ablation laser, possède une T_c supérieure à 350K [30].

➤ Semiconducteurs à base de manganèse :

Le manganèse est le métal de transition le plus utilisé, il a été incorporé dans les semiconducteurs IV, II-VI, III-V et dans les chalcopyrites. C'est un métal de transition de la colonne VIIB de la classification périodique possédant deux électrons de valence sur une orbitale $4s^2$, ce qui lui permet de prendre la place d'un cation dans les semiconducteurs magnétiques dilués. La différence importante entre le manganèse et les éléments de la colonne II est que l'orbitale $3d$ est à moitié pleine ($3d^5$). Les cinq électrons de cette orbitale ont, de par la règle de Hund, des spins parallèles. Ils ne participent pas aux liaisons covalentes, mais confèrent au manganèse un spin $5/2$. Je me restreindrai dans ce paragraphe aux semiconducteurs présentant une T_c proche ou supérieure à la température ambiante. Parmi les semiconducteurs IV, on peut noter les résultats obtenus pour le Ge dont les T_c sont de 285K pour des monocristaux [31] (115K pour des couches minces [32]). Le SiC a une T_c de 250K [3].

Les semiconducteurs III-V dopés au Mn ont été intensivement étudiés. Pour le moment les nitrures et les phosphures sont les plus prometteurs. Les températures de Curie pour le GaN sont bien au-dessus de 300K [33,34] tandis que pour le GaP, elles sont proches de 300K [35,36,37]. Enfin les chalcopyrites ont aussi des T_c proches de 300K mais pour l'instant uniquement pour des monocristaux [38, 39,40 ,41].

Différents éléments de transition (Cr, Mn, Fe, Co, Ti, V) ont été incorporés dans des semiconducteurs (IV, II-VI, III-V, chalcopyrites). Les semiconducteurs ferromagnétiques présentant une température de Curie supérieure ou proche de la température ambiante sont donnés dans le *tableau I.1*.

Matériaux	Tc(K)
SiC :Fe	270
Ge :Mn	285
(Al,Cr)N	>300
(Al,Co)N	300
(Ga,Cr)N	270
(Ga,Mn)N	>750
(Ga,Mn)N	320
(Ga,Mn)N	370
(Ga,Mn)P : C	>330
(Ga,Mn)P :C	300
(Zn,Cr)Te	300
(Zn,V)O	>350
(Zn,Co)O	>350
(Zn,Co)O	>350
(Zn,Mn)O:Sn	250
(Zn,Fe)O:Cu	>550
(Zn,Cr)O:Li	>350

Tableau I.1: Semi-conducteurs présentant une température de Curie supérieure ou proche de la température ambiante [42].

I-9/Les interactions magnétiques :

On peut considérer les semiconducteurs semimagnétiques comme étant un ensemble de deux systèmes l'un comportant des électrons délocalisés (la bande de valence ou bande de conduction) et l'autre contenant les électrons localisés (impuretés magnétiques). Ce qui nous permet de distinguer deux types d'interactions (*Fig.I.10*) :

- ❖ Les interactions d'échange entre électrons délocalisés et ions magnétiques (*interactions sp-d*) qui sont responsables, en particulier d'un effet Zeeman géant des états électroniques de valence et de conduction en présence d'un champ magnétique.

- ❖ Les interactions d'échanges entre les ions magnétiques (*interaction d-d*), qui couplent les moments localisés sur des sites différents et sont responsables des propriétés magnétiques des DMS.

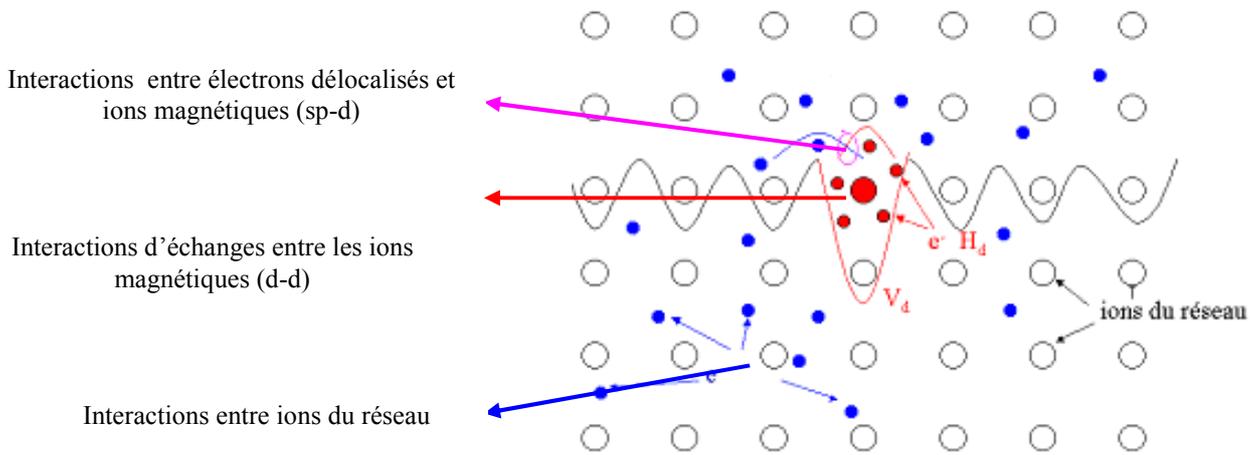


Fig I.10 : Les différentes interactions d'échanges entre porteurs de charge

I-9.1 Interaction entre porteurs localisés et délocalisés :

Les porteurs délocalisés sont soit dans la bande conduction Γ_6 principalement composée des orbitales s des cations, soit dans la bande de valence Γ_7 et Γ_8 (au voisinage du centre de la zone de Brillouin) composée essentiellement des orbitales p des anions. Les porteurs localisés sont des électrons d dans le cas des métaux de transition. Les interactions d'échange $sp-d$ entre les deux types de porteurs constituent la caractéristique essentielle de ces semi-conducteurs ferromagnétiques.

Cette interaction d'échange entre les électrons d et les porteurs des bandes de valence et de conduction peut s'écrire par l'hamiltonien :

$$H_{ech} = \sum_{R_i} J(R_i - r) S_i s \tag{I-1}$$

Où S_i est le spin des ions Mn (en position R_i), s est le spin des porteurs délocalisés (en position r) et J est l'interaction d'échange entre les porteurs délocalisés et les électrons du Mn. En utilisant l'approximation du champ moléculaire on peut remplacer l'opérateur de spin

S_i par sa moyenne thermodynamique $\langle S \rangle$. Les ions Mn étant répartis aléatoirement, l'ordre cristallographique de la structure zinc-blende est brisé.

En utilisant l'approximation du cristal virtuel qui consiste à remplacer la somme sur les sites Mn par une moyenne sur tous les sites cations multipliée par la concentration de Mn (x), l'hamiltonien peut s'écrire sous la forme :

$$H_{ech} = x \sum_R J(R-r) \langle S \rangle s \quad (I-2)$$

L'interaction entre les porteurs de la bande Γ_6 (bande de conduction) ou les porteurs de la bande Γ_8 (bande de valence) et les électrons d localisés s'écrit par l'hamiltonien d'échange :

$$\begin{aligned} H_{ech} &= -xN_0 \alpha \langle S \rangle s \\ H_{ech} &= -xN_0 \beta \langle S \rangle s \end{aligned} \quad (I-3)$$

Où xN_0 est la concentration d'ion magnétique, $\langle S \rangle$ et s sont les composantes parallèles au champ magnétique des spins des porteurs localisés et délocalisés. Les constantes d'échange $s-d$ et $p-d$, notées α et β sont respectivement positives (interaction ferromagnétique) et négatives (interaction antiferromagnétique). β est généralement plus élevée (en valeur absolue) que α .

I-9.2 Interactions entre ions magnétiques :

Les principales interactions sont *le super-échange*, *le double échange* et *l'interaction RKKY* (Ruderman, Kittel, Kasuya et Yoshida).

➤ **Le super-échange :**

C'est un processus où les deux ions magnétiques dans les semiconducteurs ferromagnétiques de type p sont corrélés via une interaction d'échange cinétique entre ces ions et la bande de valence.

Dans beaucoup d'oxydes de métaux de transition (MT), ou des matériaux proches, les interactions magnétiques entre les ions des (MT) sont régulées par un anion intermédiaire.

➤ **Le double échange :**

Le modèle de double-échange a été introduit par *Clarence Zener* [43,44] en 1951, pour expliquer la forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique, et il a été

observé par *Jonker et van Santen* [45] dans les manganites substitués $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ (où D est un cation alcalino-terreux divalent).

Jonker et van Santen ont trouvé que l'ion Mn^{3+} a un moment de 4 magnétons de Bohr et l'ion Mn^{4+} un moment de 3 magnétons de Bohr. Ils ont donc associé la forte conductivité électrique au transfert des électrons de l'ion Mn^{3+} à l'ion Mn^{4+} :

Zener a considéré le ferromagnétisme et la conductivité électrique, comme la conséquence de l'interaction entre les électrons de conduction et les spins localisés des orbitales d des ions de manganèse. En utilisant les règles de Hund, Zener a considéré que l'état fondamental devrait être caractérisé par l'alignement parallèle des spins des électrons localisés. L'électron devrait donc se déplacer dans cet environnement de spins localisés parallèles, a fin de diminuer l'énergie du système. Zener a étudié le mécanisme d'interaction comme le transfert électronique entre les ions manganèse de l'état initial ψ_1 à l'état final ψ_2 , via l'ion oxygene. Il a appelé ce transfert *le double-échange* (Fig I.11)

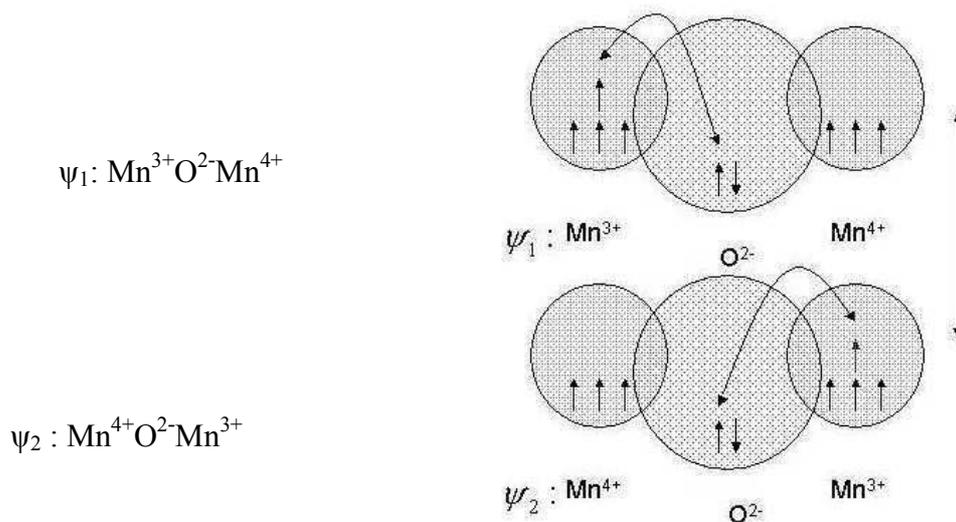


Figure I.11: mécanisme de double échange de Zener

Le super-échange est généralement *antiferromagnétique* tandis que le double échange est *ferromagnétique*.

Dietl et al. ont appliqué le modèle de Zener avec une description de la structure de bande de valence, ce qui a permis d'expliquer avec succès les température de Curie observées pour le $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn})\text{As}$ et le $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn})\text{Te}$. Le modèle de Zener du champ moyen, prend en compte l'anisotropie des interactions d'échanges par l'entremise des porteurs liés au couplage spin-orbite du matériau hôte. Cela révèle les effets importants du couplage spin-orbite dans la bande de valence en déterminant l'amplitude de la T_c et direction d'axe facile dans des

semiconducteurs ferromagnétiques de type p. La température de curie est proportionnelle à la densité d'ions de manganèse et la densité des trous. Basé sur ce modèle, Dietl et al [46,47] ont prédit l'évolution de la T_c dans différents semiconducteurs de type p (10^{20}cm^{-3}) dopés de 5% de manganèse. Ainsi d'après la théorie (Fig. I.12), les semiconducteurs à large bande interdite ont les T_c les plus élevés et qui peuvent atteindre des T_c supérieure à la température ambiante.

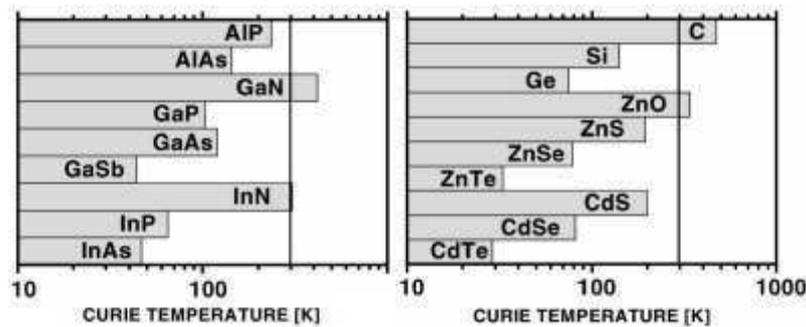


Fig I.12 : Températures de Curie calculées pour des semiconducteurs III-V (gauche), IV et II-VI (droite) contenant 5% de Mn de charge 2+ et une densité de trous de $3.5 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$.

D'après Dietl *et al.* [47].

➤ Le mécanisme RKKY :

Le mécanisme RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya et Yoshida) a été introduit pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares. En effet, dans ces matériaux, l'orbitale atomique non complètement pleine qui porte le moment magnétique est une orbitale profonde, et ainsi le modèle de ferromagnétisme pour les métaux de transition ne peut s'appliquer. Dans le mécanisme RKKY, le ferromagnétisme est expliqué par un couplage d'échange entre les électrons de conduction et le moment localisé porté par les orbitales 4f des terres rares. Dans ce modèle le signe du couplage dépend de la distance entre deux ions magnétiques, alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique. Ce modèle a ensuite été appliqué pour expliquer le couplage ferromagnétique/antiferromagnétique entre deux couches minces d'un métal ferro-magnétique séparées par une couche mince d'un métal non-magnétique donnant lieu à un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches selon l'épaisseur de la couche non-magnétique. Dans le cas de semiconducteurs magnétiques dilués, la distance entre deux ions magnétiques est plus courte que la distance moyenne entre deux spins délocalisés, dans ce cas, l'interaction RKKY est identique au double-échange dans le modèle de Zener. Cette interaction est à l'origine de la phase ferromagnétique des semiconducteurs (III,Mn)V à forte concentration de trous.

References:

- [1] Y.-J. Zhao, T. Shishidou, and A. J. Freeman, Phys. Rev. Lett., 90, p. 047204, (2003). *"Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida-like Ferromagnetism in $Mn_x Ge_{1-x}$ "*.
- [2] G. Kioseoglou, A. Hanbicki, C. Li, S. Erwin, R. Goswami, and B. Jonker, condmat/0302231 (submitted to Appl. Phys. Lett., (2003). *"Epitaxial Growth of the Diluted Magnetic Semiconductors $Cr_y Ge_{1-y}$ and $Cr_y Mn_x Ge_{1-x-y}$ "*.
- [3] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson, J. M. Zavada, and Y. D. Park, J. Vac. Sci. Technol. A, 20, p. 579, (2002). *"Magnetic and structural properties of Fe, Ni and Mn-implanted SiC"*.
- [4] T. Story, R. R. Galazk, R. B. Frankel, et al. Phys. Rev. Lett, 56 :777, 1986.
- [5] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, and L. Esaki, Phys. Rev. Lett., 63, p. 1849, (1989). *"Diluted magnetic III-V semiconductors"*.
- [6] 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"*.
- [7] 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 : "A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs"*
- [8] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y. M. D'aubigne and S. Tatarenko, Phys. Rev. Lett., 79, p. 511, (1997). *"Observation of ferromagnetic transition induced by two dimensionnal hole gas in modulation doped CdMnTe quantum wells"*
- [9] S. Choi, S. C. Hong, S. Cho, Y. Kim, J. B. Ketterson, C.-U. Jung, K. Rhie, B.-J. Kim, and Y. C. Kim, Appl. Phys. Lett, 81, p. 3606, (2002). *"Ferromagnetism in Cr-doped Ge"*.
- [10] H. Saito, V. Zayets, Y. Suzuki, and K. Ando, J. Appl. Phys., 91, p. 8085, (2002). *"Ferromagnetism in II-VI diluted magnetic semiconductor $Zn_{1-x}Cr_xTe$ "*.
- [11] H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, and K. Ando, Phys. Rev. B, 66, p. 081201, (2002). *"Magneto-optical studies of ferromagnetism in the II-VI diluted magnetic semiconductor $Zn_{1-x}Cr_xTe$ "*.
- [12] Phys. Rev. Lett., 90, p. 207202, (2003). *"Room-temperature ferromagnetism in II-VI diluted magnetic semiconductor $Zn_{1-x}Cr_xTe$ "*.
- [13] M. Yamada, K. Ono, M. Mizuguchi, J. Okabayashi, M. Oshima, M. Yuri, H. J. Lin, H. H. Hsieh, C. T. Chen, and H. Akinaga, J. Appl. Phys., 91, p. 7908, (2002). *"Growth of ferromagnetic semiconductor: (Ga,Cr)As"*.
- [14] A. Dakhama, B. Lakshmi A, and D. Heiman, Phys. Rev. B, 67, p. 115204, (2003). *"Magnetic interactions and transport in (Ga,Cr)As"*.

- [15] S. E. Park, H.-J. Lee, Y. C. Cho, S.-Y. Jeong, C. R. Cho, and S. Cho, Appl. Phys. Lett., **80**, p. 4187, (2002). **"Room-temperature ferromagnetism in Cr-doped GaN single crystals"**.
- [16] S. Y. Wu, H. X. Liu, L. Gu, R. K. Singh, L. Budd, M. Van Schilfgaarde, M. R. McCartney, D. J. Smith, and N. Newman, Appl. Phys. Lett., **82**, p. 3047, (2003). **"Synthesis, characterization, and modelling of high quality ferromagnetic Cr-doped AlN thin films"**.
- [17] S. G. Yang, A. B. Pakhomov, S. T. Hung, and C. Y. Wong, Appl. Phys. Lett., **81**, p. 2418, (2002). **"Room-temperature magnetism in Crdoped AlN semiconductor films"**.
- [18] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, et al, Electrochemical and Solid-State Letters, **4**, p. 119, (2001). **"Magnetic properties of Fe- and Mn-implanted SiC"**.
- [19] H. Akinga, S. Nemeth, J. DE Boeck, L. Nistor, et al. Appl. Phys. Lett., **77**, p. 4377, (2000). **"Growth and characterization of low-temperature grown GaN with high Fe doping"**.
- [20] S.-J. Han, J. W. Song, C.-H. Yang, S. H. Park, et al. Appl. Phys. Lett., **81**, p. 4212, (2002). **"A key to Room-temperature ferromagnetism in Fe-doped ZnO : Cu"**.
- [21] J. H. Kim, H. Kim, D. Kim, Y. E. Ihm, and W. K. Choo, J. Appl. Phys., **92**, p. 6066, (2002). **"Magnetic properties of epitaxially grown semiconducting Zn_{1-x}CoxO thin films by pulsed laser deposition"**.
- [22] J.-Y. Kim, J.-H. Park, B.-G. Park, H.-J. Noh, S.-J. OH, J. S. Yang, et al. Phys. Rev. Lett., **90**, p. 017401, (2003). **"Ferromagnetism Induced by Clustered Co in Co-Doped Anatase TiO₂ Thin Films"**
- [23] P. A. Stampe, R. J. Kennedy, Y. Xin, and J. S. Parker, J. Appl. Phys., **92**, p. 7114, (2002). **"Investigation of the cobalt distribution in TiO₂ :Co thin films"**.
- [24] S. A. Chambers, T. Droubay, C. M. Wang, A. S. Lea, R. F. C. Farrow, L. Folks, V. Deline, and S. Anders, Appl. Phys. Lett., **82**, p. 1257, (2003). **"Clusters and magnetism in epitaxial Co-doped TiO₂anatase"**.
- [25] K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, Appl. Phys. Lett, **79**, p. 988, (2001). **"Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films"**.
- [26] K. Rode, A. Anane, R. Mattana, et al. J. Appl. Phys., **93**, p. 7676, (2003). **"Magnetic semiconductors-based on cobalt substituted ZnO"**.
- [27] S. A. Chambers, S. Thevuthasan, R. F. C. Farrow, R. MARKS, J. Thiele, L. Folks, et al. Appl. Phys. Lett., **82**, p. 1257, (2003). **"Epitaxial growth and properties of ferromagnetic Co-doped TiO₂ anatase"**.
- [28] Y. Matsumoto, M. Murkami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, et al. Science, **291**, p. 854, (2001). **"Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide"**.
- [29] S. J. Pearton, M. E. Overberg, G. Thaler, , et al. J. Vac.Sci. Technol. A, **20**, p. 721, (2002). **"Characterization of High dose Mn, Fe, and Ni implantation into p-GaN"**.

- [30] H. Saeki, H. Tabata, and T. Kawai, Solid State communications, **120**, p. 439, (2001). **"Magnetic and electric properties of vanadium doped ZnO films"**.
- [31] S. Cho, S. Choi, S. C. Hong, Y. Kim, J. B. Ketterson, B.-J. Kim, Y. C. Kim, and J.-H. Jung, Phys. Rev. B, **66**, p. 033303, (2002). **"Ferromagnetism in Mn-doped Ge"**.
- [32] Y. D. Park, A. T. Hanbicki, S. C. Erwin, C. S. Hellberg, et al. Science, **295**, p. 651, (2002). **"A group-IV ferromagnetic semiconductor : Mn_xGe_{1-x} "**.
- [33] G. T. Thaler, M. E. Overberg, B. Gila, R. Frazier, C. R. Abernathy, et al. Appl. Phys. Lett., **80**, p. 3964, (2002). **"Magnetic properties of n-GaMnN thin films"**.
- [34] S. Sonoda, S. Shimuzu, T. Sasaki, Y. Yamamoto, and H. Hori, Journal of Crystal Growth, **237**, p. 1358. **"Molecular beam epitaxy of wurtzite (Ga,Mn)N films on sapphire (0001) showing the ferromagnetic behaviour at room temperature"**.
- [35] M. L. Reed, N. A. El-Masry, H. H. Stadelmaier, M. K. Ritums, M. J. Reed, C. A. Parker, J. C. Roberts, and S. M. Bedair, Appl. Phys. Lett., **79**, p. 3473, (2001). **"Room temperature ferromagnetic properties of (Ga,Mn)N"**.
- [36] M. E. Overberg, B. P. Gila, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, N. A. et al. Appl. Phys. Lett., **79**, p. 3128, (2001). **"Magnetic properties of P-type GaMnP grown by molecular-beam epitaxy"**.
- [37] M. E. Overberg, B. P. Gila, G. T. Thaler, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, et al. J. vac. Sci. Technol. B, **20**, p. 969, (2002). **"Room temperature magnetism in GaMnP produced by both *in situ* implantation and molecular-beam epitaxy"**.
- [38] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, S. N. G. Chu, and R. G. Wilson, Phys. Rev. Lett., **89**, p. 107203, (2002). **"Unconventional Carrier-Mediated"**
- [39] S. J. Pearton, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, N. A. Theodoropoulou, A. F. et al. J. Appl. Phys., **92**, p. 2047, (2002). **"Magnetic and structural characterization of Mn-implanted, single-crystal ZnGeSiN₂"**.
- [40] P. Mahadevan and A. Zunger, Phys. Rev. Lett., **88**, p. 047205, (2002). **"Room Temperature Ferromagnetism in Mn-doped semiconducting CdGeP₂"**.
- [41] S. Cho, S. Choi, G.-B. Cha, S. C. Hong, Y. Kim, Y.-J. Zhao, A. J. Freeman, et al. Phys. Rev. Lett., **88**, p. 257203, (2002). **"Room-Temperature Ferromagnetism in $Zn_{1-x}Mn_xGeP_2$ Semiconductors"**.
- [43] C. Zener, Phys. Rev, **81**, 440 (1951)
- [44] C. Zener, Phys. Rev, **82**, 403 (1951)
- [45] G. H. Jonker et J. H. van Santen. *Physica*, **16** :337, 1950
- [46] T. Dielt, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, Science, **287**, p. 1019, (2000). **"Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic semiconductors"**.
- [47] T. Dielt, H. Ohno, and F. Matsukura, Phys. Rev. B, **63**, p. 195205, (2001). **"Hole mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors"**.

CHAPITRE II :
MÉTHODES DE
CALCUL

II-1/Introduction :

Le développement des capacités de stockage et les vitesses de transmission des réseaux ont conduit les utilisateurs à accumuler de plus en plus de données. Certains experts estiment que le volume des données double tous les ans.

Par ailleurs, la question de l'analyse de grands volumes de données s'est imposée. Que doit-on faire avec ces données coûteuses à collecter et à conserver ? Le *datamining*, est le domaine de recherche tentant de répondre à cette question en mettant au point des outils de fouille de données capables d'analyser ces grands volumes de données.

Le « *datamining* », est considéré aujourd'hui comme un champ à la fois scientifique et industriel et c'est devenu une discipline très en vogue. Cette émergence n'est pas le fruit du hasard mais le résultat de la combinaison de nombreux facteurs à la fois technologiques et économiques.

II-2/Datamining :

II-2.1 Définition :

C'est l'ensemble des techniques et de méthodes du domaine des statistiques, des mathématiques et de l'informatique permettant l'extraction, à partir d'un important volume de données brutes, des connaissances originales auparavant inconnues. Il s'agit de « *fouilles* » visant à découvrir « *de l'information cachée* » que des données renferment et que l'on découvre à la recherche d'association, de corrélation, de relations ou régularités.

II-2.2 Description d'un projet de Datamining :

Un projet d'analyse de données est représenté par ces trois étapes :

- **Obtention de données significatives** : la réalisation d'un système de collecte ou de fabrication de données, mais lorsque celles-ci n'existent pas, plus souvent, il s'agit simplement d'élaborer quelques requêtes dans des bases de données et de mettre en forme ces données.
- **Analyse des données** : elle met en jeu le cœur du *datamining*, elle permet de déterminer des relations, de réaliser des prédictions, de faire émerger une ou plusieurs classifications, et cela grâce aux multiples techniques du *datamining* telles :

- Etude des covariances.
 - Régression multivariable.
 - Clustering (maximum de vraisemblance, analyse discriminante, hiérarchique).
- **Exploitation des données** : c'est l'exploitation des résultats.

II-3/ Méthodes statistiques :

Le datamining se propose d'utiliser un ensemble de techniques issues de discipline scientifiques diverses (statistiques, intelligence artificielle, base de données) pour construire des modèles à partir de données, et extraire de ces données un maximum de connaissances utiles. Dans notre travail on a utilisé deux de ces méthodes, l'ACP (analyse en composante principale) et la PLS (Partial Least Squares régression).

II-3.1-Analyse en composante principale (ACP) :

L'analyse en composantes principales est la technique de visualisation en axes principaux la plus ancienne et la plus répandue. Conçue pour la première fois dans un cadre limité par le psychologue Karl Pearson en 1901[1], elle fut intégrée par la suite à la statistique mathématique par Harold Hotelling en 1933[2].

➤ **Qu'est-ce que l'ACP ?**

l'ACP est une méthode très puissante pour l'exploration et l'analyse de données quantitatives (continues ou discrètes) qui peuvent être issues d'une procédure d'échantillonnage ou bien de l'observation d'une population toute entière, se présentant sous la forme de tableaux à M observations / N variables. Elle permet de :

- Visualiser et analyser rapidement les corrélations entre les N variables,
- Visualiser et analyser les M observations initialement décrites par N variables sur un graphique à deux ou trois dimensions, construit de manière à ce que la dispersion entre les données soit aussi bien préservée que possible,
- Construire un ensemble de P facteurs non corrélés ($P \leq N$) qui peuvent ensuite être réutilisés par d'autres méthodes (la régression par exemple).

➤ **Principe de l'analyse en composante principale** :

L'idée de base de l'ACP est de réduire la dimension de la matrice des données, en retenant le plus possible les variations présentes dans le jeu des données de départ.

Objectifs :

- Formation de groupes d'individus.
- Description des relations entre des variables statistiques

Cette réduction ne sera possible que si les variables initiales ne sont pas indépendantes et ont des coefficients de corrélation entre elles non nuls. Ces variables initiales sont transformées en de nouvelles variables, appelés composantes principales. Elles sont obtenues par combinaisons linéaires des précédentes et sont ordonnées et non corrélées entre elles [3].

Du point de vue géométrique l'ACP consiste à effectuer une certaine rotation du repère des variables autour de leurs valeurs moyennes. Cette rotation transforme les n variables corrélées en l variables non corrélées. Notons que ce sont justement ces variables transformées que l'on a nommé les composantes principales [4].

➤ **Formulation mathématique de l'ACP** [5,6,7,8] :

L'ACP est un simple changement de repère : sa grande force est de pouvoir ainsi recourir à l'algèbre linéaire comme outil mathématique principal, et de recevoir une interprétation géométrique simple.

Etant donné un ensemble d'observations décrites par des variables exclusivement **numériques** $\{x_1, x_2, \dots, x_p\}$, en plaçant en ligne les individus et en colonnes les variables. Soit X ce tableau de données.

$$X = \text{individus} \dots \begin{matrix} & \overset{1 \dots p}{} \\ \begin{matrix} 1 \\ \vdots \\ n \end{matrix} & \begin{bmatrix} x_1^1 & \dots & x_1^p \\ \vdots & & \vdots \\ x_1^n & \dots & x_p^n \end{bmatrix} \end{matrix}$$

Par convention, on placera en exposant ce qui se rapporte aux individus : le premier individu est donc x^1 , et en indice ce qui se rapporte aux variables : x_1 désigne la première variable. x_1^1 désigne la valeur numérique prise par la première variable, pour le premier individu. Et notre tableau de données regroupe toutes les valeurs prises par tous les individus (de 1 à n) par p variables, l'ACP a pour objectif de décrire ce même ensemble de données par de nouvelles variables en nombre **réduit**. Ces nouvelles variables seront des **combinaisons linéaires** des variables originales, et porteront le nom de **Composantes Principales (CP)**.

En général, la réduction du nombre de variables utilisées pour décrire un ensemble de données provoque une perte d'information. L'ACP procède de façon à ce que cette perte

d'information soit la plus faible possible. L'Analyse en Composantes principales peut donc être vue comme une technique de réduction de la dimensionnalité.

Propriétés des composantes principales:

❖ Nombre :

Bien que l'objectif soit en général de n'utiliser qu'un petit nombre de Composantes Principales, l'ACP en construit initialement p , autant que de variables originales. Ce n'est que par la suite que l'analyste décidera du nombre de Composantes à retenir. "Retenir k Composantes Principales" veut dire "Remplacer les observations originales par leur projections orthogonales dans le sous-espace à k dimensions défini par les k premières Composantes Principales."

❖ Orthogonalité :

Les Composantes Principales définissent des directions de l'espace des observations qui sont deux à deux **orthogonales**. Autrement dit, l'ACP procède à un changement de repère orthogonal, les directions originales étant remplacées par les Composantes Principales.

❖ Décorrélation :

Les Composantes Principales sont des variables qui s'avèrent être deux à deux décorréelées.

➤ Applications de l'Analyse en Composantes Principales :

L'utilisation la plus commune de l'ACP est de fournir de données décrites par un grand nombre de variables quantitatives des représentations **planes** (et donc interprétables visuellement) aussi fidèles que possible. Pour cela, on projette ces données sur des **plans factoriels**, chaque plan étant défini par une paire de Composantes Principales prises parmi les premières CP.

Cercles de corrélation (Fig II.1) :

Un cercle de corrélation défini par deux composantes principales est la représentation graphique des variables en fonction de leurs coefficients de corrélation avec les composantes principales.

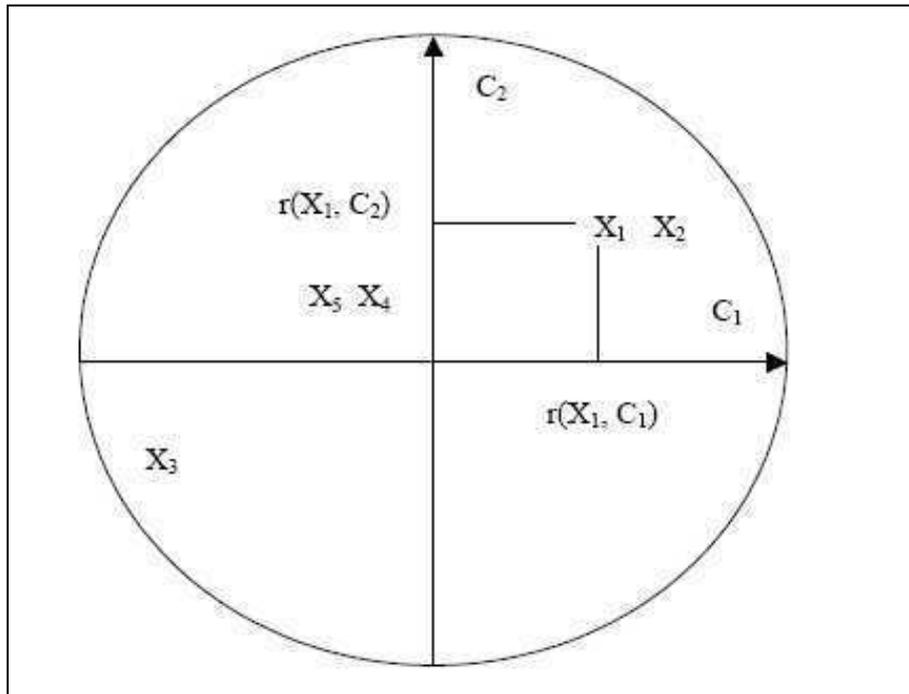


Fig II.1 : cercle de corrélation

Interprétation :

- Un point proche du cercle caractérise bien la variable correspondante ;
- Un point proche du centre indique une variable dont les propriétés ne sont pas mises en évidence par le cercle de corrélation ;
- Deux points proches du cercle et l'un de l'autre indiquent une forte corrélation positive entre les variables qu'ils caractérisent (exemple X1, X2);
- Deux points proches du cercle et opposés indiquent une forte corrélation négative (exemple X2, X3) ;
- Deux points proches du centre du cercle ne donnent aucune indication sur la corrélation des variables qu'ils représentent (exemple X4, X5).

De l'examen de ces projections, l'analyste tentera de retirer des informations sur la structure des données, par exemple :

- L'existence et la localisation d'observations "exceptionnelles", ou "aberrantes", c'est à dire très éloignées de l'ensemble des autres observations.
- L'existence de regroupements bien marqués ("classes", ou "clusters"), suggérant l'existence de plusieurs sous-populations au sein de l'ensemble des observations.

En conclusion, on indique la confiance que l'on peut accorder aux conclusions de l'analyse suivant la taille du tableau, les données observées, les questions posées, les interprétations effectuées. On notera que ces conclusions ne sont pas toujours pertinentes : s'il faut s'efforcer de détecter les propriétés générales contenues dans les données, il faut inversement accepter l'absence d'informations intéressantes.

II-3.2- La régression (PLS) :

La régression PLS (*Partial Least Squares régression*) est une technique d'analyse et de prédiction relativement récente. Elle a été conçue pour faire face aux problèmes résultants de l'insuffisance de l'utilisation de la régression linéaire classique, qui trouve ses limites dès lors que l'on cherche à modéliser des relations entre des variables pour lesquelles il y a peu d'individus, ou beaucoup de variables explicatives en comparaison au nombre d'individus (le nombre de variables explicatives pouvant excéder très largement le nombre d'individus), ou encore lorsque les variables explicatives sont fortement corrélées entre elles.

Cette méthode fut proposée par Wold S., Albano C., Dunn III W.J., Esbensen K., Hellberg S., Johansson E. et Sjöström M. en 1983 [9]. Elle fut principalement développée par Svante Wold, qui a dirigé de nombreuses thèses portant sur le sujet. De plus, ce dernier, associé à Nouna Kettaneh-Wold et à plusieurs collaborateurs, ont développé le logiciel d'analyse des données SIMCA-P, logiciel centré sur la régression PLS.

➤ **Qu'est-ce que la régression PLS ?**

La régression PLS est une méthode statistique permettant d'identifier des relations entre plusieurs variables. Il y a toujours, d'une part, les variables explicatives (notées généralement x_1, \dots, x_p), et les variables expliquées (notées généralement y_1, \dots, y_q). Ces variables sont, dans une régression PLS, toutes étudiées sur les mêmes « individus ». On distingue deux types de PLS :

- La régression PLS univariée, ou « régression PLS1 »,
- La régression PLS multivariée, appelée également « régression PLS2 ».

Dans le premier cas, la régression ne porte que sur une seule variable expliquée. Dans le second, il peut y avoir plusieurs variables expliquées.

La régression PLS s'inscrit dans la catégorie des régressions linéaires. Il convient donc, avant de rentrer dans le cœur du sujet, de comprendre ce qu'est une régression linéaire.

➤ Principes d'une régression linéaire [10]:

Une alternative intéressante à la régression linéaire multiple consiste à remplacer une matrice des données prédictives X comprenant n lignes et m colonnes, par une nouvelle matrice, dérivée de X , qu'on désigne par T , comprenant le même nombre de lignes (observations) que X , mais un nombre de colonnes k très inférieur à m . On impose, de plus, que les colonnes de la matrice T soient des combinaisons linéaires des variables d'origine. Sous forme matricielle, la relation s'écrit :

$$T = XW \quad (\text{II-1})$$

Avec

W la matrice de dimensions $m \times k$ des coefficients définissant les combinaisons linéaires.

T est donc une nouvelle matrice dont les colonnes forment des « variables artificielles », obtenues par combinaison linéaire des variables d'origine.

Après cette transformation, la régression linéaire multiple est appliquée sur le tableau T à la place de X . Le problème est donc de déterminer W de manière à avoir une matrice de variables prédictives T plus adaptée au calcul de la régression que la matrice X d'origine.

La régression PLS est fondée sur cette approche. Notons que cette méthode met l'accent sur la prédiction de la réponse et pas nécessairement sur la mise en évidence d'une relation entre les variables. Ce qui signifie que PLS n'est pas appropriée pour désigner les variables ayant un effet négligeable sur la réponse, mais quand le but est la prédiction et qu'il n'y a pas besoin de limiter le nombre de variables mesurées, PLS est un outil très utile.

Établissement du modèle PLS1 simple :

Elle comprend le calcul de la matrice T , dont les éléments sont les *scores* et les colonnes les *composantes*, obtenue par l'application d'une relation de la forme :

$$T = XW \quad (\text{II-2})$$

Avec

W matrice des poids ou *loadings*

X matrice des données prédictives centrées, comprenant n lignes et m colonnes.

Dans la régression PLS, le calcul des composantes T se fait en tenant compte de la variable à prédire y . Plus précisément, on cherche à effectuer une double modélisation (fig.2-2) correspondant aux deux relations :

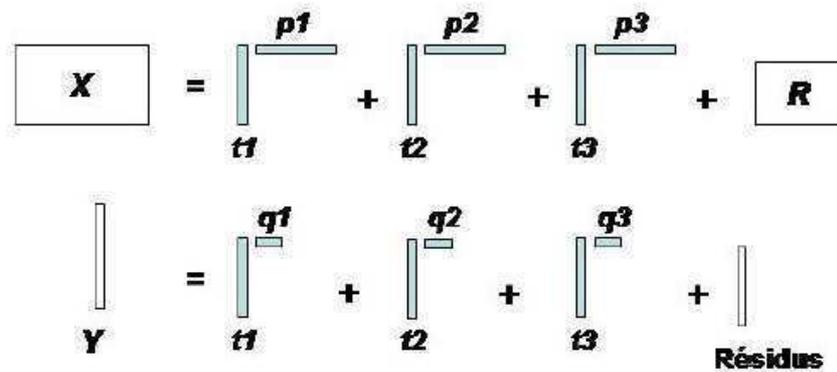
$$X = TP + R \tag{II-3}$$

$$y = Tq + f \tag{II-4}$$

Avec

R , matrice des résidus, associée à la prédiction de X

f , vecteur des résidus associé à la prédiction de y .



FigII-2 : Modèle de régression PLS (exemple d'un modèle à 3 dimensions)

La première étape consiste à calculer t_1 , la première composante. On estime ensuite les paramètres des modèles (II.9) et (II.10) à une seule composante, soit :

$$X = t_1 p_1 + R_1 \text{ et } y = t_1 q_1 + f_1 \tag{II-5}$$

Avec

t_1 , de dimension $n \times 1$

p_1 , de dimension $1 \times m$

q_1 , de dimension 1×1 (nombre).

Le deuxième modèle associé à X ainsi obtenu indique qu'une ligne x_i d'indice i de X est égale à la somme de deux « signaux purs » représentés par les vecteurs p_1 et p_2 pondérés par les valeurs t_{1i} et t_{2i} , soit :

$$x = t_{1i} p_1 + t_{2i} p_2 \quad (\text{II-6})$$

L'introduction de nouvelles composantes dans le modèle se fait selon la même procédure : ayant un modèle à k composantes (ou k dimensions), on crée un nouveau modèle à $k + 1$ dimensions en calculant tout d'abord une nouvelle composante t_k , puis les paramètres des deux modèles couplés :

$$X = t_1 p_1 + t_2 p_2 + \dots + t_k p_k + t_{k+1} p_{k+1} + R_{k+1} \quad (\text{II-7})$$

$$y = t_1 q_1 + t_2 q_2 + \dots + t_k q_k + t_{k+1} q_{k+1} + f_{k+1} \quad (\text{II-8})$$

Ce qui s'écrit, de manière équivalente, sous les formes matricielles (II-7) et (II-8).

À une étape k donnée, la composante t_k est déterminée à partir des résidus R_{k-1} et f_{k-1} de l'étape précédente.

Etablissement du modèle de La régression PLS2 :

La régression PLS2 s'applique dans le cas où plusieurs variables sont à prédire à partir de la même matrice de données prédictives X . Les données à prédire forment maintenant la matrice Y , comprenant n lignes et r colonnes.

La démarche et les algorithmes sont très voisins de ceux suivis dans la régression PLS simple (généralement dénommée *PLS1*) décrits précédemment.

Considérons les données initiales centrées X_0 et Y_0 . On cherche à calculer une première composante t_1 , combinaison linéaire des colonnes de X_0 qui soit à la fois représentative de X_0 et de Y_0 . Pour cela, on s'intéresse tout d'abord à deux combinaisons linéaires associées respectivement à X_0 et à Y_0 soit :

$$t_1 = X_0 w_1 \text{ et } u_1 = Y_0 c_1 \quad (\text{II-9})$$

Avec w_1 et c_1 vecteurs de norme unitaire (à déterminer).

Le critère à optimiser est une extension, dans le cas où Y est multivariée, de celui adopté pour la régression PLS1. On détermine w_1 et c_1 de manière à maximiser la covariance entre t_1 et u_1 .

L'algorithme est ensuite presque identique à celui de la régression PLS1. On effectue à nouveau une double modélisation :

$$X_0 = t_1 p_1 + X_1 \text{ et } Y_0 = t_1 q_1 + Y_1 \quad (\text{II-10})$$

Les éléments de q_1 sont les coefficients des régressions linéaires simples effectuées entre t_1 et chaque colonne de Y_0 . Dans cette étape, la nature symétrique de l'algorithme disparaît puisque à la fois X_0 et Y_0 sont estimés à partir de t_1 , qui est une combinaison linéaire des colonnes de X_0 , tandis que u_1 , combinaison linéaire des colonnes de Y_0 , n'intervient pas dans ces relations.

Les itérations suivantes sont similaires à cette première étape et sont également analogues à celles de PLS1. On peut, comme précédemment, estimer les coefficients de la régression PLS s'appliquant directement sur la matrice X . Pour chaque dimension testée notée k , ces coefficients peuvent être regroupés dans une matrice B_k de dimensions $m \times r$.

➤ **Interprétation du modèle PLS :**

Le modèle PLS, nous permet de former de nouvelles variables x , (t_k), qui sont des combinaisons linéaires des x et qui sont utilisées comme prédicteurs de Y . Ainsi PLS est basé sur un modèle linéaire.

Tous les paramètres, t , u , w , et q sont déterminés par un algorithme PLS. Les scores t et u contiennent des informations sur les objets et les corrélations/ non corrélations entre ces différents objets [11].

Les poids w et q donnent des informations sur la manière dont la quelle les différentes variables se combinent pour former des relations quantitatives entre X et Y , et par conséquent fournir une interprétation des scores t et u . Ces poids w expriment à la fois les corrélations positives entre X et Y et les corrélations nécessaires pour prédire Y à partir de X .

La régression PLS permet ainsi de conserver toutes les variables explicatives tout en obtenant une équation de régression cohérente.

References:

- [1] Pearson K. (1901):*Phil. Mag.* 2, n°11, 559-572.
"On lines and planes of closest fit to systems of points in space"
- [2] Hotelling H. (1933): "*J. Educ. Psy.* 24, 417-441, 498-520.
"Analysis of a complex of statistical variables into principal components".
- [3] H. Hotelling, *Journal of Educational Psychology*, 24 (1933) 417- 441
"Analysis of a complex of statistical variables into principal components",
- [4] C. Duby, S. Robin, "*Analyse en Composantes Principales*", Département O.M.I.P.(2006).
- [5] Escoffier B., Pagès J. (1990) –«*Analyses factorielles simples et multiples* ». Dunod, Paris.
- [6] Escoffier B., Pagès J. (1997) – « *Initiation aux traitements statistiques, méthodes* », *méthodologies*. Dida Stat, PUR, Rennes.
- [7] Lebart L., Morineau A., Piron M. (1995) – Dunod, Paris
« *Statistique exploratoire multidimensionnelle* ».
- [8] Saporta G. (1990) – « *Probabilités, analyse des données et statistique* ». Dunod, Paris
- [9] S. Wold, M. Sjostrom, L. Eriksson, "*PLS-regression : a basic tool of chemometrics* ", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 58 (2001) 109-130.
- [10] Juan Rosas Cédric Lacour, « *Etude, classification par spectroscopie proche infra rouge (NIR) des produits cosmétiques* », thèse de l'université de Brest soutenue 2007
- [11] A. Hoskuldsson, "*Variable and subset selection in PLS regression*", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 55 (2001) 23–38.

CHAPITRE III :
RÉSULTATS ET
DISCUSSIONS

III-1/Introduction :

Des prédictions théoriques, basées sur le modèle de Zener, menées par Dietl et ses collaborateurs [1] ont permis de prédire les températures de curie pour différents semiconducteurs magnétiques dilués, ce qui a motivé de nombreux travaux expérimentaux concernant les II-VI et les III-V.

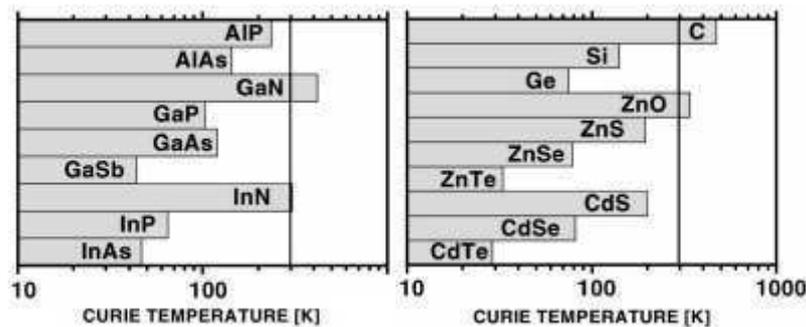


Fig III.1 : températures de curie calculées pour différents semiconducteurs avec une concentration de 5% de Mn et une densité de trous de $3.510^{20} \text{cm}^{-3}$

Dans ce chapitre nous présentons, les résultats liés à l'utilisation de l'Analyse en composantes principales (ACP) et la régression (PLS), appliquées sur les résultats apportés par le modèle théorique de Dietl et al, en portant l'accent sur les semiconducteurs II-VI et III-V. Afin d'avoir une cohérence dans notre base de données on a pris en considération seulement les semiconducteurs qui cristallisent dans la structure zinc blende. Les calculs ont été faits avec ces deux techniques en utilisant le logiciel XLSTAT décrit en annexe.

Comme on le remarque sur la figure III.1 les semiconducteurs II-VI et III-V, bien qu'ils soient dans les mêmes conditions de dopage (une concentration de 5% de Mn et une densité de trous de $3.510^{20} \text{cm}^{-3}$), présentent des températures de curie différentes ce qui nous a poussé à se poser la question : pourquoi ce comportement ? « Pourquoi les semiconducteurs dopés avec la même concentration présentent des température de curie différentes ? »

Afin de pouvoir répondre à cette question, nous avons construit une base de données pour les différents semiconducteurs binaires II-VI et III-V, comportant des propriétés telles le paramètre de maille (a), le facteur d'ionicté de Philips (f_i), le module de compressibilité (B), ainsi que l'énergie de gap (E), les distances interatomiques ($d_{\text{cation-cation}}$, $d_{\text{cation-anion}}$), les rayons atomiques des cations et des anions (R_{ac} et R_{aa}) et rayons ioniques des cations (r_i), et enfin la température de curie (T) déduite du modèle de Dietl (*fig. III.1*), et grâce à cette base

de données, nous allons identifier les tendances entre les différentes propriétés de ces semiconducteurs, ainsi que leurs corrélations avec la température de curie.

III-2/Base de données :

III-2.1- Définition :

Une base de données, usuellement abrégée en BD ou BDD, est un ensemble structuré et organisé permettant le stockage de grandes quantités d'informations afin d'en faciliter l'exploitation.

matériaux	a(Å)	d _{cc} (Å)	d _{ca} (Å)	f _i	E(ev)	B(GaP)	R _{ac} (Å)	R _{aa} (Å)	r _i	T(K)
ZnS	5,409	3,824	2,342688	0,623	3,73	77,1	1,23	1	0,7	200
ZnSe	5,671	4,01	2,483644	0,63	2,72	62,4	1,23	1,2	0,7	80
ZnTe	6,01	4,314	2,601974	0,609	2,27	51	1,23	1,4	0,7	35
CdS	5,825	4,137	2,4997	0,685	2,46	61,6	1,49	1	1	200
CdSe	6,077	4,3	2,68517	0,699	1,67	53,1	1,49	1,2	1	80
CdTe	6,482	4,583	2,8728	0,717	1,51	42,4	1,49	1,4	1	30

Tableau III.1 : Semiconducteurs II-VI [2], [3],[4]

x	a(Å)	d _{cc} (Å)	d _{ca} (Å)	f _i	E(ev)	B(GaP)	R _{ac} (Å)	R _{aa} (Å)	r _i	T(K)
AlP	5,47	3,853	2,38604	0,307	3,91	92,8	1,43	1,1	0,5	250
AlAs	5,66	4,002	2,481147	0,274	3,01	77,9	1,43	1,2	0,5	150
GaN	4,51	3,189	1,8716	0,5	3,23	196	1,22	0,8	0,6	400
GaP	5,45	3,853	2,38548	0,327	2,76	88,19	1,22	1,1	0,6	112
GaAs	5,65	3,995	2,49	0,31	1,43	75,5	1,22	1,2	0,6	125
GaSb	6,09	4,306	2,693	0,261	0,72	56,31	1,22	1,4	0,6	45
InP	5,87	4,15	2,58047	0,421	1,35	72,3	1,62	1,1	0,8	65
InAs	6,06	4,285	2,68122	0,357	0,359	57,94	1,62	1,2	0,8	50

Tableau III.2 : Semiconducteurs III-V [2], [3],[4]

III-3/Analyse des données :

III-3.1-L'analyse en composantes principales (ACP):

➤ Choix des axes :

Pour un plan factoriel donné, on regarde le pourcentage de l'information du nuage initial retranscrite par le plan factoriel. Ainsi, un axe expliquant moins de 10% sera rarement intéressant, les axes sont rangés dans l'ordre décroissant, de telle manière que le premier plan factoriel - constitué par les deux premiers axes factoriels - soit toujours celui qui est le plus riche en renseignements sur les propriétés du nuage étudié. Dans notre exemple, les axes F1 (PC1) et F2 (PC2) sont les plus riches en information (fig. III.2).

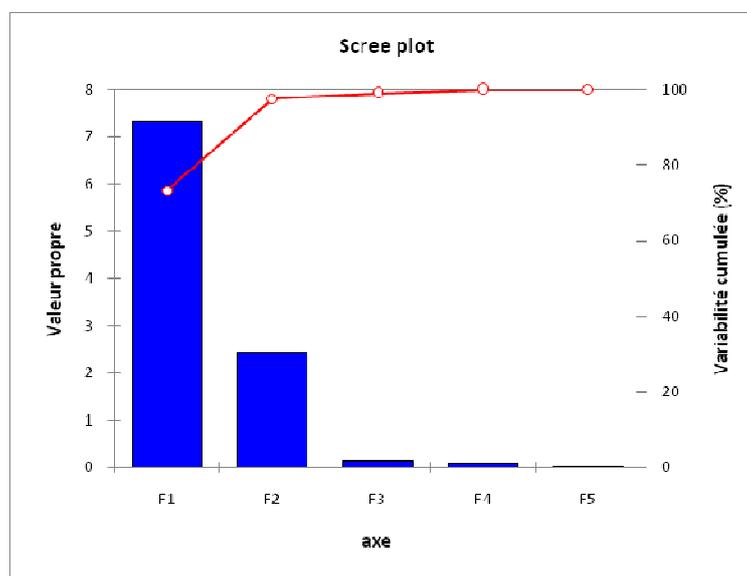


Fig III.2 : Représentation graphique des axes

L'analyse en composantes principales nous déduit les axes principaux, dans notre cas la première composante principale (PC1) est le vecteur propre qui correspond à la plus grande valeur propre, et (PC2) est le vecteur propre correspondant à la deuxième plus grande valeur propre. D'après les figures [III.3-a] et [III.3-b] on voit que (PC1) capture 97,59% (90.51%) du désaccord dans l'ensemble de données, et (PC2) capture 24.37% (20.94%) du désaccord respectivement pour les semiconducteurs II-VI et III-V. Aucun autre axe principal (PC) n'est inclus du fait qu'ils ne fournissent pas des informations significatives (utile).

➤ Interprétation des données :

Le premier résultat intéressant à identifier dans l'analyse en composantes principales est la matrice des corrélations : les deux tableaux suivants correspondent aux matrices de corrélations des semiconducteurs II-IV et III-V respectivement :

Variables	a	dcc	dca	fi	E	B	Rac	Raa	ri	T
a	1	0,995	0,990	0,689	-0,941	-0,970	0,640	0,767	0,640	-0,728
dcc	0,995	1	0,975	0,633	-0,935	-0,980	0,601	0,798	0,601	-0,745
dca	0,990	0,975	1	0,704	-0,937	-0,954	0,624	0,761	0,624	-0,758
fi	0,689	0,633	0,704	1	-0,715	-0,544	0,963	0,080	0,963	-0,118
E	-0,941	-0,935	-0,937	-0,715	1	0,948	-0,701	-0,644	-0,701	0,704
B	-0,970	-0,980	-0,954	-0,544	0,948	1	-0,510	-0,840	-0,510	0,830
Rac	0,640	0,601	0,624	0,963	-0,701	-0,510	1	0,000	1,000	-0,012
Raa	0,767	0,798	0,761	0,080	-0,644	-0,840	0,000	1	0,000	-0,933
ri	0,640	0,601	0,624	0,963	-0,701	-0,510	1,000	0,000	1	-0,012
T	-0,728	-0,745	-0,758	-0,118	0,704	0,830	-0,012	-0,933	-0,012	1

Tableau III.3 : Matrice de corrélation des II-VI

Variables	a	dcc	dca	fi	E	B	Rac	Raa	ri	T
a	1	1,000	0,999	-0,648	-0,709	-0,973	0,453	0,904	0,364	-0,944
dcc	1,000	1	0,999	-0,645	-0,716	-0,972	0,451	0,903	0,370	-0,948
dca	0,999	0,999	1	-0,666	-0,697	-0,982	0,439	0,907	0,347	-0,947
fi	-0,648	-0,645	-0,666	1	0,126	0,747	0,128	-0,854	0,444	0,554
E	-0,709	-0,716	-0,697	0,126	1	0,585	-0,260	-0,564	-0,737	0,762
B	-0,973	-0,972	-0,982	0,747	0,585	1	-0,382	-0,907	-0,231	0,932
Rac	0,453	0,451	0,439	0,128	-0,260	-0,382	1	0,074	0,566	-0,348
Raa	0,904	0,903	0,907	-0,854	-0,564	-0,907	0,074	1	0,015	-0,838
ri	0,364	0,370	0,347	0,444	-0,737	-0,231	0,566	0,015	1	-0,471
T	-0,944	-0,948	-0,947	0,554	0,762	0,932	-0,348	-0,838	-0,471	1

Tableau III.4 : Matrice de corrélation des III-V

En se basant sur les deux tableaux, on remarque que la **température de curie** est fortement corrélée à (**E** et **B**) avec des valeurs (**0.704**), (**0.830**) respectivement, et elle est inversement corrélée à (**a**, **d_{cc}**, **d_{ca}** et **fi**) avec des valeurs (**-0.728**), (**-0.745**) et (**-0.758**) pour les semiconducteurs (II-VI). Pour les semiconducteurs (III-V), la **température de curie** est inversement corrélée à (**a**, **d_{cc}** et **d_{ca}**) avec des valeurs (**-0,944**), (**-0,948**) et (**-0,947**) et elle est fortement corrélée à (**E**, **B** et **fi**) avec des valeurs (**-0,944**), (**-0,948**) et (**-0,947**).

L'analyse des résultats de l'ACP pour les semiconducteurs II-VI et les III-V, est donnée par les graphes des observations "score plot" et des variables "loading plot".

Les "score plot" donnent des informations sur les échantillons et traite la façon dont ils se comportent et les "loading plot" donnent des informations sur les relations qui existent entre les propriétés. Le résultat des "Score plot" de cette analyse est montré sur les figures (III.2-a) et (III.2-b) :

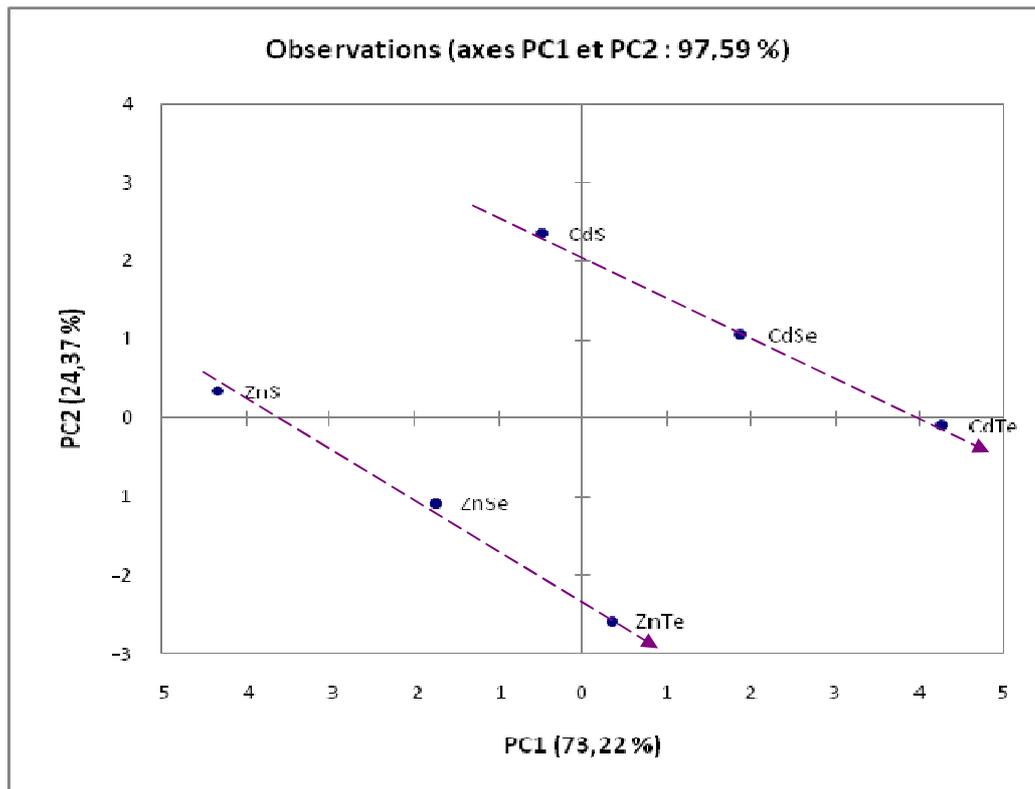


Fig III.2-a : Graphe des observations pour les semiconducteurs II-VI

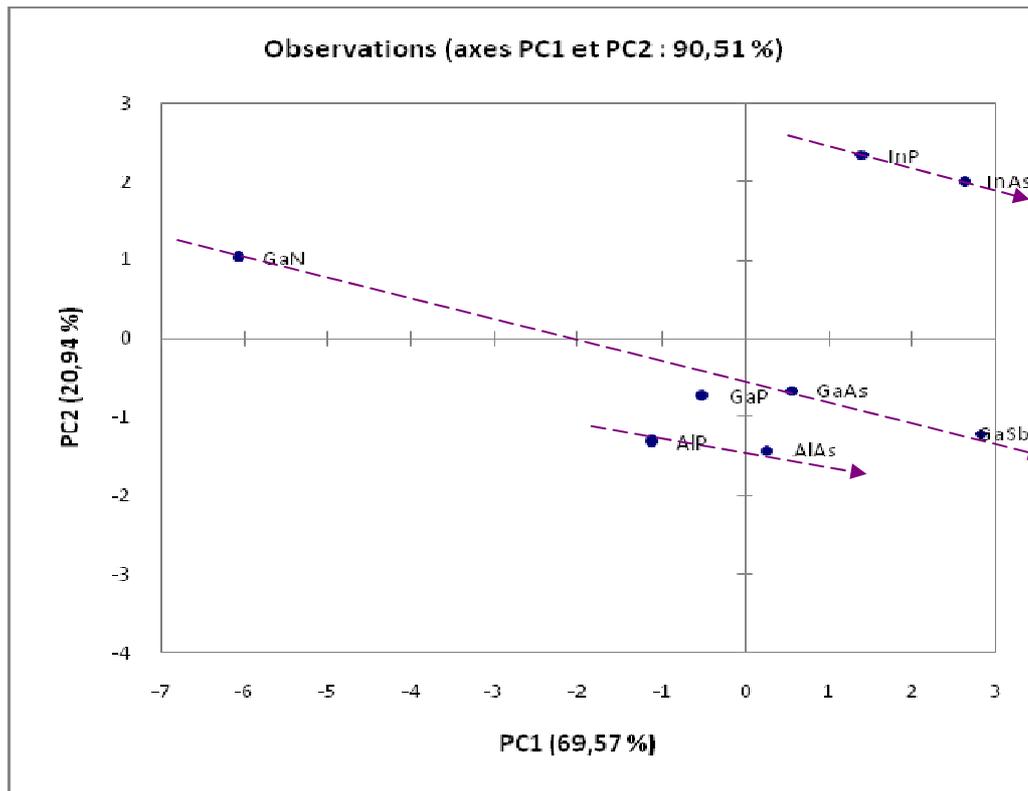
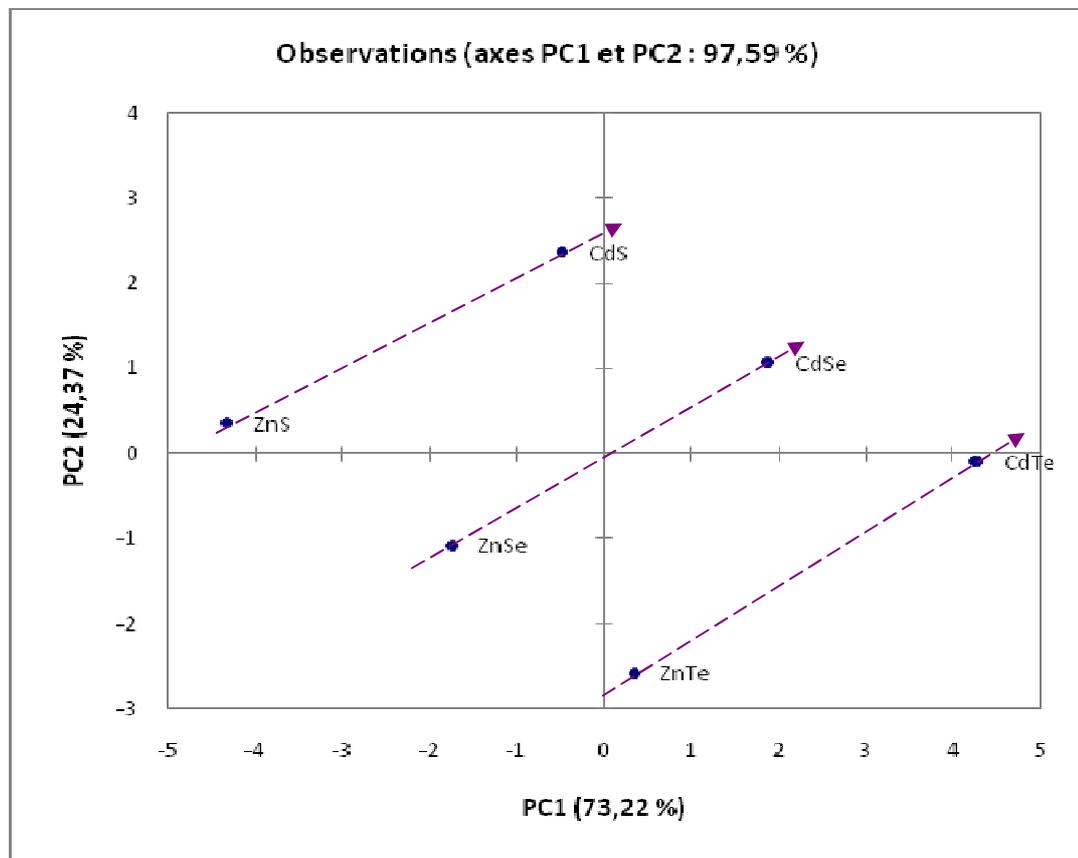


Fig III.2-b : Graphe des observations pour les semiconducteurs III-V

Pour cette analyse, le signe de chaque composante principale n'a aucune signification. En observant les deux graphes ci-dessus il s'avère que l'axe principale PC1 est fortement lié à la variation de la taille de l'anion, quand la valeur de l'axe PC1 augmente la taille des anions augmente (CdS, CdSe, CdTe) ainsi que pour (ZnS, ZnSe, ZnTe) comme le montre la figure (III-2-a) pour les II-VI, et la même constatation pour les III-V dans la figure (III.2-b) (InP, InAs), (AlP, AlAs) et (GaN, GaP, GaAs, GaSb).

La même remarque pour l'axe PC2 qui capture la variation de la taille des cations, quand la valeur de l'axe PC2 augmente la taille des cations augmente, comme le montre les figures (III.3-a) et (III.3-b).



figIII.3-a : Variation des éléments en fonction de la taille de l'anion

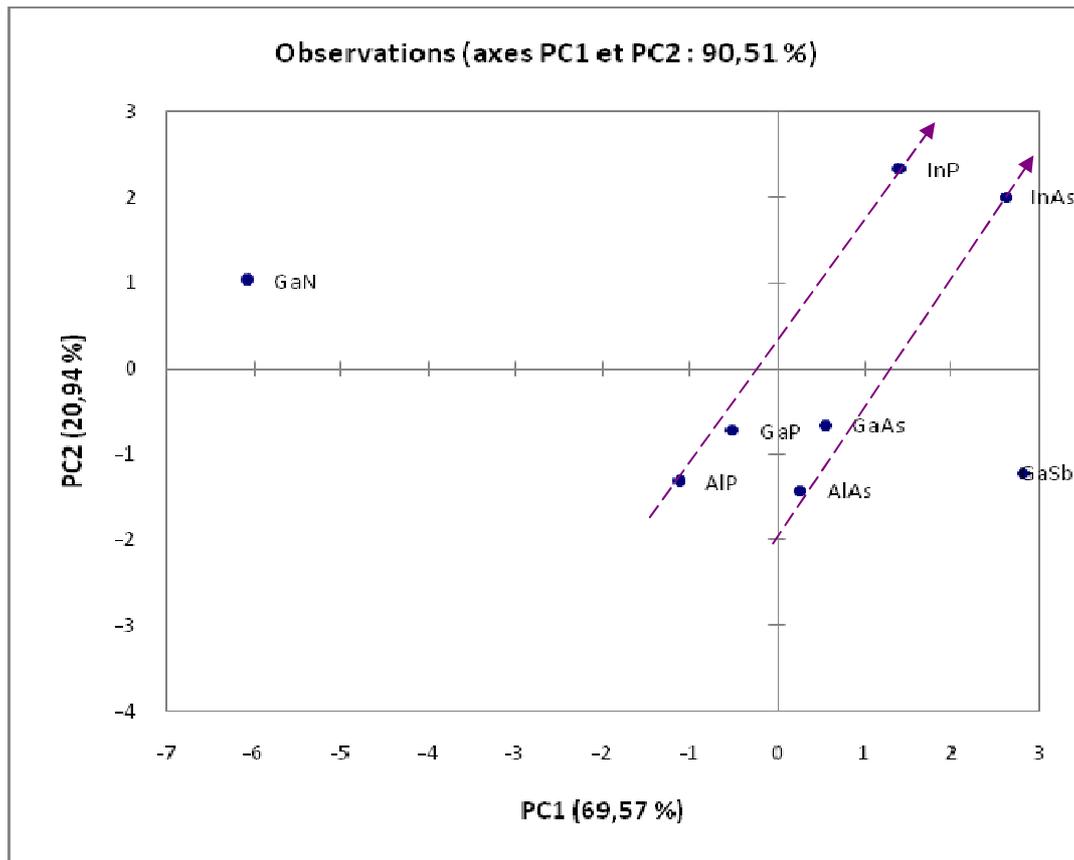


Fig III.3-b : Variation des éléments en fonction de la taille de l'anion

Le graphe qui représente les variables (les propriétés) ou les descripteurs est (loading plot) et celui qui représente les observations est (score plot), dans notre cas les observations sont les semi conducteurs. Les figures (III.4-a) et (III.4-b) représentent la disposition des variables correspondants aux observations représentées sur la figure (III.2-a) et (III.2-b). On peut classer les résultats en deux clusters.

Les axes principaux sont identiques pour le graphe des observations (score plot) et le graphe des variables (loading plot) donc l'information dans ces deux graphes peut être comparée directement.

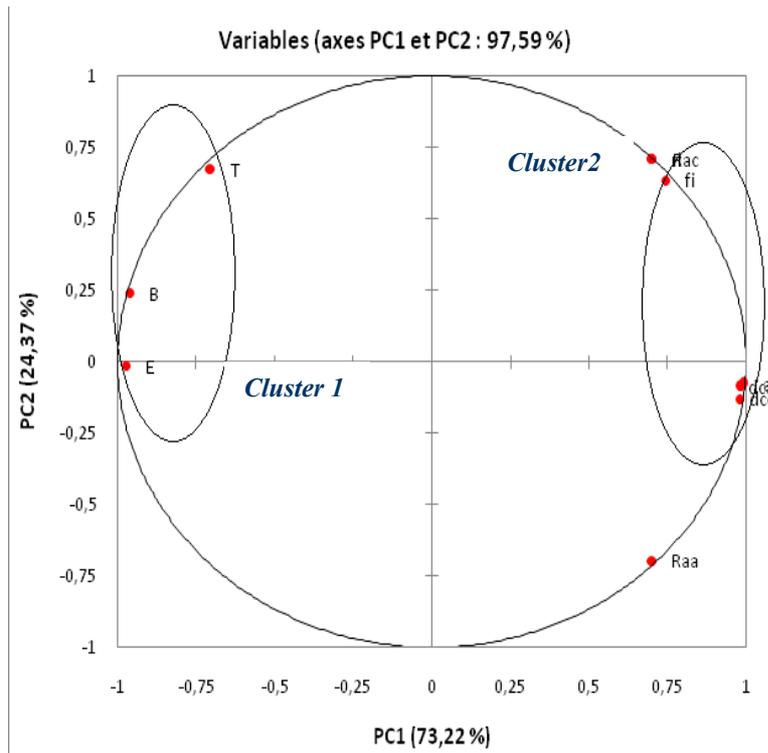


Figure (III.4-a) : Graphe des variables (loadings plot) des semiconducteurs II-VI

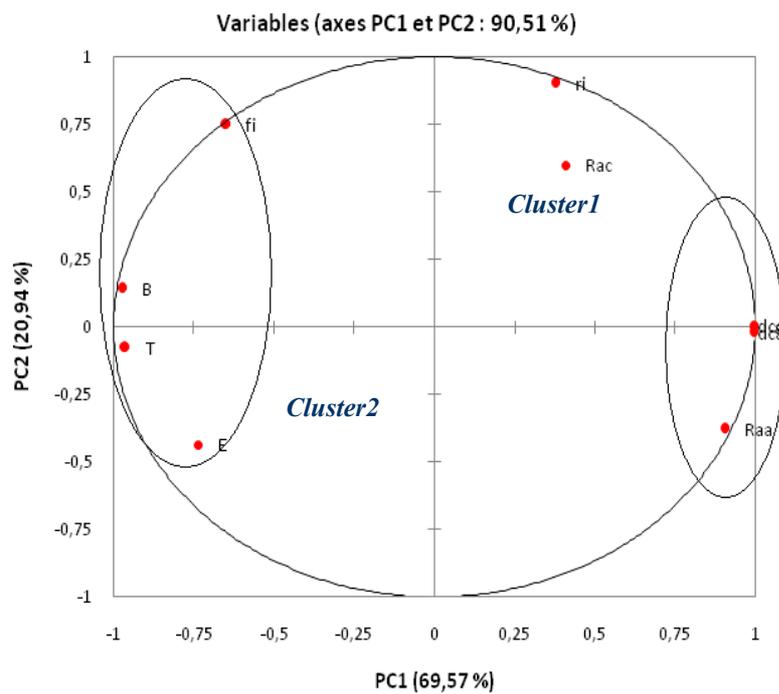


Figure (III.4-b) : Graphe des variables (loadings plot) des semiconducteurs III-V

Le cercle des corrélations représenté par les figures (III.4-a) et (III.4-b) est aussi utile pour interpréter la signification des axes. Dans notre cas l'axe PC1 est clairement lié aux clusters 1 et 2, par conséquent les propriétés dans le cluster 1 sont inversement corrélées avec les propriétés dans le cluster 2, alors que les propriétés dans le même cluster sont fortement corrélées, ainsi on peut déduire que la température de curie (T) est fortement corrélée avec B,

E et f_i (bulk, gap et facteur d'ionicté) et inversement corrélé à (a , R_{aa} , d_{ca} et d_{aa}) pour les semiconducteurs (III-V). dans le cas des semiconducteurs (II-VI) la température de curie est fortement corrélée avec le bulk et le gap (E,B) et elle est inversement corrélée a (a , R_{aa} , d_{ca} , d_{aa} et f_i).

On remarque aussi dans les figures (III.4-a) (III.4-b) que le paramètre de réseau (a) est inversement proportionnel avec le module de compressibilité (B). En effet, plus le paramètre de maille est petit plus le matériau est incompressible.

On constate que la température de curie est aussi inversement corrélée avec le paramètre de maille, ainsi plus le paramètre de maille est petit plus la température augmente, c'est le cas du GaN pour les III-V avec un paramètre de maille ($a=4.51 \text{ \AA}$) et une $T=400 \text{ °K}$ (figure III.2-b). le GaN présentent aussi la valeur la plus élevée de bulk et d'ionicté.

Les résultats précédents peuvent être confirmés par les graphes des biplot superposant les échantillons et les propriétés :

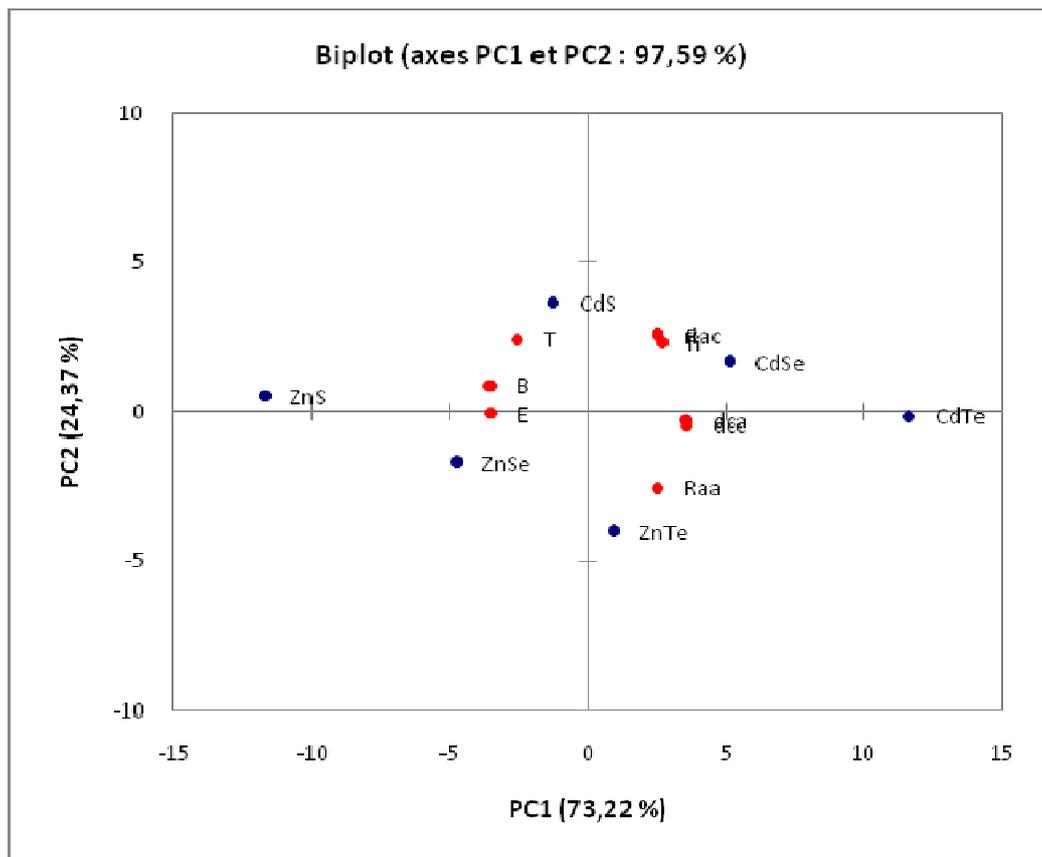


Figure (III.5-a) : Graphe superposant les échantillons et les variables (bibplot) des semiconducteurs II-VI

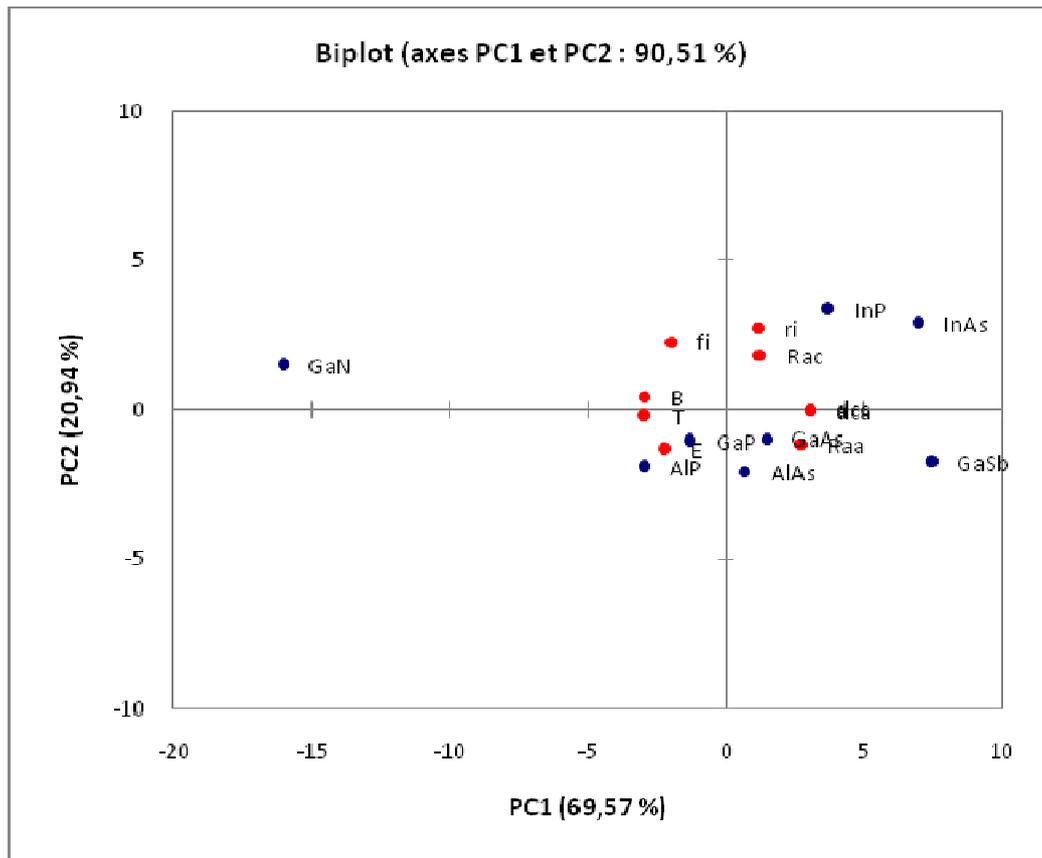


Figure (III.5-b) : Graphe superposant les échantillons et les variables (bibplot) des semiconducteurs III-V

En se basant sur les graphes (III.5-a) et (III.5-b) on peut déduire aussi que la température est liée à la variation de la taille des anions, ainsi en allant vers les PC1 positifs, la taille des anions augmente et la température diminue, comme on peut le voir pour la série des semiconducteurs (II-VI) : (CdS,CdSe,CdTe) la température varie respectivement (200K,80K,30K) et pour (ZnS,ZnSe, ZnTe) on a respectivement (200K,80K,35K).la même constatation pour les séries des semiconducteurs (II-V) : (InP,InAs)la température varie respectivement (65K,50K),on aussi la série (GaN,GaP,GaAs ;GaSb) avec des températures qui varient respectivement (400K,112K,125K,45K).

Par conséquent, et en se basant sur les graphes (III-5-a) et (III-5-b), on peut répondre à la question posée au début de notre étude « pourquoi les semiconducteurs dopés avec la même concentration présentent des températures de curie différentes ? ».

On peut conclure que la température de curie pour les semiconducteurs II-VI ou III-V est fortement corrélée à la taille des anions, mais aussi à d'autres propriétés tels que le paramètre de maille, le bulk et le gap. Ainsi les semiconducteurs avec un petit paramètre de maille et

présentant des valeurs de gap et bulk élevées sont les semiconducteurs ayant des températures de curie les plus élevées tel que le GaN (400 °K).

L'utilisation de PCA ici démontre comment l'informatique peut être employée pour examiner l'information afin de déterminer ce qui est nécessaire et utile, et employer alors cette connaissance pour la conception de nouveaux matériaux.

III-3.2-Le modèle PLS (partiel least square):

➤ **Résultats graphiques de la régression PLS :**

L'avantage de la régression PLS est la possibilité d'obtenir des graphiques facilement interprétables, qui nous permettent de donner les relations entre les variables explicatives entre elles ou les variables dépendantes entre elles, ainsi qu'entre variables dépendantes (les propriétés) et explicatives (les semiconducteurs).

L'un des premiers résultats du PLS c'est le graphe des corrélations (Figure III.6) ou plus précisément le cercle de corrélations, qui traduit bien les corrélations à chaque groupe de variables X et Y.

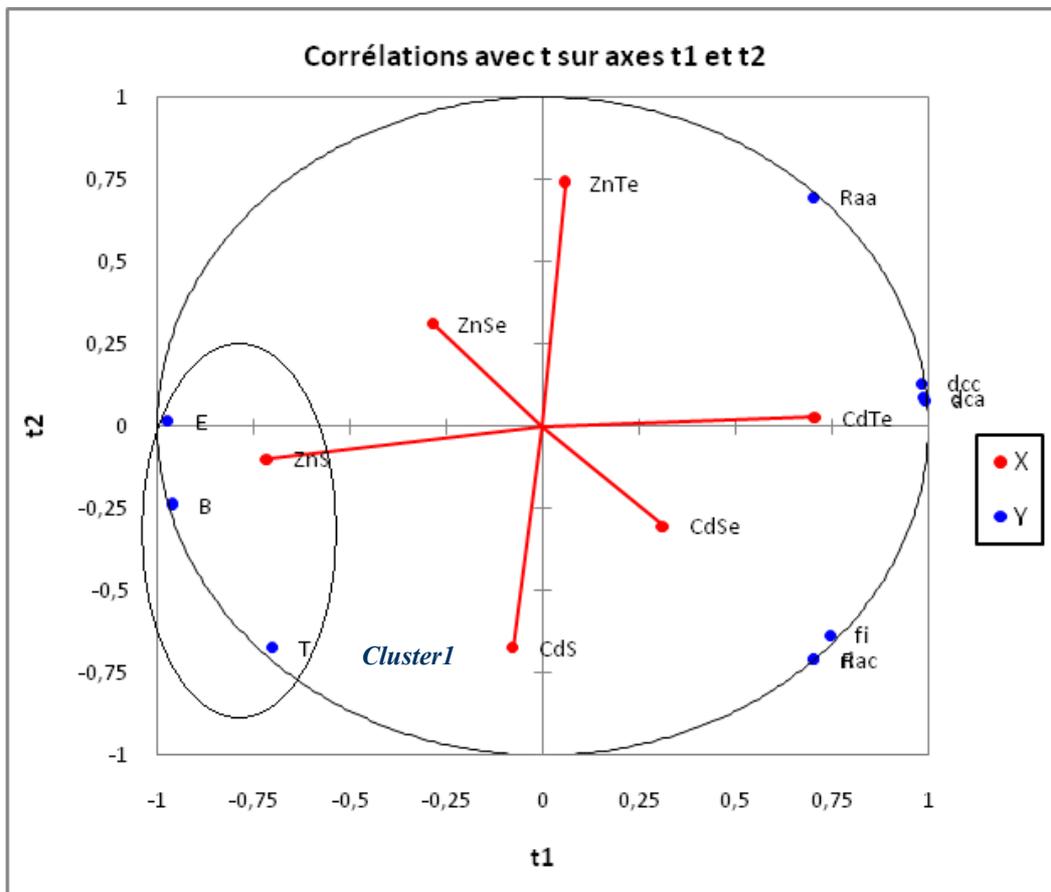


Figure (III.6-a) : Graphe des observations (t1,t2) des semiconducteurs II-VI.

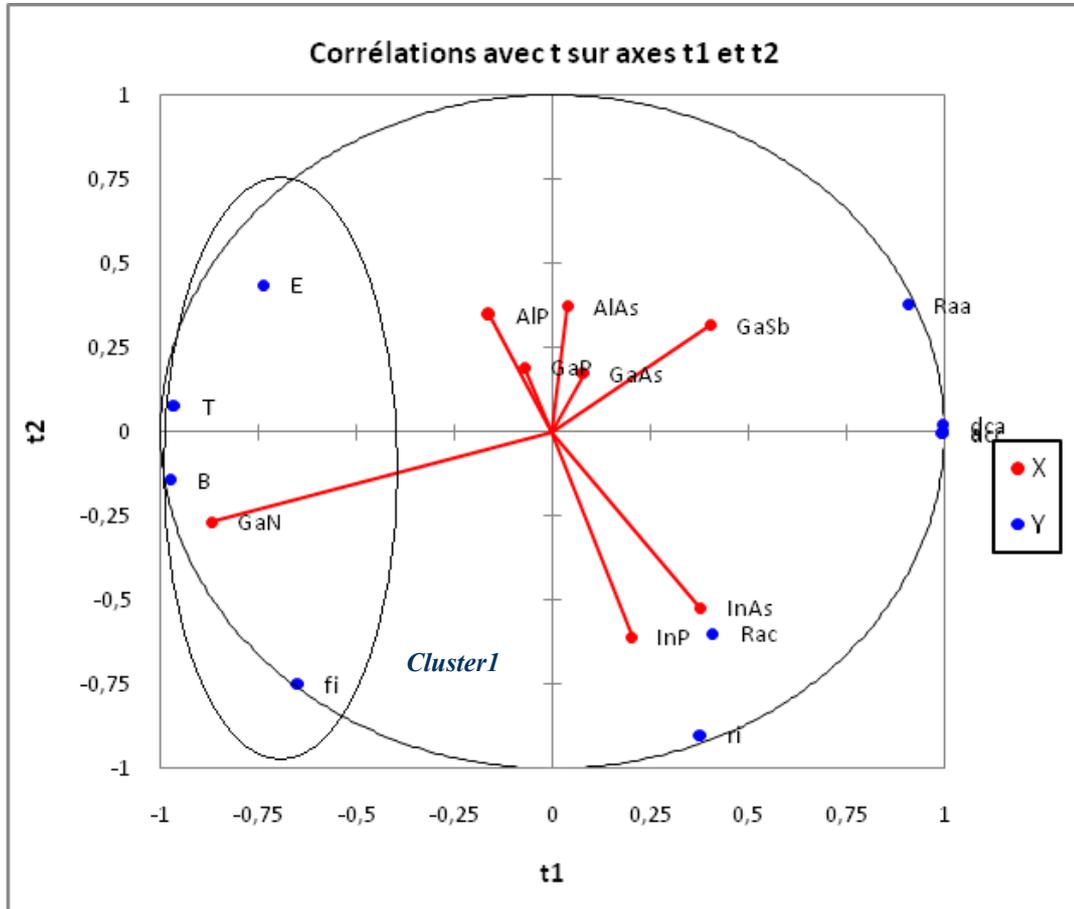


Figure (III.6-b) : Graphe des observations (t1,t2) des semiconducteurs III-V.

Ces graphes des observations X (X- Scores) nous montrent bien que les variables dépendantes (les propriétés) sont bien représentatives dans le graphique, elles sont globalement bien corrélées avec les variables explicatives (les semiconducteurs). En ce qui concerne les variables explicatives, on remarque que plus la taille des anions augmente dans la série (CdS, CdSe, CdTe) ainsi que pour la série des (ZnS, ZnSe, ZnTe) la température diminue, et la même constatation pour les III-V pour la série des semiconducteurs (InP, InAs) et (AlP, GaP, AlAs, GaSb). On remarque que le ZnS est lié au **-cluster 1**-[figure (III-6-a)] ce qui indique qu'il a des élevées de température de curie, gap, et bulk. La même remarque pour le

GaN est bien lié au *-cluster 1-* [figure III.6-b] ce qui indique qu'il a la plus grande valeur de température de curie, ainsi que des valeurs très élevées de (gap,bulk et de facteur d'ionicté).

➤ **Mesures de l'importance de variables :**

Dans le modèle PLS une variable X_k peut être importante pour la modélisation de Y. Un résumé de l'importance d'une variable X_k pour X et Y à la fois est donné par le graphe des VIP (Variable Importance for the Projection) pour chacune des variables explicatives, sur chaque composante. Cela permet d'identifier rapidement quelles sont les variables explicatives les plus importantes sur l'ensemble des modèles (figure III-7).

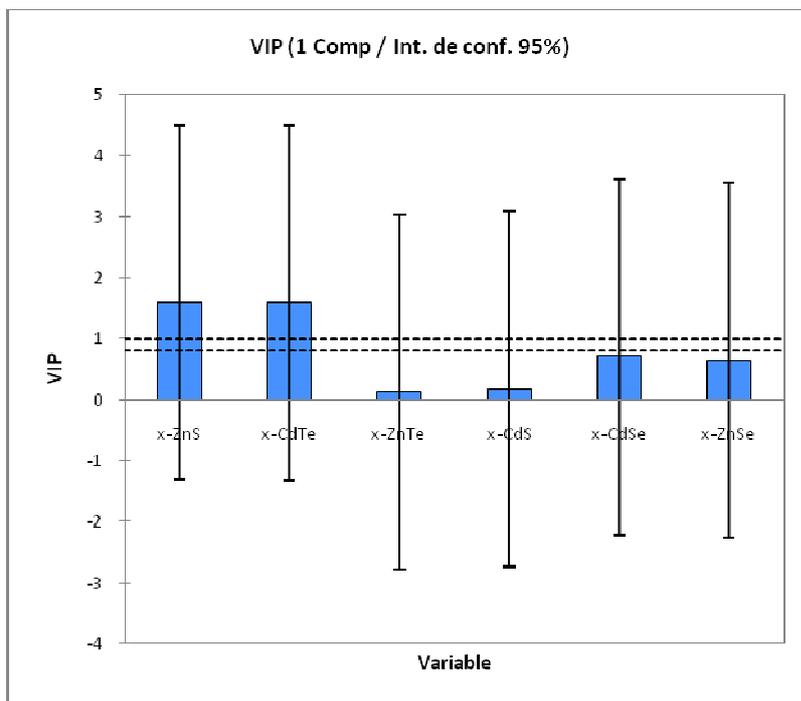
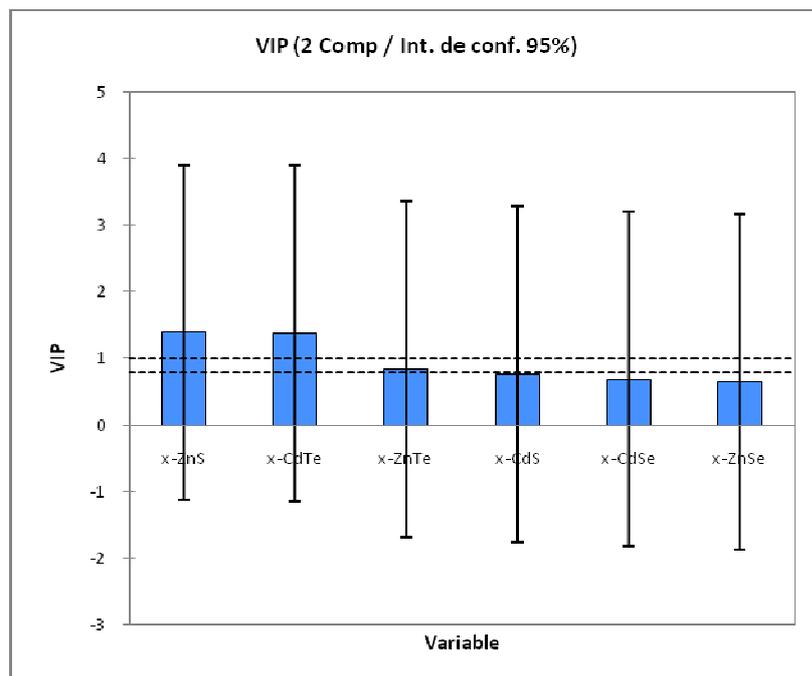


Figure III.7-a : VIP pour les deux premières composantes pour les semiconducteurs II-VI



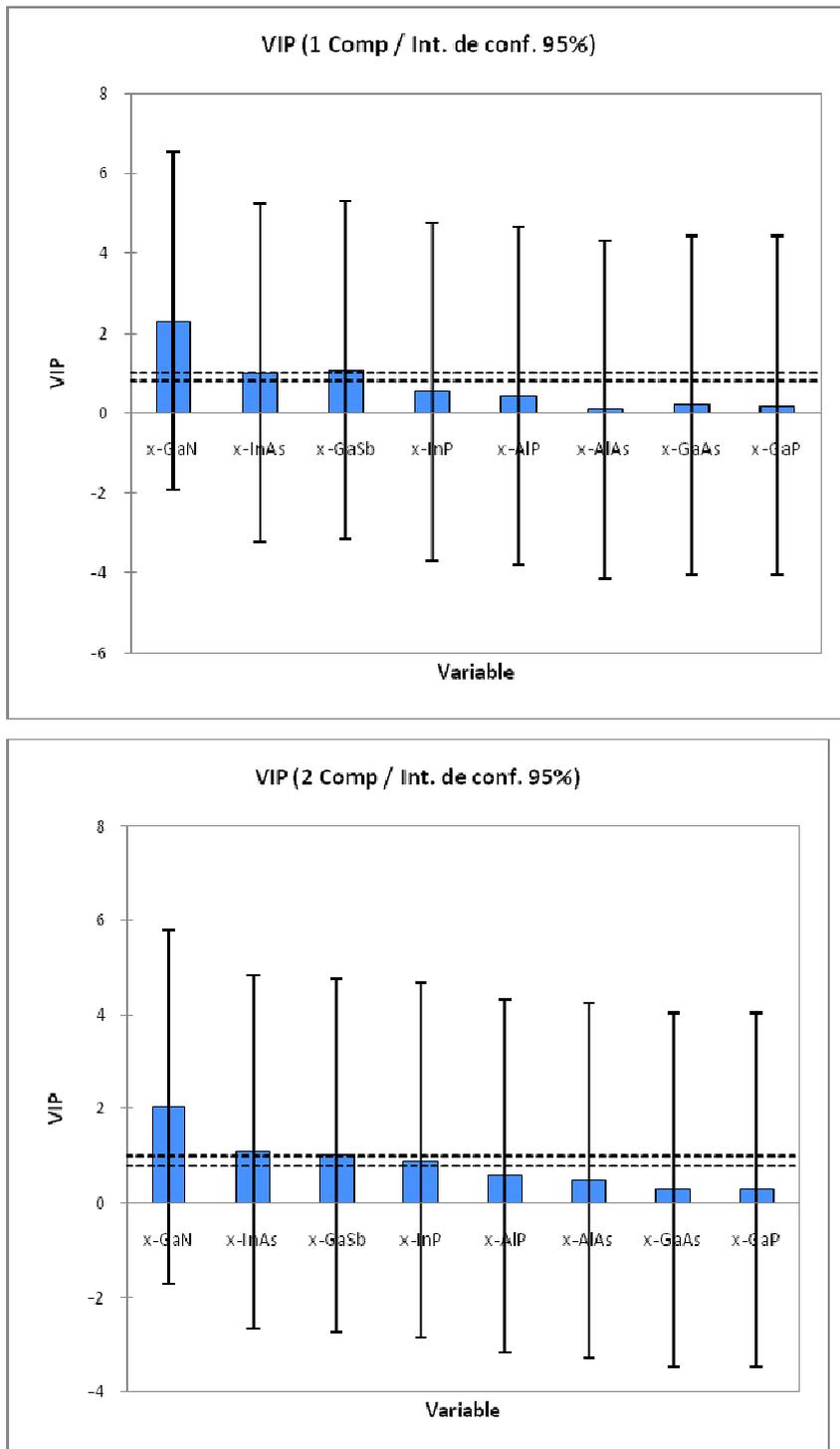


Figure III.7-b : VIP pour les deux premières composantes pour les semiconducteurs III-V

Sur la première composante, [ZnS,CdTe], [GaN,InAs,GaSb,InP] apparaissent comme étant influentes pour les semiconducteurs II-VI et III-V respectivement, pour la deuxième composante c'est [ZnS,CdTe,CdS,ZnTe], [GaN,InAs,GaSb,InP] qui influence le modèle.

➤ Les résidus et prédictions:

Le modèle PLS permet aussi de donner des graphes correspondant aux coefficients normalisés ainsi que des graphes des résidus et prédictions permettant d'identifier la qualité du modèle. Nous obtenons alors des résultats plus riches en prenant les graphiques ci-dessous qui correspondent aux coefficients normalisés pour le modèle avec 2 composantes et ceci pour les cinq variables (a, B, E, fi, T).

❖ La variable « a » :

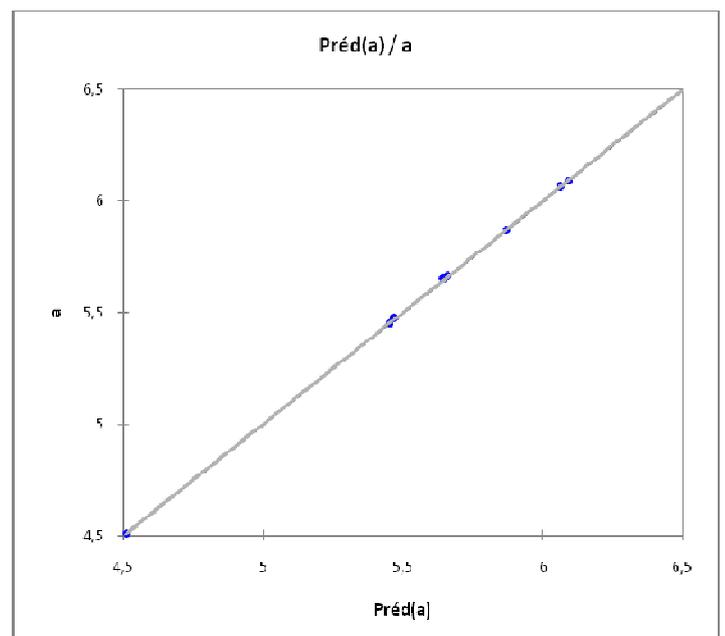
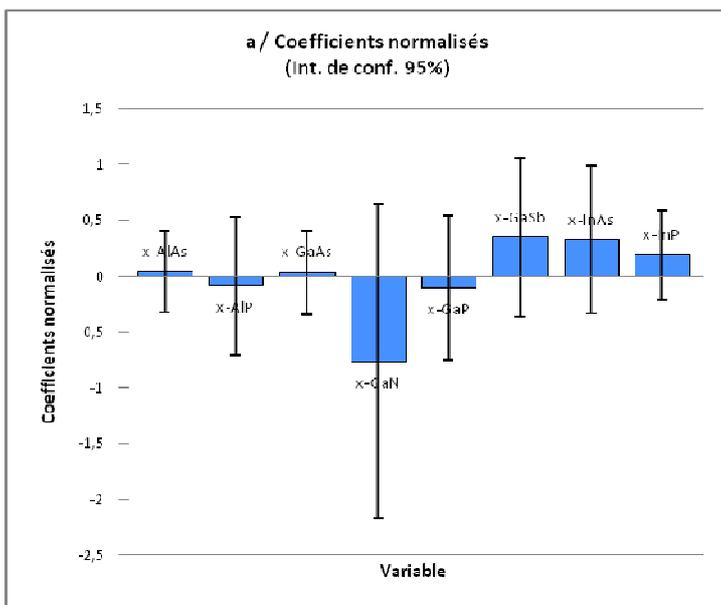
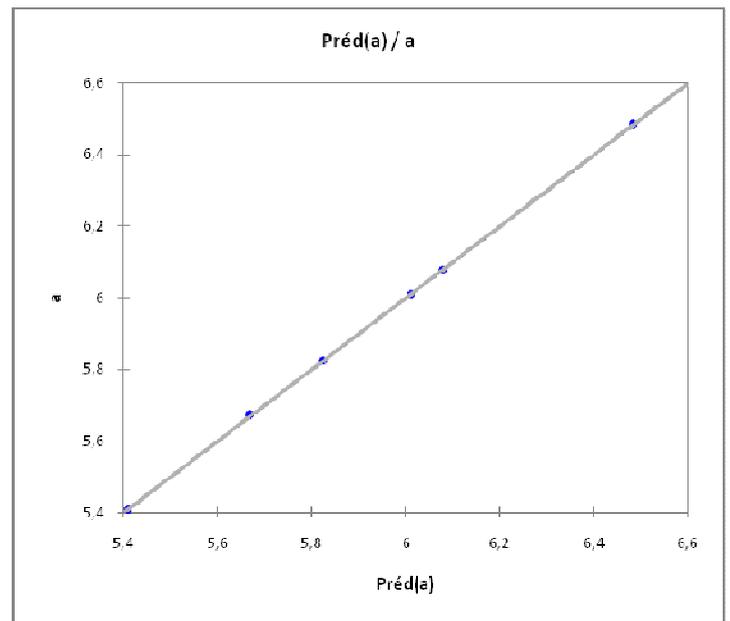
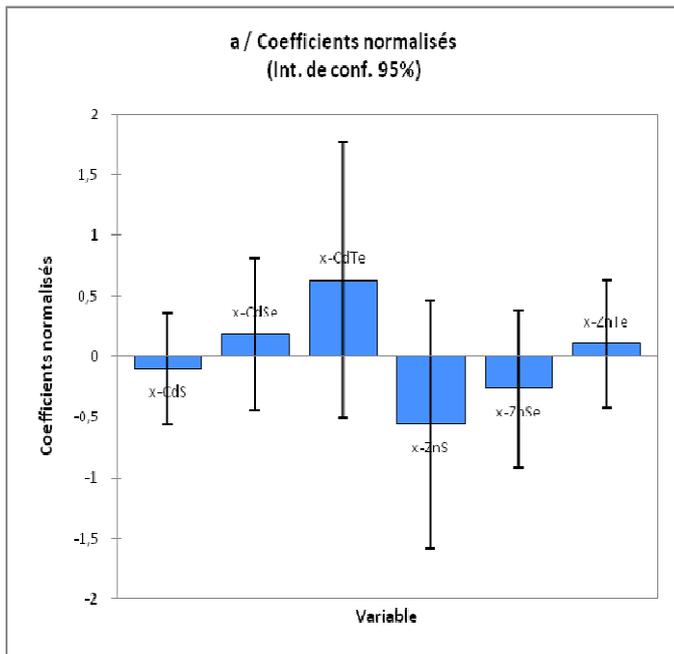


Figure III.7 : Graphes des résidus et prédictions correspondant à la variable « a »

L'analyse du modèle correspondant à la première variable « a » nous permet de conclure que l'ensemble des semiconducteurs (II-VI) [CdSe,ZnTe,CdTe], et des semiconducteurs (III-V) [GaSb,InP,InAs] est significatif et influence le modèle. Nous remarquons dans le graphe des prédictions que la variation est linéaire entre les valeurs de « a » prédites en fonction de celle utilisée en entrée, ce qui indique la bonne qualité du modèle.

❖ La variable « B » :

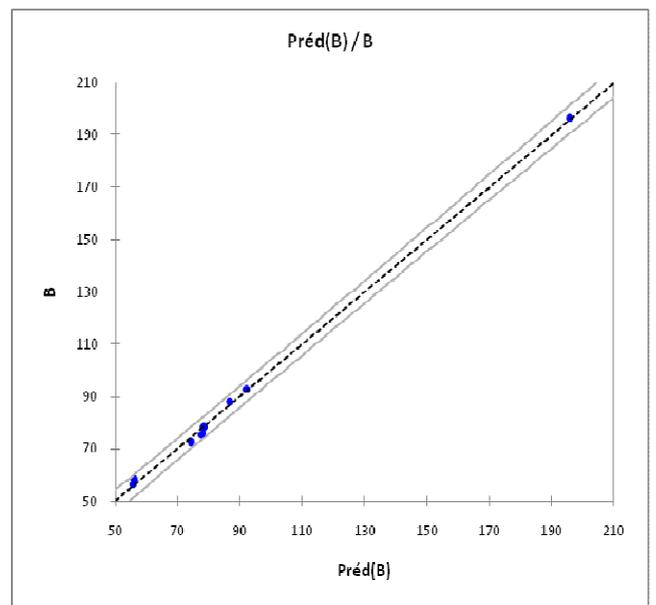
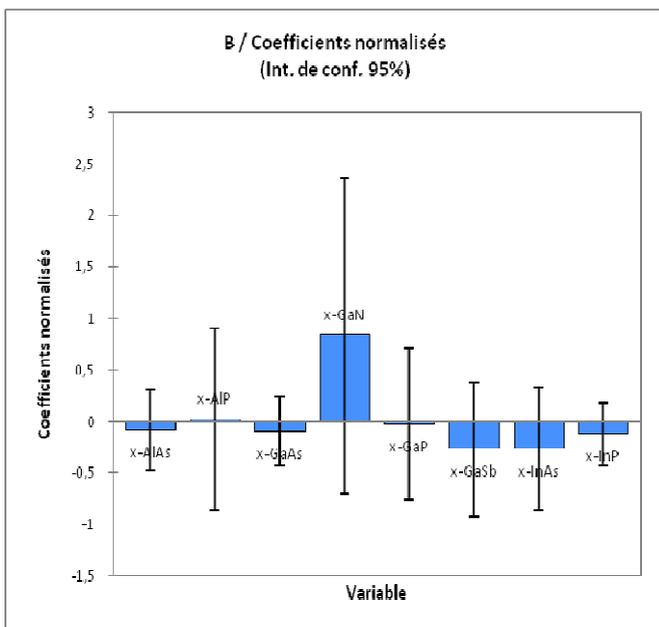
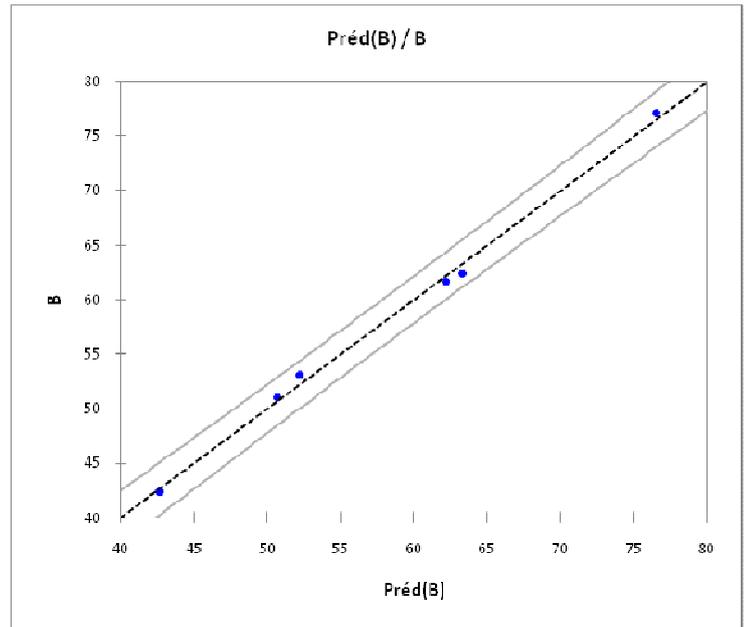
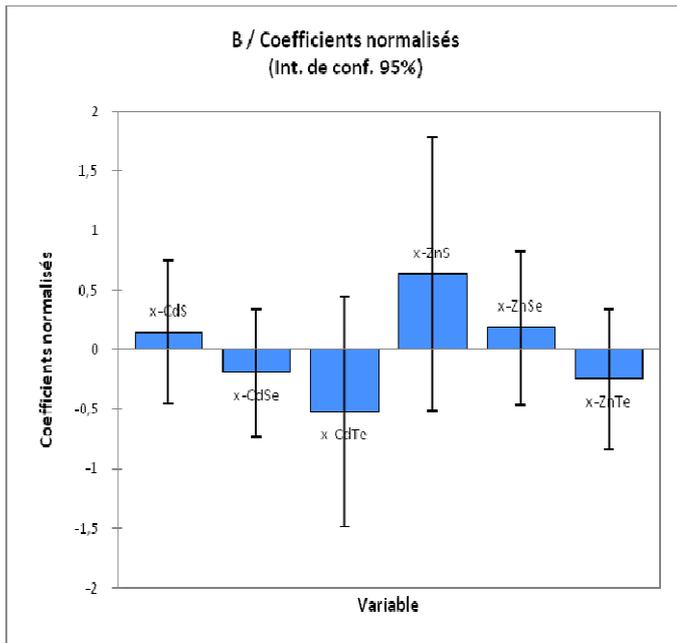


Figure III.8 : Graphes des résidus et prédictions correspondant à la variable « B »

L'analyse du modèle correspondant à la deuxième variable «**B** » nous permet de conclure que l'ensemble des semiconducteurs (II-VI) [CdS,ZnS,ZnSe], et des semiconducteurs (III-V) [GaN] est significatif et influence le modèle .Nous remarquons dans le graphe des prédictions que la variation est linéaire entre les valeurs de «**B** » prédites en fonction de celle utilisée en entrée,ce qui nous permet de dire que le modèle est bon.

❖ La variable « E » :

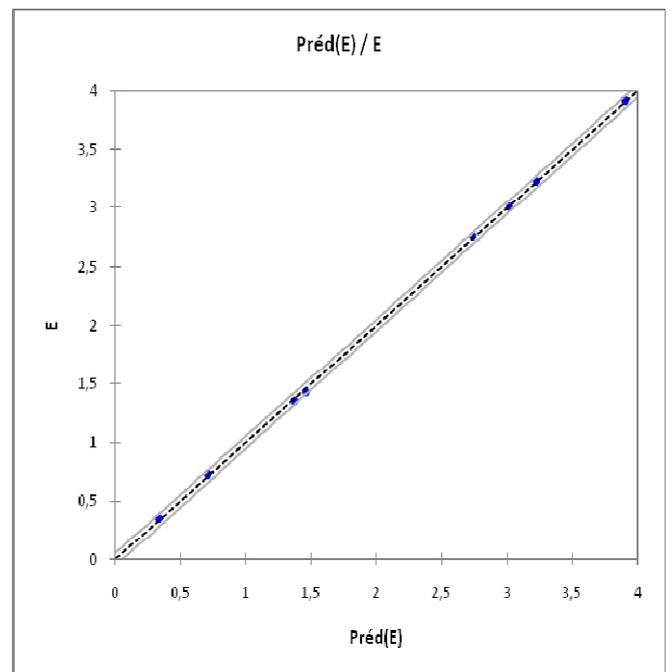
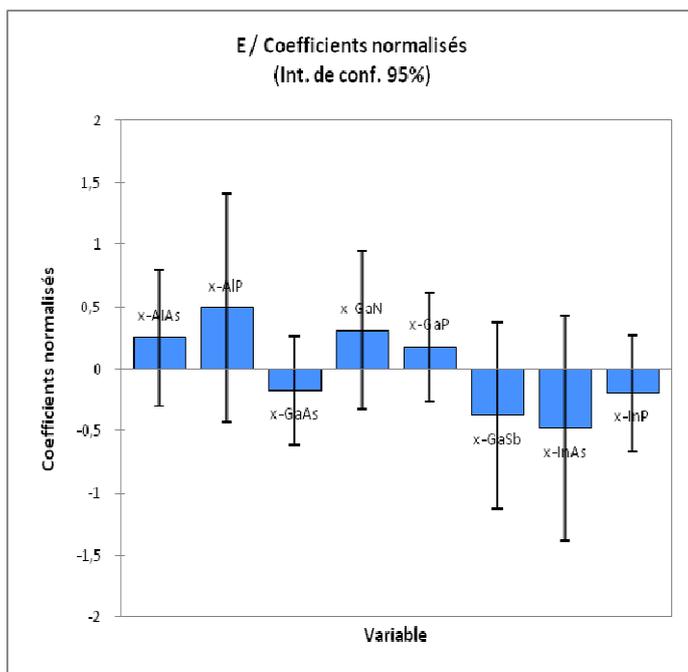
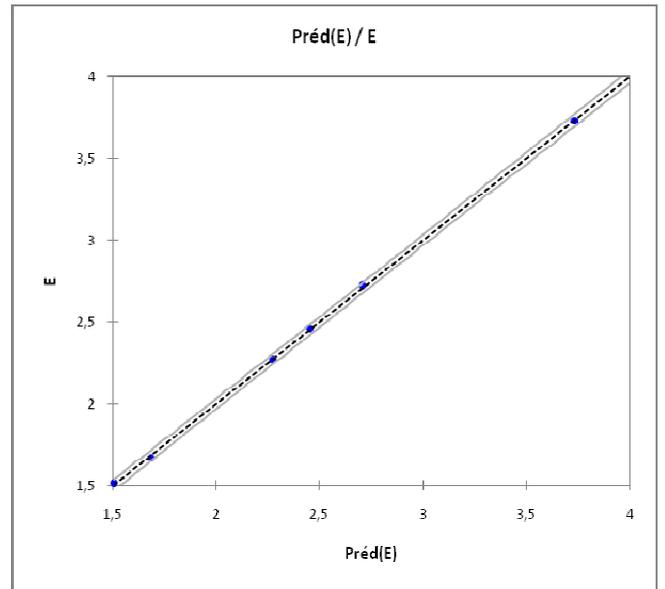
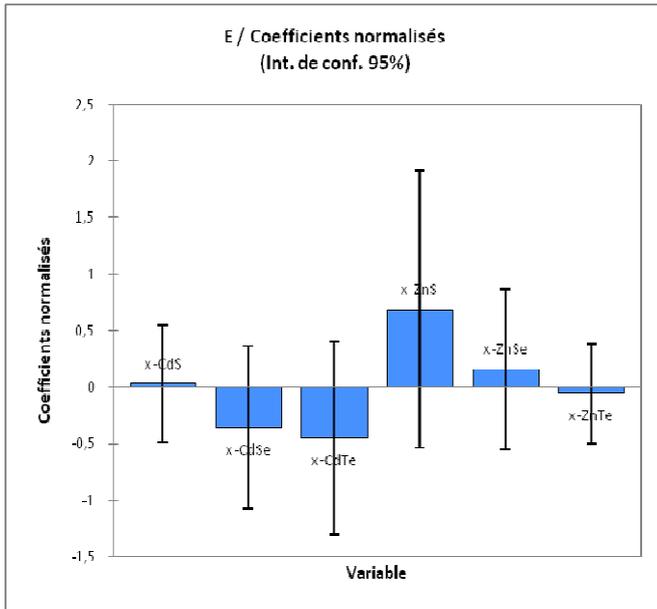


Figure III.9 : Graphes des résidus et prédictions correspondant a la variable « E »

L'analyse du modèle correspondant à la troisième variable «E » nous permet de conclure que l'ensemble des semiconducteurs (II-VI) [ZnS,ZnSe], et des semiconducteurs (III-V) [AlP,AlAs,GaN,GaP] est significatif et influence le modèle .Nous remarquons dans le graphe des prédictions que la variation est linéaire entre les valeurs de « B » prédites en fonction de celle utilisée en entrée,ce qui nous permet de dire que le modèle est bon.

❖ La variable « f_i » :

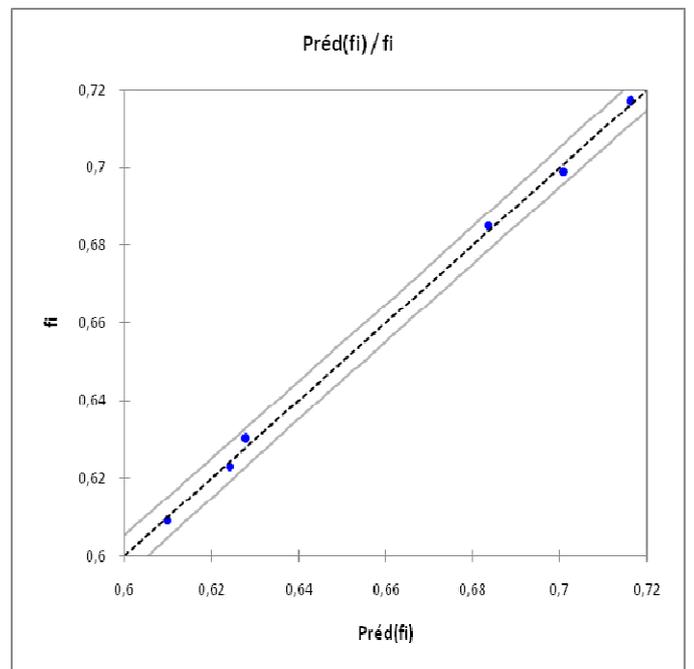
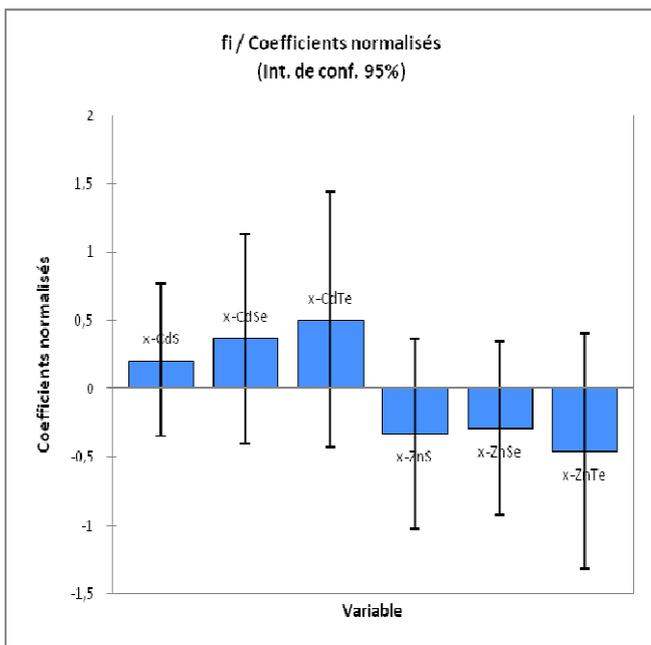
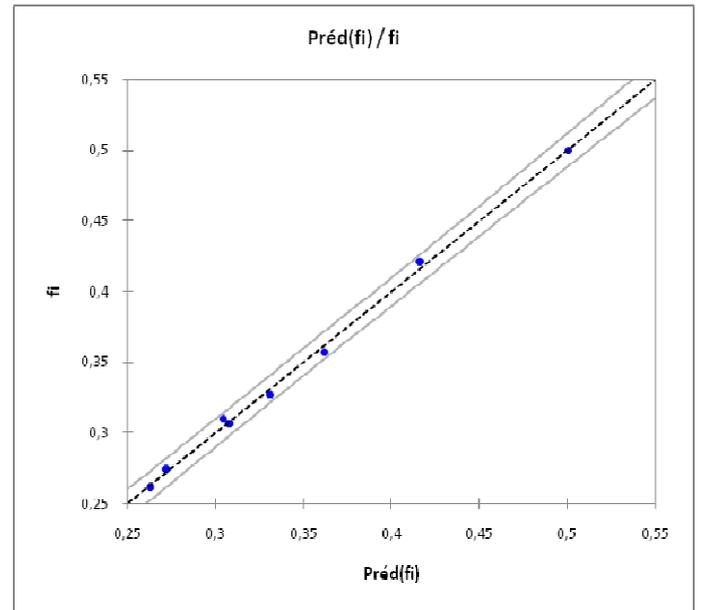
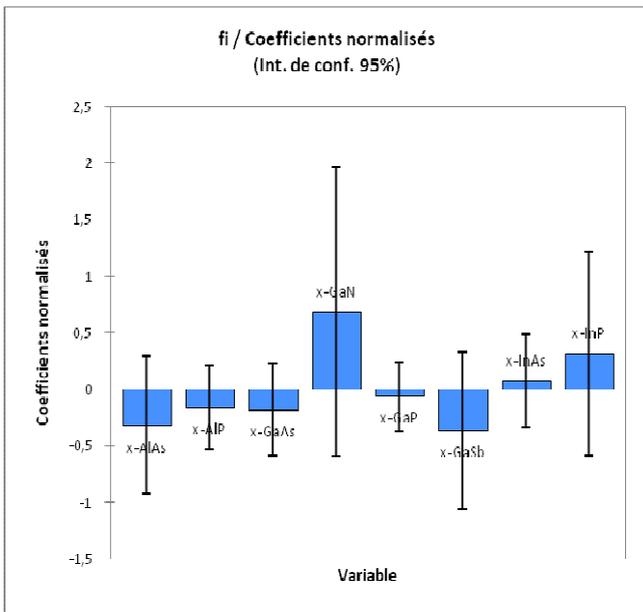


Figure III.10 : Graphes des résidus et prédictions correspondant a la variable « f_i »

En analysant les graphes (III.10) de la quatrième variable « f_i » on peut conclure que les semiconducteurs [CdSe,CdS,CdTe], et [GaN,InP] sont significatifs et influencent le modèle .on constate là aussi que dans le graphe des prédictions la variation est linéaire entre les valeurs de « f_i » prédîtes en fonction de celle utilisée en entrée, ce qui indique la bonne qualité du modèle.

❖ La variable « T » :

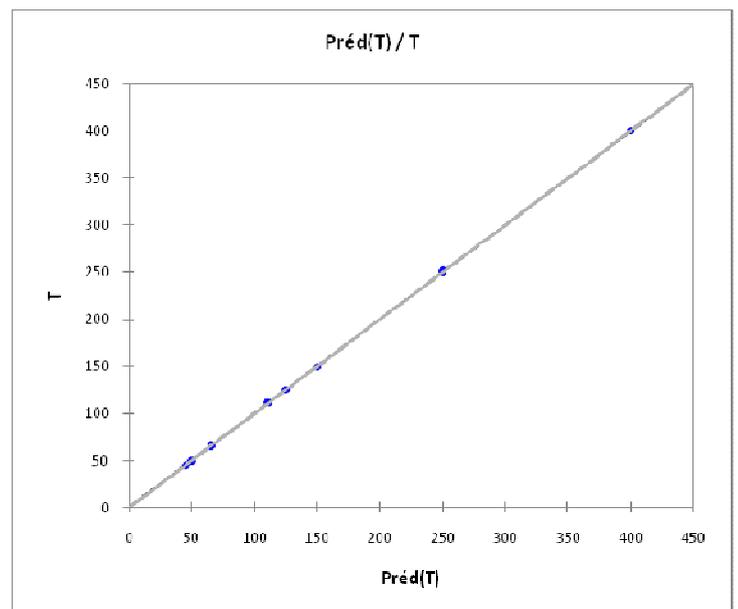
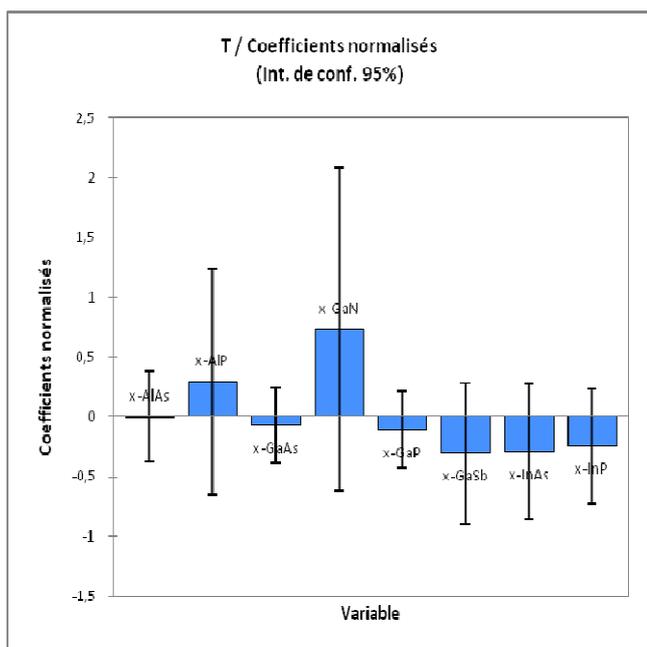
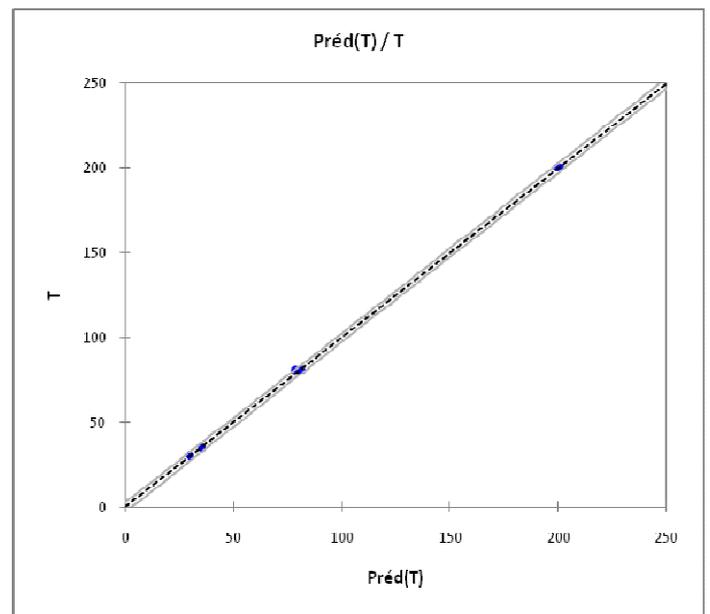
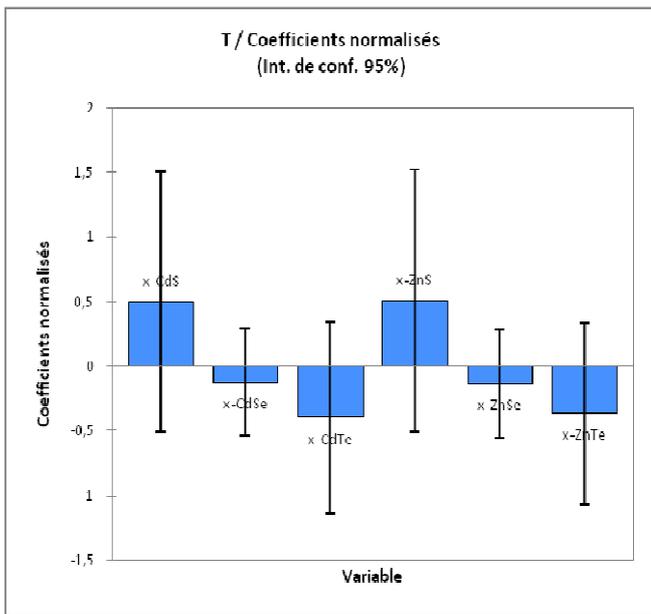


Figure III.11 : Graphes des résidus et prédictions correspondants à la variable « T »

En analysant les graphes (III.11) de la cinquième variable «*T*» on peut conclure que la série des semiconducteurs (II-VI) [ZnS,CdS], et des semiconducteurs III-V [AlP,GaN] est significative et influence le modèle .on constate là aussi que dans le graphe des prédictions la variation est linéaire entre les valeurs de «*T*» prédites en fonction de celle utilisée en entrée, ce qui indique la bonne qualité du modèle.

➤ **Paramètres et équations du modèle :**

variable	a	fi	E	B	T
constante	5,912	0.660	2.393	57,93	104,16
CdS	-0.088	0.023	0.058	4.25	95.15
CdSe	0.165	0.0405	-0.709	-5.77	-23.08
CdTe	0.569	0.055	-0.887	-15.21	-74.53
ZnS	-0.502	-0.036	1.344	18.61	96.46
ZnSe	-0.242	-0.032	0.313	5.36	-25.20
ZnTe	0.098	-0.052	-0.118	-7.25	-68.79

Tableau III.5 : paramètres du modèle
Semiconducteurs II-VI

variable	a	fi	E	B	T
constante	5,595	0,3446	2.096	89.61	149.625
AlAs	0.064	-0.072	0.922	-10.99	0.497
AlP	-0.124	-0.036	1.808	2.69	100.29
GaAs	0.053	-0.040	-0.636	-11.65	-24.29
GaN	-1.084	0.156	1.130	106.11	250.32
GaP	-0.143	-0.013	0.644	-3.0.35	-37.89
GaSb	0,495	-0.082	-1.384	-33.98	-104.73
InAs	0,466	0.017	-1.761	-33.681	-99.964
InP	0,273	0.071	-0.723	-15.465	-84.311

Tableau III.6 : paramètres du modèle
Semiconducteurs III-V

❖ Les équations du modèle pour les semiconducteurs (II-VI):

a = 5,912333333333333-8,80569388384094E-02 **CdS**+0,165824083838927
CdSe+0,56927485085358 **CdTe**-0,50265623139272 **ZnS**-0,242444243412765
ZnSe+0,098058478951387 **ZnTe**

fi = 0,6605+2,31901771453844E-02 **CdS**+4,05950800593928E-02
CdSe+5,57907609143639E-02 **CdTe**-3,62743548238663E-02 **ZnS**-3,25108959940948E-02
ZnSe-5,07907673011799E-02 **ZnTe**

E = 2,393333333333333+5,81441431021007E-02 **CdS**-0,709701437147596 **CdSe**-
0,887948084709021 **CdTe**+1,34464147780894 **ZnS**+0,313582524459824 **ZnSe**-
0,11871862351425 **ZnTe**

B = 57,93333333333333+4,25448347325987 **CdS**-5,77355457449552 **CdSe**-
15,2150439914116 **CdTe**+18,6166267655362 **ZnS**+5,36910813611767 **ZnSe**-
7,25161980900658 **ZnTe**

T = 104,1666666666667+95,1549956057035 **CdS**-23,0816559404582 **CdSe**-
74,5339710147327 **CdTe**+96,4680766963226 **ZnS**-25,2080797205979 **ZnSe**-
68,7993656262374 **ZnTe**

❖ Les équations du modèle pour les semiconducteurs (III-V):

a = 5,595+6,44409834961444E-02 **AlAs**-0,124624610140951 **AlP**+5,30993124117739E-02
GaAs-1,08479201902216 **GaN**-0,14376014296466 **GaP**+0,495519456211491 **GaSb**
+0,466545165392788 **InAs**+0,273571854615574 **InP**

fi = 0,344625-7,23416015515344E-02 **AlAs**-3,64722705009066E-02 **AlP** -
0,040461541927524 **GaAs**+0,156013658191282 **GaN**-0,013817705410548 **GaP**-
8,20298783310518E-02 **GaSb**+1,71198211141228E-02 **InAs**+7,19895184161601E-02 **InP**

E = 2,096125+0,922612051852216 **AlAs**+1,80800790906317 **AlP**-0,636418531767561
GaAs+1,13062439724476 **GaN**+0,644496868706241 **GaP**-1,38424375109849 **GaSb**
-1,761274895511 **InAs**-0,723804048489325 **InP**

B = 89,6175-10,9923922119466 **AlAs**+2,69557679026366 **AlP**-11,6520926938229 **GaAs**
+106,112725090389 **GaN**-3,03573515262323 **GaP**-33,9812936034214 **GaSb**
-33,6817547087851 **InAs**-15,4650335100538 **InP**

T = 149,625+0,497670087156994 **AlAs**+100,292624781362 **AlP**-24,2079147967944 **GaAs**
+250,329360838182 **GaN**-37,8970731311835 **GaP**-104,738989011591 **GaSb**
-99,9640697270974 **InAs**-84,3116090400337 **InP**

➤ Prédiction des propriétés structurales des semiconducteurs ternaires :

La PLS nous démontre comment l'utilisation de l'informatique peut être employée pour utiliser l'information (la base des données) afin de déterminer ce qui est nécessaire et utile, et employer cette connaissance pour la conception de nouveaux matériaux. Dans notre cas, la méthode PLS a été utilisée pour prédire les propriétés structurales des semiconducteurs ternaires et ceci a base des semiconducteurs binaire les (II-VI) et les (III-V) qui constituent notre base des données (tableau [III-1] et tableau [III-2]). Ainsi en se basant sur les équations citées au dessus et en appliquant la loi de Vegard avec des concentrations (0.25 et 0.5) on a pu obtenir les résultats présentés dans le tableau [III.7] qui comporte les valeurs prédites, du paramètre du réseau, le module de compressibilité, le gap et facteur d'ionicté et la température de curie pour les ternaires a base des semiconducteurs (II-VI) et (III-V) respectivement.

$A_{1-x}B_xC$	x	A(Å)	E(ev)	B(GaP)	f_i	T(K)
CdZnS	0,25	5.72	2.77	65.77	0.66	199.63
	0,5	5.617	3.09	69.36	0.65	199.96
CdZnSe	0,25	5.975	1.93	54.94	0.68	80.54
	0,5	5.874	2.19	57.72	0.66	80.55
CdZnTe	0,25	6.363	1.705	44.71	0.68	31.06
	0,5	6.24	1.89	46.69	0.66	32.5
AlGaAs	0,25	5.65	2.62	78.45	0.28	143.94
	0,5	5.65	2.37	78.29	0.287	139.97
AlInAs	0,25	5.75	2.35	72.94	0.29	125
	0,5	5.86	2.11	67.27	0.29	99.89
AlGaP	0,25	5.466	3.60	90.87	0.31	215.37
	0,5	5.461	3.31	90.80	0.32	177.45
AlInP	0,25	5.57	3.26	87.76	0.33	203.76
	0,5	5.66	2.85	83.22	0.36	157.61
GaInAs	0,25	5.75	1.18	72.45	0.31	106.11
	0,5	5.85	0.96	66.94	0.33	87.54
GaInP	0.25	5.55	2.39	83.47	0.35	100.38
	0.5	5.66	2.23	80.36	0.30	88.52

Tableau III.7 : valeurs prédites des propriétés des ternaires

En absence des résultats expérimentaux et théoriques, nous ne pouvons pas valider nos résultats. Bien que cette nouvelle base de données montre des nouvelles perspectives, le défi ultime est donc de pouvoir développer un test de validation pour certaines de ces prédictions.

III-3.3-Conclusion :

L'utilisation de la PCA et de la PLS dans cette étude démontre comment l'informatique peut être employée pour utiliser l'information pour déterminer ce qui est nécessaire et utile, et employer alors cette connaissance pour la conception de nouveaux matériaux. Ainsi, nous avons étudié les semiconducteurs binaires II-VI et les III-V pour la synthèse de nouveaux semiconducteurs ternaires.

References:

- [1] T. Dielt, H. Ohno, and F. Matsukura, Phys. Rev. B, 63, p. 195205, (2001).
"Hole mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors".
- [2] Sadao Adachi, Department of Electronic Engineering, Gunma University
Japan *"Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors"*.
- [3] Y. Al-Douri*, H. Abid, A. Zaoui, H. Aourag, Physica B 301 (2001).
"Correlation between the ionicity character and the heteropolar band gap in semiconductors".
- [4] http://www.ac-reims.fr/datice/sc_physiques/docs/divers/Handbook/Rayons.htm

CONCLUSION

GÉNÉRALE

Conclusion générale

La spintronique est une technologie émergente qui offre 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 aujourd'hui confrontée à des obstacles physiques majeurs dus à une réduction accrue de la taille des composants. Dans ce cadre, de nouveaux matériaux sont étudiés dont les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Ces derniers associent les propriétés des semiconducteurs avec le spin de l'électron pour donner de nouvelles fonctionnalités. Malheureusement, ces matériaux possèdent une température de Curie (T_c) largement en dessous de la température ambiante.

Actuellement, avec les progrès rapides de la technologie, la conception et la prédiction de nouveaux matériaux assistés par ordinateur est devenu de plus en plus nécessaire. Dans notre étude qui s'inscrit dans le cadre de « Génome des matériaux » destiné à la conception de nouveaux matériaux en utilisant les techniques du datamining (ACP -analyse en composante principale- et PLS -la régression au moindres carrés partiel-), on a pu tirer profit de l'outil informatique pour prédire le comportement de la température de curie et aussi prédire de nouveaux semiconducteurs ternaires en se basant sur l'étude menée par Dietl[1] sur les semiconducteurs magnétiques dilués (à base des II-VI et III-V) dopés avec une concentration de (5%) de Mn et une densité de trous de $3.510^{20} \text{cm}^{-3}$ et qui présentent des températures de curie différentes. Pour expliquer ce comportement de la température de curie on a procédé par la construction d'une base de données qui tient compte des différentes propriétés des semiconducteurs binaires (II-VI et III-V) sans dopage, tout en prenant en considération la température de curie de l'étude de Dietl [1].

Le traitement de ces données avec l'ACP et la PLS grâce au logiciel XLSTAT nous a permis dans un premier temps :

- de déduire, grâce à l'approche de l'ACP (analyse en composante principale), pour les semiconducteurs II-VI la forte corrélation qui existe entre la température de curie, l'énergie de gap et le bulk, par contre elle est inversement corrélée au paramètre de réseau et au facteur d'ionocité, pour les semiconducteurs III-V, la température de curie est fortement corrélée à l'énergie de gap, le bulk mais aussi au facteur d'ionocité, et elle inversement corrélée au paramètre de maille.
- De constater que la température de curie est liée à la variation de la taille des anions et des cations pour les semiconducteurs II-VI et III-V.

La deuxième étape de notre travail a été consacrée à l'approche PLS (la régression des moindres carrés) qui nous a permis de prédire les températures de curie de semiconducteurs ternaires dopés.

Annexe

Le logiciel XLSTAT est un outil statistique d'analyse de données pour Microsoft Excel le plus complet et le plus utilisé, et il est destiné aux tests multidimensionnels sur les moyennes et les variances, XLSTAT offre de très nombreuses fonctionnalités qui font d'Excel un outil performant et facile d'accès pour répondre à la majorité de nos besoins en analyse de données et modélisation. XLSTAT fonctionne avec toutes les versions d'Excel, depuis la version 97 jusqu'à la version 2007 sous l'environnement Windows.

Ce logiciel peut remplir plusieurs fonctions y compris la régression PLS et l'analyse en composantes principales (ACP) et ceci en faisant rentrer les variables explicatives (les X du modèle) qui sont indiquées par les semiconducteurs II-VI et III-V dans notre cas, et les variables dépendantes (les Y du modèle) indiquées par les propriétés (a, B, G, E, fi).

Dans cette annexe nous détaillons l'utilisation pratique du logiciel. Les tableaux des résultats et les graphes obtenus, sont décrits dans la partie précédente des résultats et discussions.

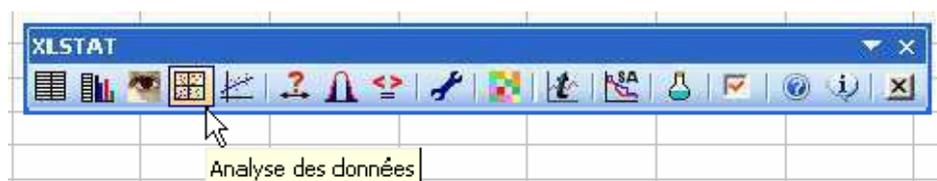
I- Utilisation du logiciel :

La figure suivante présente l'interface utilisateur du logiciel XLSTAT. L'utilisation des différents boutons dépendra du type d'action désirée par l'utilisateur, l'une correspond à la régression PLS et l'autre à l'ACP.



II- Faire une Analyse en Composantes Principales (ACP) avec XLSTAT :

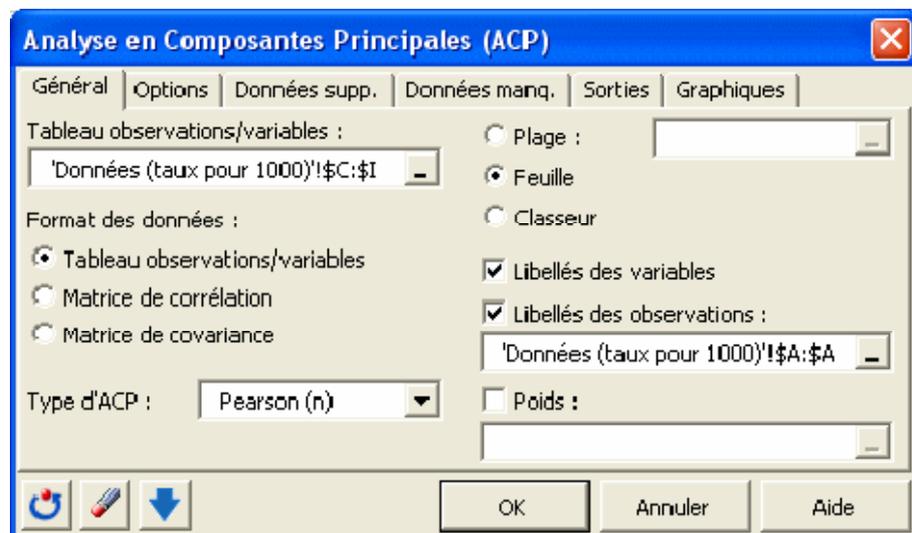
Nous cliquons sur le menu XLSTAT/Analyse de données/Analyse en Composantes Principales, ou cliquons sur le bouton correspondant de la barre "Analyse de données" (voir ci-dessous).



Annexe



- Une fois le bouton cliqué, la boîte de dialogue correspondant à l'Analyse en composantes principales apparaît. Nous pouvons alors sélectionner les données sur la feuille Excel.



- Dans l'onglet "Graphiques", les options d' "Étiquettes" sont toutes activées afin que les libellés des variables et des observations soient bien affichés. L'option de filtrage des observations à afficher est aussi désactivée afin d'afficher toutes les observations. Lorsqu'il y a beaucoup d'observations, il est conseillé de ne pas afficher les étiquettes pour accélérer la génération du graphique, et de ne pas afficher toutes les observations afin de rendre le graphique plus lisible.

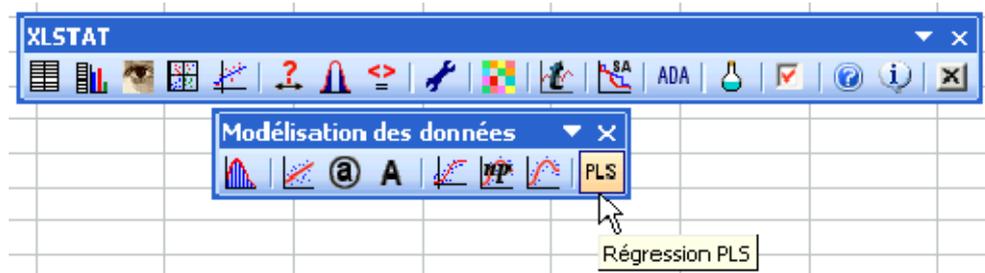
Annexe



Le premier résultat intéressant est la matrice des corrélations. Les tableaux des valeurs et vecteurs propres sont ensuite affichés. Tous les graphiques et tableaux sont mentionnés dans la partie résultat.

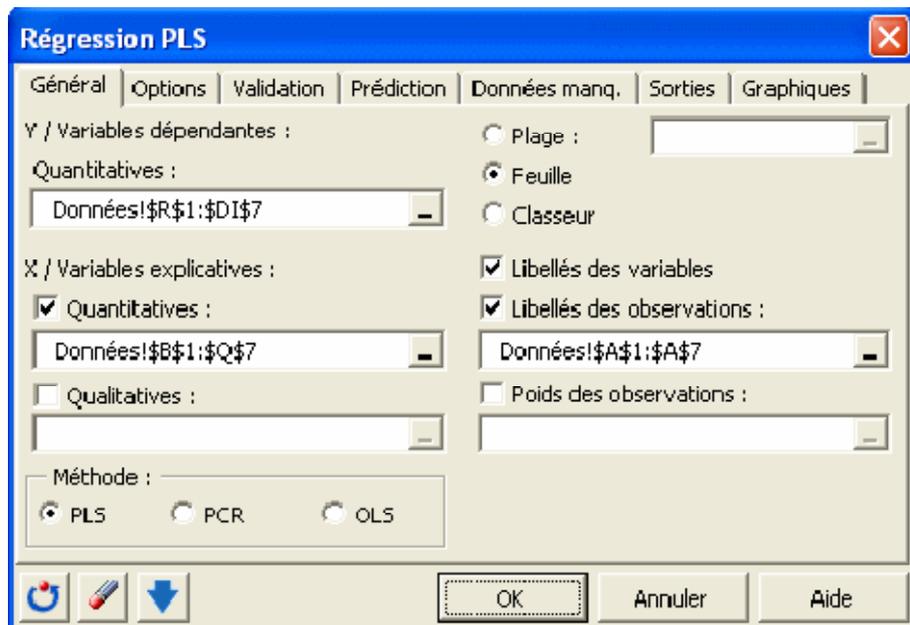
III- Faire une régression PLS avec XLSTAT :

Nous lançons XLSTAT en cliquant sur le bouton de la barre d'outils Excel, puis nous sélectionnons la commande Régression PLS de la barre d'outils "Modélisation des données".



Une fois que nous avons cliqué sur le bouton, la boîte de dialogue apparaît. Sélectionnons au niveau des "Variables dépendantes" (les "Y" du modèle), les propriétés des matériaux. Ce sont en effet les données que l'on veut expliquer à travers des variables explicatives quantitatives (les "X" du modèle) que sont les semiconducteurs II-VI et III-V.

Annexe



Résumé :

La spintronique a suscité un vif intérêt dans la communauté scientifique comme alternative à l'électronique classique dans ce contexte de nouveaux matériaux sont étudiés dont les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Malheureusement, ces matériaux possèdent une température de Curie (T_c) largement en dessous de la température ambiante.

Dans ce mémoire, nous présentons une nouvelle approche basée sur les techniques de datamining ; L'analyse en composantes principales (ACP) et la régression aux moindres carrés partiels (PLS), pour la prédiction de nouveaux matériaux et aussi pour l'étude du comportement de la température de curie, en se basant sur l'étude de Dietl sur les DMS à base des semi-conducteurs II-VI et III-V, et ceci en construisant une base de données avec les propriétés des semi-conducteurs hôtes (II-VI et III-V) associées à la température de curie de l'étude de Dietl.

Cette approche peut être utilisée, non seulement pour interpréter les observations expérimentales existantes, mais elle pourrait aussi être utilisée pour prédire de nouveaux matériaux avec les propriétés désirées.

Mots clés : Semiconducteurs Magnétiques Dilués (DMS), II-VI, III-V, Datamining

Abstract:

Spintronics has attracted considerable interest in the scientific community as an alternative to conventional electronics in the context of new materials are studied with diluted magnetic semiconductor (DMS). Unfortunately, these materials have a Curie temperature (T_c) well below room temperature.

In this paper, we present a new approach based on techniques of data mining, principal component analysis (PCA) and regression to partial least squares (PLS), for the prediction of new materials and also to study the behavior the Curie temperature, based on the study of Dietl on DMS-based semiconductor II-VI and III-V, and this by building a database with the properties of semiconductor hosts (II-VI and III -V) associated with the Curie temperature of the study Dietl.

This approach can be used not only to interpret existing experimental observation, but it could also be used to predict new materials with desired properties.

Keywords: Diluted Magnetic Semiconductors (DMS), II-VI, III-V, Datamining

ملخص

اجتذبت Spintronics اهتماما كبيرا في الأوساط العملية كبديل للإلكترونيات التقليدية و في سياق ذلك تم اكتشاف مواد جديدة كأشياء موصلات مغناطيسية (DMS). للأسف هذه المواد لها درجة حرارة كوري (T_c) أقل بكثير من درجة حرارة الغرفة. في هذا العمل، نقدم مقاربة جديدة تركز على تقنيات التنقيب في البيانات، تحليل المكون الرئيسي (PCA) و انحدار إلي جزئية المرابعات (PLS) وذلك بغرض التنبؤ ب مواد جديدة و كذا دراسة سلوك درجة حرارة كوري معتمدين في ذلك علي الدراسة التي قام بها DIETL. و قد قمنا بتشكيل قاعدة بيانات تحتوي علي خصائص أشباه الموصلات II-VI, III-V وكذلك درجة حرارة كوري التي تطرق إليها DITEL.

ويمكن استخدام هذا النهج ليس فقط لتفسير الملاحظة التجريبية الحالية، ولكن يمكن أيضا استخدامه للتنبؤ ب مواد جديدة. الكلمات الرئيسية: أشباه الموصلات المغناطيسية المخففة (DMS)، والثاني إلى السادس، والثالث إلى الخامس، Datamining