

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



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



LABORATOIRE D'ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX UNITE DE  
RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES

MEMOIRE DE MASTER

EN

PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE

Présentée par :

M<sup>me</sup> MERAD BOUDIA Samira Née BOUAYAD DEBBAGH

Thème

**Etude des propriétés structurales et magnétiques du  
semiconducteur magnétique dilué GeMn**

Soutenue le : 28/06/ 2012 devant la commission d'examen :

Mr. G. MERAD  
Mr. B. RERBAL  
Mr T. BOUCHAOUR

Professeur  
Maitre assistant  
Professeur

Président  
Encadreur  
Examineur

Université de Tlemcen  
Université de Tlemcen  
Université de Tlemcen

Année Universitaire : 2011/2012

# REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tout d'abord Dieu le tout puissant de m'avoir donné la force et la volonté d'accomplir ce travail.

Ce travail de mémoire a été effectué dans le laboratoire de recherche d'Etudes et Prédiction des Matériaux (LEPM) au sein de l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen en Algérie.

Je suis honoré et il m'est agréable d'adresser mes remerciements les plus sincères et ma reconnaissance à Monsieur Benali RERBAL, Maître assistant à l'Université de Tlemcen d'avoir dirigé ce mémoire, pour son soutien, sa confiance et ses précieux conseils qui m'ont été d'une grande utilité, sa disponibilité qu'il m'a accordée tout au long de ce mémoire.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur Ghouti MERAD, Professeur à l'Université de Tlemcen, et Directeur du Laboratoire Etude et Prédiction des Matériaux, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse.

Je remercie vivement Monsieur T. Bouchaour, Professeur à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté d'examiner le présent travail.

Je remercie aussi tous les membres de l'Unité de Recherche d'Etudes et Prédiction des Matériaux (LEPM), et Matériaux et Energies Renouvelables de l'Université de Tlemcen.

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à Melle H. I. FARAOUN pour l'aide précieuse qu'elle n'a cessé de m'apporter tout le long de mon master à travers ses conseils et son soutien.

Je remercie tous particulièrement les enseignants qui ont attribué à ma formation durant l'année théorique et pendant la réalisation de ce travail.

Enfin mes remerciements s'adressent à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Enfin, je tiens à remercier vivement tous mes amis (es) et mes collègues.

# Table des matières

<b>Introduction</b> .....	1
 <b>Chapitre I : L'électronique de spin</b>	
I-L'électronique de spin ou comment allié magnétisme et électronique.....	5
I.1-Les quatre principes de base de la spintronique.....	5
I.2- Qu'est-ce que la magnétorésistance ?.....	7
I.2.1-La magnétorésistance géante (GMR).....	7
I.2.2-La magnétorésistance tunnel (TMR).....	9
I.3-Les applications.....	10
I.4- Problèmes encourus liés au spin.....	10
I.4.1-L'injection de spin.....	11
I.4.2-Transport de spin.....	11
Références.....	12
 <b>Chapitre II : Les Semiconducteurs Magnétiques Dilués</b>	
II.1-Pourquoi Rendre ferromagnétiques certains semiconducteurs ?.....	14
II.2- Classification des semiconducteurs magnétiques.....	15
II.3-Les différents types de semiconducteur .....	17
II.3.1-Les DMS à base des semiconducteurs IV-VI.....	17
II.3.2-Les DMS à base des semiconducteurs III-V.....	17

II.3.3-Les DMS à base des semiconducteurs II-VI.....	17
II.3.4-Les DMS à base des semiconducteurs IV .....	18
II.4-Semiconducteurs magnétiques dilués : au delà de l'injection de spin.....	18
Références.....	21

### **Chapitre III : Germanium dopé manganèse**

III.1-Historique.....	23
III.2.1-Structure cristalline.....	24
III.2.2- Configuration électronique du germanium.....	24
III.3- Le Mn dilué dans le Ge : prédictions théoriques et premiers résultats expérimentaux .....	25
III.4-Les problèmes théoriques posés par le système germanium-manganèse.....	29
Références .....	31

### **Chapitre IV : Résultats et discussions**

IV.1-Les propriétés du germanium pur .....	36
IV.1.1.Choix du nombre de k-points.....	36
IV.1.2-Stabilité structurale.....	37
IV.1.3-Propriétés structurales.....	38
IV.1.4-Propriétés électroniques du Ge non dopé.....	39

IV.2-Les propriétés du Ge dopé par du Mn.....	39
IV.2.1-Propriétés structurales du GeMn.....	39
IV.2.2-Propriétés magnétiques du GeMn .....	43
IV.2.2.1-Densités d'états électroniques (DOS).....	43
IV.2.2.1.a-Mn en position substitutionnelle.....	43
IV.2.2.1.b-Mn en position interstitielle.....	45
IV.2.2.2-Calcul du moment magnétique.....	46
IV.2.2.2.a-Mn en position substitutionnelle .....	46
IV.2.2.2.b-Mn en position interstitielle.....	47
Références .....	48
<b>Conclusion.....</b>	<b>51</b>

# Introduction

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et/ou chimique spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quelle que soit les domaines d'applications considérés ( micro-électronique, énergie, matériaux...).

Au début de l'électronique, les différentes fonctions qui permettaient la réalisation d'un ordinateur étaient assurées par des technologies extrêmement différentes, et physiquement incompatibles (mémoires à mercure, tubes à vide, ...). Or, l'intégration toujours plus poussée de toutes les fonctions dans un espace de plus en plus réduit et technologiquement unifié a depuis largement favorisé l'amélioration des performances, la diminution de l'encombrement mais aussi la baisse des coûts. À l'heure actuelle, si la plupart des fonctions sont basées sur l'utilisation de champs électriques dans le silicium et sur la fabrication par lithographie, la fonction de stockage reste toujours physiquement et technologiquement séparée, et utilise principalement les champs magnétiques.

Depuis une vingtaine d'années, on assiste à un rapprochement de ces deux technologies et de leur physique respective au sein d'une nouvelle discipline : l'électronique de spin ou spintronique. En effet, cette discipline se fixe pour but la réalisation de dispositifs dans lesquels sont utilisées à la fois les propriétés de charge et de spin des porteurs. L'impact de cette nouvelle branche de l'électronique est déjà considérable, dans la mesure où toutes les têtes de lecture des disques durs actuels sont constituées de vanes de spin, l'un des premiers dispositifs appliqués issu de la spintronique. De plus, l'attribution en 2007 du prix Nobel de physique à Albert Fert et Peter Grünberg pour la découverte de l'effet GMR, effet sur lequel sont basées les vanes de spin, montre également l'intérêt croissant porté par la communauté scientifique à l'électronique de spin.

Aujourd'hui, l'électronique de spin est à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre de défis technologiques qui conditionnent la réalisation de nouveaux dispositifs. Parmi ces matériaux, les matériaux semiconducteurs magnétiques font désormais l'objet de nombreuses études. En effet, le

dopage d'un semiconducteur avec un élément magnétique est susceptible de lui conférer les propriétés d'un matériau ferromagnétique, tout en conservant le caractère semiconducteur. Cela permet de manipuler l'état de spin des porteurs ainsi que la densité de porteurs, par l'intermédiaire de champs magnétiques et électriques.

Au cours de ce travail on s'est intéressé au Germanium dopé au manganèse, où on essaiera de décrire ses propriétés structurales et magnétiques. Le travail est exposé en quatre chapitres.

- *Le premier chapitre* présente les enjeux de l'électronique de spin, et particulièrement les problèmes liés à l'injection de courants polarisés en spin dans des semiconducteurs.

-*Dans le second chapitre* la présentation bibliographique des différentes familles de semiconducteurs magnétiques dilués et leurs propriétés.

-*Le troisième chapitre* consiste en une exploration du système GeMn.

-*Le quatrième chapitre* concerne l'étude de nos résultats de calcul, nous avons étudié les propriétés structurales du GeMn, aussi, nous avons déterminé le site préférentiel du Mn dans le germanium en étudiant les propriétés magnétique de notre DMS.

# Chapitre I

## L'électronique de spin

L'électronique classique, qui a envahi notre quotidien, est basée sur le contrôle du courant de charge, électrons de charge négative et trous de charge positive. Les composants, des plus simples (amplificateurs, filtres, ...) aux plus complexes (mémoires, microprocesseurs), sont réalisés avec des matériaux semi-conducteurs, majoritairement du silicium. Les phénomènes physiques à l'origine des fonctionnalités obtenues mettent en jeu des processus complexes d'injection et de recombinaison des porteurs (électrons et trous) dans le matériau semi-conducteur, dont les caractéristiques varient localement par dopage ou par la réalisation d'hétéro structures en multicouches. Or, d'après le théorème d'Ampère, les électrons, charges électriques en mouvement de rotation sur eux-mêmes, possèdent également un moment magnétique propre appelé moment de spin ou spin, quantifié selon deux valeurs opposées  $+1/2$  (up, vers le haut) et  $-1/2$  (down, vers le bas). Dans les métaux usuels (cuivre, aluminium, ...), ce moment de spin ne joue aucun rôle. Dans les matériaux magnétiques, par contre, le spin des électrons peut être utilisé en plus de la charge électrique comme facteur discriminant des porteurs électriques

### ***I-L'électronique de spin, comment allier magnétisme et électronique***

L'électronique de spin est née en 1988, année de la découverte de la magnéto-résistance géante par les équipes d'Albert Fert en France [1] et de Peter Grunberg en Allemagne [2], et pour laquelle le prix Nobel de Physique 2007 leur a été attribué. Il est important de revenir sur cette découverte qui a été la première utilisation de la polarisation en spin des électrons dans le cadre de l'électronique, c'est à dire du transport de charge. Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du *spin* sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60[3].

#### ***1.1-Les quatre principes de base de la spintronique***

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 le premier principe de base de la spintronique.

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, le deuxième principe de base de la spintronique.

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 (et donc la densité d'états vides) 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 le troisième principe de base de la spintronique.

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. Cet effet d'accumulation de spin est le quatrième principe de base de la spintronique.

### *1.2- Qu'est-ce que la magnétorésistance ?*

La résistance électrique est liée à la « loi d'Ohm » où  $U = R.I$  : qui relie la tension  $U$  (exprimée en volts) appliquée aux bornes d'un conducteur, à l'intensité  $I$  (en ampère) du courant qui le parcourt. Moins le conducteur résiste et plus cette intensité n'est élevée. Rappelons que l'intensité exprime le nombre de charges électriques qui franchissent toutes les secondes une section du conducteur : environ  $61018$  électrons par seconde franchissent une section d'un fil électrique parcouru par un courant d'un ampère. La résistance électrique  $R$ , coefficient de proportionnalité entre  $U$  et  $I$ , est finalement une notion intuitive que l'on pourrait résumer ainsi : « plus la résistance est élevée, et moins il y a de courant qui passe ». Dans la mesure où un champ magnétique convenablement orienté peut courber la trajectoire des électrons, on peut concevoir qu'un tel champ puisse modifier la résistance électrique qu'offre un conducteur au passage du courant : on parle de magnétorésistance. En effet, ce phénomène a été découvert en 1857 par William Thomson (1824-1907), plus connu sous le nom de Lord Kelvin. Sachant que la résistance électrique d'un matériau peut changer de quelques pourcents en fonction du champ magnétique auquel il est soumis, il est facile d'imaginer un dispositif permettant de déterminer la valeur d'un champ magnétique à travers la mesure d'une résistance électrique. Effectivement de tels instruments de mesure, détecteurs, et capteurs ont vu le jour après la découverte de Kelvin. A la fin des années 1980, soit après 130 ans de recherches théoriques et appliquées relatives à la magnétorésistance, il était communément admis qu'aucun progrès supplémentaire ne permettrait dans un avenir proche d'améliorer les performances des capteurs à magnétorésistance. [4]

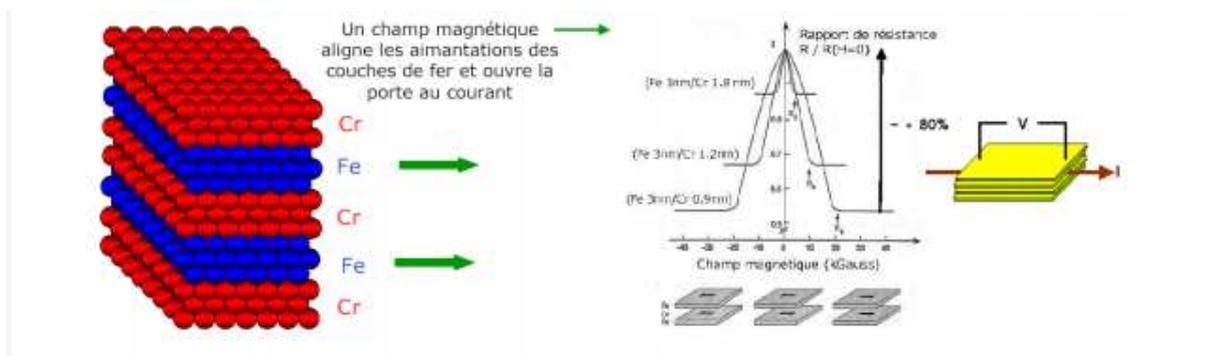
#### *1.2.1-La magnétorésistance géante (GMR)*

La GMR a été découverte en 1988, à Orsay et en Allemagne, sur des multi couches composées d'un empilement alterné de couches ultrafines de fer et de chrome. En fait l'influence du spin de l'électron sur le transport électronique dans les matériaux ferromagnétiques était déjà connue à cette époque. Le concept initial avait été introduit

par Mott avant la seconde guerre mondiale, puis des expériences et des modèles théoriques développés essentiellement au laboratoire de physique des solides d'Orsay et à Strasbourg dans les années 70 avaient bien établi la physique de la conduction dans les ferromagnétiques.

Mais ce n'est que vers la fin des années 80 que les progrès technologiques ont permis de fabriquer des couches ultrafines composées de seulement quelques couches d'atomes. A Orsay, c'est la conjonction entre des idées de physique fondamentale et l'expertise du LCR Thomson CSF en Epitaxie par jets Moléculaires qui a permis d'aboutir à la découverte de la GMR.

La résistance électrique d'un conducteur change quand applique un champ magnétique et cet effet est appelé magnétorésistance. Cette magnétorésistance est fortement amplifiée pour une multicouche magnétique composée d'un empilement de couches de métaux alternativement ferromagnétiques et non magnétiques, c'est la magnétorésistance géante ou GMR.



**FIG .1.1-** Variation de la résistivité en fonction du champ magnétique pour des multicouches Fe/Cr.

La figure 1.1 montre un exemple typique de résultat expérimental de GMR sur des multicouches Fe/Cr, empilements alternés de couches de fer et de chrome ultrafines. Une couche de 0.9 de chrome, par exemple, correspond à trois couches d'atomes de chrome. Dans ces multicouches, et pour certaines épaisseurs de chrome, les aimantations des couches voisines de fer sont orientées dans des directions opposées par des interactions d'échange à travers le chrome. On peut cependant les aligner par

application d'un champ magnétique. Le passage de la configuration antiparallèle (AP) à parallèle (P) s'accompagne d'une forte baisse de la résistance électrique de la multicouche magnétique et cette magnétorésistance a été appelée géante car elle est beaucoup plus grande que dans la plus part des conducteurs.

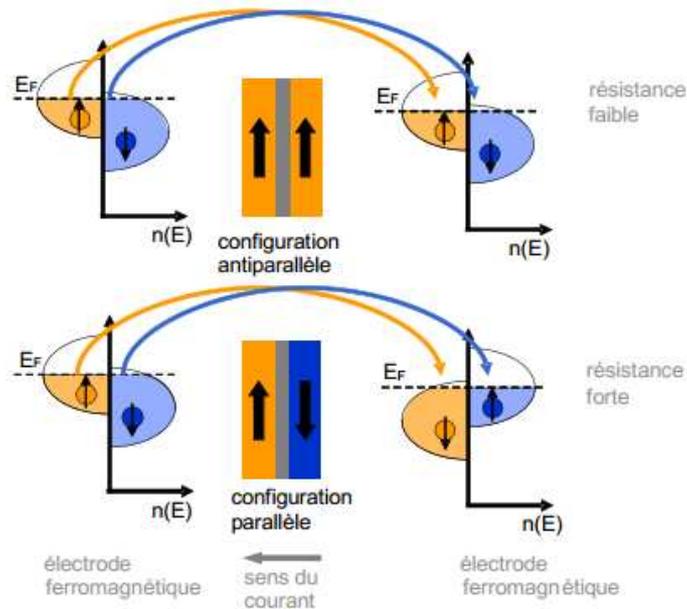
Des effets de la GMR ont été observés dans de très nombreux types de multicouches magnétiques et des valeurs de magnétorésistance supérieure à 200% ont été atteintes avec des multicouches Fe/Cr.

### ***1.2.2-La magnétorésistance tunnel (TMR)***

Les jonctions tunnel magnétiques se présentent aussi sous la forme de sandwiches F1/NM/F2 mais, à la différence des vanes de *spin* dans lesquelles la couche séparatrice NM est métallique (typiquement en cuivre), la couche séparatrice est ici une fine couche de matériau isolant (par exemple en alumine d'épaisseur 1,5 nm) comme le montre la figure 1.2. Cette couche constitue une barrière d'énergie pour les électrons de conduction. Ceux-ci peuvent néanmoins traverser la barrière par effet tunnel. Lorsque les électrodes de part et d'autre de la barrière tunnel sont magnétiques, la probabilité de passage des électrons à travers cette barrière dépend de l'angle entre le *spin* des électrons et l'aimantation de l'électrode qui reçoit les électrons après passage de la barrière. De ce fait, lorsqu'une tension électrique est appliquée entre les deux électrodes de la jonction, le courant d'électrons à travers celle-ci dépend de l'angle entre les aimantations des deux électrodes. Cet effet avait été observé pour la première fois en 1975 par un Français, Michel Jullière, à basse température dans des jonctions magnétiques semi-conductrices à base de germanium utilisant du fer comme matériau ferromagnétique et du germanium comme isolant, la couche métallique non magnétique séparant les deux couches magnétiques est remplacée par une couche isolante. C'est cette fois un courant tunnel dont l'intensité est modifiée par la configuration magnétique de l'empilement. On parle alors de résistance tunnel pour la résistance de l'empilement [5].

Mais l'intérêt pour les jonctions tunnel n'a vraiment explosé qu'après l'observation en 1995 de magnétorésistance tunnel à température ambiante dans des jonctions

amorphes à base d'alumine [6]. Ces jonctions présentaient des amplitudes de magnétorésistance de 30 à 70%. Depuis, d'énormes progrès ont été réalisés dans la nature et la qualité des matériaux constituant les barrières tunnel.



**Fig.1.2-** Principe de la TMR pour une jonction tunnel magnétique.

### ***1.3-Les applications***

L'application de la spintronique la plus utilisée industriellement est ce que l'on appelle une vanne de spin. C'est ce qui permet aux têtes de lecture des disques durs actuels (codant les 0 et les 1) de la surface d'un disque dur. Cependant, d'autres applications sont d'ores et déjà en voie d'industrialisation. La MRAM (pour Magnetic Random Access Memory) par exemple, permet de stocker de l'information de manière non volatile grâce au même type d'empilement, mais en remplaçant la couche non magnétique par une couche d'isolant. On obtient alors une jonction tunnel magnétique dont l'état permet de stocker un bit d'information.

### ***1.4- Problèmes encourus liés au spin***

Après cette courte introduction sur les principes fondamentaux de l'électronique de spin et leurs applications, il existe néanmoins des problématiques soulevées par l'électronique de spin.

### **I.4.1-L'injection de spin**

Rapidement après les débuts de l'électronique de spin, la problématique de la création de courants polarisés en spin dans un semiconducteur s'est imposée comme un point clé pour les développements futurs de la discipline. Pour générer un déséquilibre entre les populations de porteurs de spin up et down dans un semiconducteur, on peut distinguer deux approches : l'injection par pompage optique et l'injection électrique. Une troisième approche consiste à générer directement dans le semiconducteur un pur courant diffusif de spin par effet Hall de spin [7].

### **I.4.2-Transport de spin**

Au-delà de l'injection de spin, le transport de spin à travers une barrière tunnel est également un challenge important. La limitation majeure dans ce cas est la qualité des interfaces et le désaccord des structures électroniques entre électrode ferromagnétique et barrière isolante.

Dans les semiconducteurs ferromagnétiques, ou théoriquement tous les moments magnétiques sont alignés dans la même direction, le courant de conduction est théoriquement fortement polarisé en spin. Les semiconducteurs magnétiques dilués apportent donc une double compétence, à la fois une polarisation maximale et une solution pour l'injection de spin en permettant l'utilisation exclusive de semiconducteur comme électrode et barrière.

*Références :*

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices, *Phys. Rev. Lett.*, 61 (1988), pp. 2472\_2475.
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange, *Phys. Rev. B*, 39 (1989), pp. 4828\_4830
- [3] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. Metin, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, P. Baumgart, and D. R. Wilhoit, Magnetotransport properties of magnetically soft spin-valve structures (invited), 35th annual conference on magnetism and magnetic materials, 69 (1991), pp. 4774\_4779.
- [4] Kamil Fadel pour Science.gouv.fr novembre 2007 GMR Magnéto-résistance géante
- [5] M. Jullière, *Physics Letters A* 54 (1975) 225
- [6] J.S. Moodera *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 3273–3276 ; T. Miyazaki et N. Tezuka, *J. Magn. Magn. Mater.* 139 (1995) L231.
- [7] Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, Observation of the Spin Hall Effect in Semiconductors, *Science*, 306 (2004), pp. 1910\_1913.

Chapitre II  
Les  
Semiconducteurs  
Magnétiques  
Dilués

Les termes de semiconducteur magnétique dilué (*DMS pour Diluted Magnetic Semiconductor*) ou de *semiconducteur semi magnétique* ont été employés à partir des années soixante lorsque ces semiconducteurs présentaient une phase magnétique (appelée verre de spin).

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont des matériaux alliant à la fois les propriétés magnétiques et semi-conductrices. L'idée de ces matériaux vient de la volonté de maîtriser les propriétés magnétiques du matériau, et donc les propriétés liées aux spins, au travers des propriétés semi-conductrices. La dénomination « dilué » provient du fait que les composants de la partie magnétique du matériau sont dilués dans la partie semi-conductrice [1]. Les DMS ont commencé à voir le jour dans les 70 avec l'introduction d'impuretés magnétiques (Mn, Fe, Co) dans une matrice de semi-conducteur à base de II-VI. Non dopés, ces DMS sont paramagnétiques à faible concentration en impuretés magnétiques, et présentent des phases verre de spin ou antiferromagnétiques à forte concentration en raison des interactions de super échange entre les états *d-d*. Ce n'est qu'en 1997 que par modulation de dopage de type *p* de puits quantiques CdMnTe, que le ferromagnétisme induit par les porteurs a pu être obtenu [2]. Entre temps le premier DMS à base de semi-conducteur III-V a pu être fabriqué en incorporant du Manganèse (Mn) dans une matrice InAs [3]. L'InMnAs a montré des propriétés ferromagnétiques car le Mn est un accepteur dans un semiconducteur II-V ce qui induit le ferromagnétisme à travers les trous. L'archétype de ces DMS est le GaMnAs qui a certainement été le plus étudié et qui détient le record de la plus grande température de Curie avec  $T_C = 173$  K [4].

### ***II.1-Pourquoi Rendre ferromagnétiques certains semiconducteurs ?***

Rendre ferromagnétiques certains semiconducteurs permettrait de construire une électronique de spin « tout semi-conducteur », et d'intégrer dans un même composant les fonctions de stockage de l'information, de traitement de celle-ci, voire différents capteurs et des émetteurs de lumière [5].

Le point de départ est donc un matériau semi-conducteur qui offre l'ensemble des possibilités qui ont permis le développement de la microélectronique : on sait le doper électriquement, et on sait manipuler les porteurs de charges en appliquant une configuration complexe de champ électrique (définie par des contacts électriques et des interfaces. En pratique, les contraintes industrielles requièrent en outre que ce semi-conducteur soit compatible avec les procédés technologiques et les matériaux actuellement utilisés en microélectronique ou optoélectronique : le silicium et le germanium, l'arséniure de gallium GaAs, le nitrure de gallium GaN.

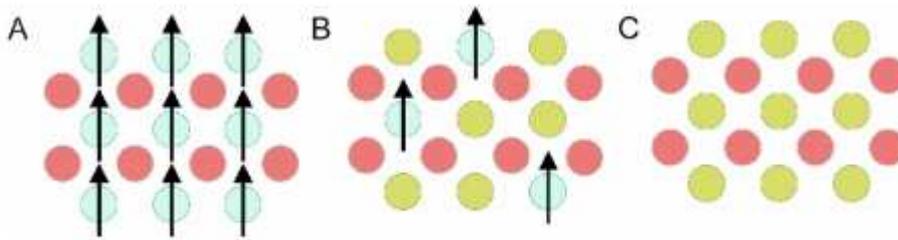
Un semi-conducteur devient un semiconducteur magnétique dilué lorsqu'on y introduit une impureté magnétique comme le Mn, qui porte un spin et donc un moment magnétique. Ce sont les porteurs de charges du semi-conducteur qui assurent le couplage ferromagnétique entre les moments magnétiques localisés sur les impuretés [6] : c'est un mécanisme qui existe dans les métaux magnétiques ; mais les densités de charges et les densités de moments magnétiques dans les semiconducteurs magnétiques dilués sont beaucoup plus faibles et les températures critiques obtenues jusqu'à maintenant sont bien inférieures à la température ambiante.

Les recherches actuelles portent sur deux axes : d'une part, augmenter la température de Curie en améliorant la qualité d'un matériau donné, ou en cherchant des matériaux plus favorables ; d'autre part, apprendre à fabriquer des composants élémentaires de l'électronique de spin à partir des semi-conducteurs magnétiques dilués actuels.

## **II.2- Classification des semiconducteurs magnétiques**

On peut distinguer deux grandes familles de semiconducteurs magnétiques :  
- La première est constituée de matériaux semiconducteurs dans lesquels on introduit en grande quantité des éléments magnétiques (métaux de transitions ou terres rares) de sorte que les atomes magnétiques s'ordonnent sur un réseau périodique formant avec les atomes de la matrice un réseau cristallin défini (fig. II.1(A)) et donc une phase parfaitement définie. Ces matériaux sont parfois appelés CMS (pour Concentrated Magnetic Semiconductors). Bien que certains de ces matériaux présentent des

comportements ferromagnétiques et des températures de mise en ordre parfois supérieures à la température ambiante, la difficulté à les intégrer dans les filières existantes de la microélectronique (*Si, GaAs*) rend leur intérêt limité. C'est pour cette raison que l'approche consistant à utiliser des semiconducteurs magnétiques dilués (DMS : Diluted Magnetic Semiconductors) semble plus prometteuse.



**Fig. II.1-** Classification des semiconducteurs magnétiques. (A) Semiconducteur magnétique concentré (CMS), (B) semiconducteur magnétique dilué (DMS), (C) Semiconducteur non magnétique.

- L'approche DMS est sensiblement différente de la précédente. Ici, on va encore introduire des ions magnétiques (principalement les métaux de transition) dans une matrice semi-conductrice, mais dans des quantités suffisamment faibles pour ne pas modifier la structure cristalline de la matrice (fig. II.1(B)). Pour cela, on va travailler avec des concentrations de quelques dixièmes à quelques pourcents en général.

Aujourd'hui, il apparaît que la classification CMS/DMS ne peut décrire tous les semiconducteurs magnétiques. En effet, on observe dans de nombreux cas, même en régime dilué, des phénomènes de ségrégation des ions magnétiques conduisant à la formation de précipités cohérents ou non avec la matrice semi-conductrice. Cette séparation de phase peut conduire à l'apparition du ferromagnétisme.

### ***II.3-Les différents types de semiconducteur :***

On peut classer les DMS en fonction de leurs matrices semi-conductrices hôte en plusieurs types : Les III- V, les IV, les IV-IV et les II-VI ;

#### ***II.3.1-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  $Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$  depuis 1986 [7]. Toutefois ces matériaux ne sont pas compatibles avec ceux constituant l'électronique moderne, car leur structure cristallographique est différente.

#### ***II.3.2-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 couches minces fut l'arséniure d'indium dopé au Mn. Le groupe d'*H. Ohno* a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène dans le  $In_{1-x}Mn_xAs$  ferromagnétique [3], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [8]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semiconducteurs III-V dopés Mn et notamment le composé  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  qui fait l'objet, depuis 1996 [9], 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.

#### ***II.3.3-Les DMS à base des semiconducteurs II-VI:***

Les DMS II-VI, essentiellement tellurure et séléniure, 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 [10]. 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 ( $Zn_{1-x}Co_x$ ,  $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ).

#### ***II.3.4-Les DMS à base des semiconducteurs IV :***

Les semiconducteurs IV ( $Si, Ge$ ) ont été les derniers à investir le champ d'étude des semiconducteurs magnétiques dilués. La compatibilité avec la technologie à base silicium on en fait des candidats privilégiés pour leur abondance et coûts d'exploitation bas. Leur sous-représentation dans le monde des DMS tient probablement aux difficultés à y étudier la polarisation en spin des porteurs par des moyens optiques à cause des gaps indirects du silicium et du germanium. De plus, l'utilisation des semiconducteurs IV a généralement pour conséquence la formation de composés métalliques (siliciures, germaniures).

#### ***II.4-Semiconducteurs magnétiques dilués : au delà de l'injection de spin***

Il est important de spécifier que l'application des semiconducteurs magnétiques dilués s'étend bien au delà de l'injection du spin. La dualité matériau magnétique/matériau semiconducteur peut rendre possible le contrôle des propriétés électriques avec un champ magnétique (effets magnéto-résistifs entre autres) mais il est également possible de contrôler les propriétés magnétiques sous l'effet d'un champ électrique, ou de la lumière. En effet, on cherche dans les DMS un ferromagnétisme qui soit induit par les porteurs et en particulier les trous. Or la nature semiconductrice du matériau confère à sa densité de porteurs une grande sensibilité à un champ électrique extérieur ou à un flux de photons incidents. Les propriétés magnétiques y sont donc également extrêmement sensibles.

- En 2000, Ohno et *al.* [11] ont prouvé qu'il était possible de contrôler les propriétés magnétiques d'un DMS où le ferromagnétisme est induit par les trous, et en particulier la température de Curie. Ils ont pu montrer que dans une structure de type transistor à effet de champ (FET), dont le canal de conduction est constitué du DMS ( $InMn$ )As, l'application d'une tension de grille de  $\pm 125$  V permet de faire varier la température de Curie d'environ 1 K et de faire ainsi passer l'échantillon d'un état paramagnétique à ferromagnétique. Des effets similaires ont été réitérés en améliorant la technologie (notamment au niveau du diélectrique) de façon à diminuer les tensions de grille. Park et *al.* ont montré sur le système  $Ge_{1-x}Mn_x$ , que l'application d'une tension de grille, en modifiant la densité de porteurs dans la couche de  $GeMn$  modifiait également l'intensité du phénomène d'effet Hall extraordinaire, caractéristique d'un transport polarisé en spin dans cette couche.
- Les travaux de Boukari et *al.*, [12] en 2002 ont confirmé qu'il est possible de modifier la température de curie dans les II-VI par une tension de grille, ainsi que l'aimantation à saturation d'une couche de  $Cd_{0.96}Mn_{0.04}Te$ , mais également, que l'illumination de l'échantillon par un laser dont l'énergie est supérieure au gap pouvait élever ou diminuer la température de mise en ordre selon la nature de la diode utilisée ( $p - i - p$  ou  $p - i - n$ ).
- Chiba et *al.* en 2004 et Elsen et *al.*, en 2006[13] ont réussi à retourner l'aimantation d'une couche de  $GaMnAs$  grâce au passage d'un courant électrique dans une structure de type tri couche  $GaMnAs/GaAs/GaMnAs$ . Ce phénomène appelé effet spin torque (ou transfert de spin) avait déjà été prédit par Slonczewski et mis en évidence dans des multicouches métalliques type GMR. L'intérêt des DMS sur les métaux est la diminution considérable du courant nécessaire au retournement de la couche. Les courants critiques observés par Chiba et Elsen sont de l'ordre de  $10^5$  A.cm<sup>-2</sup> contre  $10^7$  .cm<sup>-2</sup> pour les multicouches métalliques. Cette diminution du courant critique rend envisageable l'intégration de DMS dans les dispositifs de stockage de données par exemple.

Le concept de DMS dépasse donc largement les applications d'injection de spin, dans la mesure où les propriétés magnétiques et électriques sont intrinsèquement liées de par la nature du ferromagnétisme induit par les porteurs.

*Références :*

- [1] François Dagognet, *Tableaux et langages de la chimie : Essai sur la représentation*, Champ Vallon, 2002, 210 p
- [2] Emmanuel Arras Étude théorique de la structure et de la stabilité des alliages GeMn dans le cadre de la spintronique Soutenue publiquement le 22 avril 2010
- [3] François Cardarelli, *Materials Handbook : A Concise Desktop Reference*, Springer Verlag, 2008, 2<sup>e</sup> éd., 1340 p
- [4] Pierre Cayez, « *Négociier et survivre : La stratégie de Rhône-Poulenc pendant la Seconde Guerre mondiale* » [archive], dans Histoire, économie et société, vol. 11, n° 11-13, pp. 479-491
- [5] I. Zutic *et al.*, “Spintronics: Fundamentals and applications”, *Rev. Mod. Phys.* 76 (2004) 323.
- [6] J. Cibert et D. Ferrand, « Ferromagnétisme contrôlé par les porteurs dans les semi-conducteurs magnétiques
- [7] T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura, Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors, *Phys. Rev. B*, 63 (2001), p. 195205.
- [8] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors , *Science*, 287 (2000), pp. 1019\_1022.
- [9] H. H. Woodbury and W. W. Tyler, Properties of germanium doped with manganese, *Phys. Rev.*, 100 (1955), pp. 659\_662.
- [10] Y.-J. Zhao, T. Shishidou, and A. J. Freeman, Ruderman-Kittel-KasuyaYosida-like Ferromagnetism in  $MnxGe_{1-x}$ , *Phys. Rev. Lett.*, 90 (2003), p. 047204.
- [11] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, G. Ohno, and D. D. Awschalom, *Nature*, 402 790 (1999).
- [12] Boukari, H., Kossacki, P., Bertolini, M., Ferrand, D., Cibert, J., Tatarenko, S., Wasiela, A., Gaj, J. A. & Dietl, T. 2002. Light and Electric Field Control of Ferromagnetism in Magnetic Quantum Structures. *Physical Review Letters*, 88, 207204
- [13] Chiba, D., Matsukura, F. & Ohno, H. 2006b. Electrical magnetization reversal in ferromagnetic III-V semiconductors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39, R215-R225

# Chapitre III

## Germanium dopé manganèse

Le germanium est un métalloïde qui a des propriétés électriques intermédiaires entre celles d'un métal et d'un isolant. Utilisé, il y a déjà un demi-siècle, comme semi-conducteur, on le considère aujourd'hui en tant que composant des fibres optiques et catalyseur de polymérisation dans la fabrication du Polyéthylène Téréphtalate (PET). On l'utilise aussi pour la vision nocturne par infrarouge (IR) et comme semi-conducteur en électronique.

### ***III.1-Historique***

Le germanium est un semi-métal argenté qui a été découvert par Le savant allemand Clement Winkler le 6 février 1886. Winkler l'a isolé et identifié à partir du minéral argyrodite provenant de la mine d'argent Himmelsfürst près de Freiberg (Saxe). En 1871, Dimitri Mendeleïev avait prévu son existence [1] (il appela cet élément inconnu « ékasilicium *Es* » [2]) et quelques-unes de ses propriétés en se fondant sur sa position sur son tableau périodique.

L'origine de son nom résulte d'une méprise sémantique [2]. Winkler avait cru que l'élément qui le précède, le gallium, avait été ainsi nommé en raison de la nationalité du chimiste français Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran (*Gallia*, Gaule, en latin), son découvreur. Il baptisa donc le nouvel élément chimique « *germanium* » en l'honneur de son pays (*Germania*, Allemagne, en latin). Cependant, Winkler s'était trompé : le nom « gallium » ne dérive pas de *Gallia* mais de *gallus* (coq, en latin), nom latinisé du chimiste homonyme.

Jusque durant la seconde guerre mondiale, le cartel chimique allemand Bayé devait payer des redevances à Rhône-Poulenc selon un accord signé le 24 novembre 1929 sur la mise en commun des brevets sur le Germanium et le Moranyl [3].

### III.2-Propriété du Germanium

#### III.2.1-Structure cristalline :

Le germanium se cristallise sous la structure Diamant (groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ ). Chaque atome est lié à 4 voisins placés aux sommets d'un tétraèdre par une liaison covalente : Ces éléments sont « tétravalent ». Figure III.1

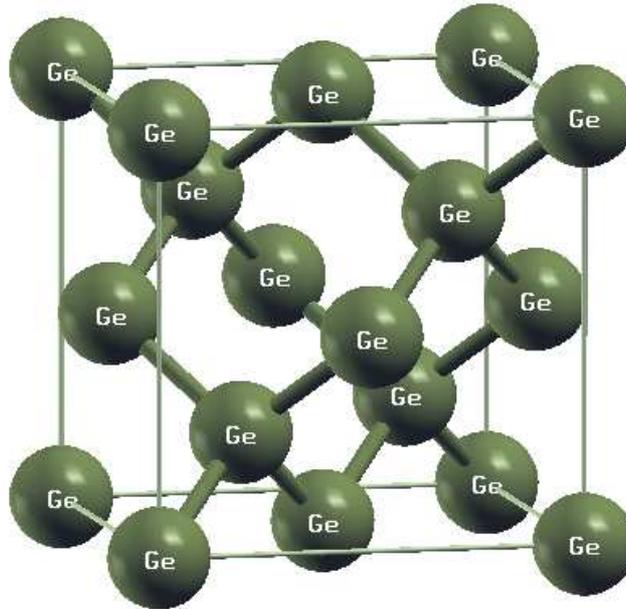


Fig.III.1-La structure cristalline du Germanium

#### III.2.2- Configuration électronique du germanium :

Le germanium possède 32 électrons et est classé dans la colonne IV du tableau périodique de Mendeleïev avec une configuration électronique :  $[Ar]3d^{10}4s^24p^2$

$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	$3d^{10}$	$4s^2$	$4p^2$
2	8		18			4	

### ***III.3- Le Mn dilué dans le Ge : prédictions théoriques et premiers résultats expérimentaux :***

Les premiers résultats expérimentaux sur du GeMn supposé dilué ont été présentés par Park et *al.* [4] en 2002. Il y est montré que dans des films de  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$  épitaxiés par MBE à basse température, on peut observer un comportement ferromagnétique avec des températures critiques fonction linéaire de la concentration en Mn, et comprises entre 25 K et 116 K. Ces températures de Curie observées sont plus importantes que celles prévues par le modèle de Zener [5,6].

D'autre part, dans un semiconducteur magnétique dilué idéal, on estime que les atomes magnétiques se trouvent en substitution sur le réseau du semiconducteur hôte. C'est cette hypothèse qui est à la base de la plupart des modèles théoriques décrivant les DMS. Avec cette hypothèse, le modèle de Zener traité grâce à l'approximation du champ moyen par Dietl et *al.* en 2000 [5,6] a permis de calculer une température de Curie de 140 K et 80 K respectivement pour le silicium et le germanium présentant des concentration de 2.5% atomique de  $\text{Mn}^{2+}$  et un dopage de  $3.5 \times 10^{20} \text{Trous.Cm}^{-3}$ . Il est important de noter que dans le germanium, le Mn joue le rôle de double accepteur [7], ce qui veut dire que chaque atome de Mn introduit deux trous dans le germanium. Depuis, assez peu de travaux théoriques ont été menés par cette méthode de calcul sur les DMS à base de germanium.

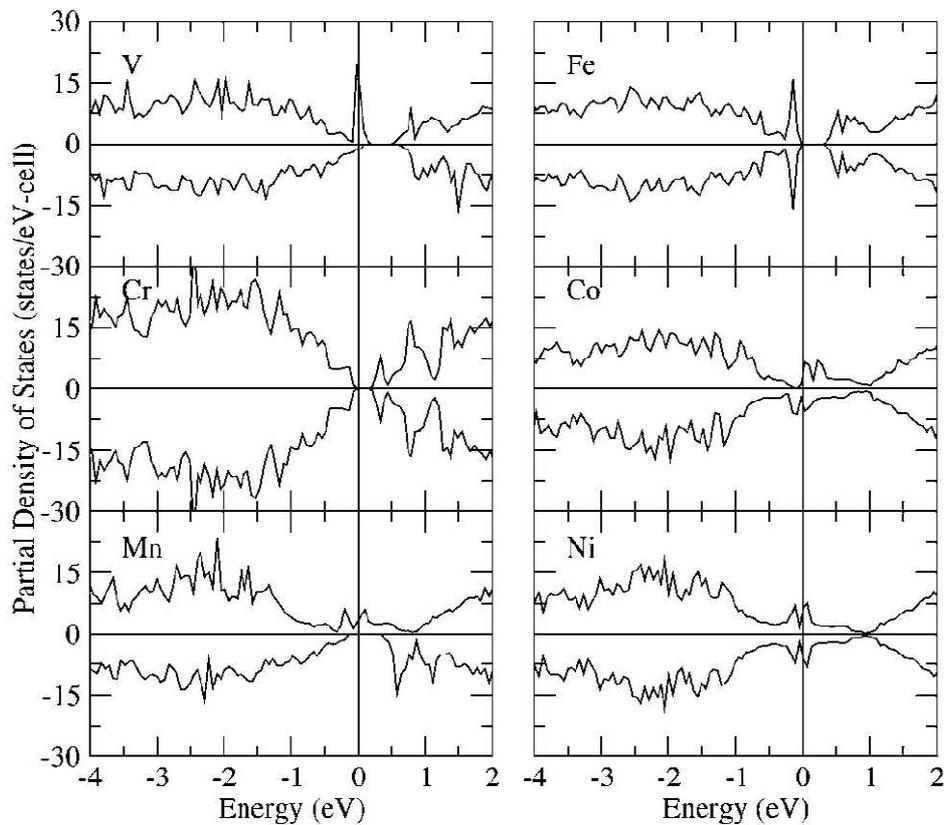
L'approche la plus couramment utilisée aujourd'hui dans le cas du germanium est basée sur des méthodes dites *ab initio*. Ces méthodes permettent de prédire les configurations énergétiquement favorables d'un ensemble d'atomes de Ge ou Si, et d'impuretés magnétiques. Un calcul précis de la structure cristalline modifiée, peut permettre de remonter aux propriétés électroniques du matériau massif, à sa structure de bande, ainsi qu'aux propriétés magnétiques. Cette technique a l'avantage de se baser sur des structures réalistes énergétiquement parlant, ce qui n'était pas le cas du modèle de Zener qui supposait a priori une configuration « diluée, tout substitutionnel ».

On doit l'une des premières études des défauts de manganèse dans le germanium à Schulthess et Butler en 2001 [8]. Ils montrent que le manganèse en substitution du germanium ne possède pas un moment magnétique de  $5\mu\text{B}$  comme lorsqu'il est isolé,

mais un moment de seulement  $3\mu_B$  à cause de l'hybridation de ses orbitales  $d$  avec les orbitales  $p$  des germaniums voisins. De plus, ce défaut introduit deux trous dans la bande de valence.

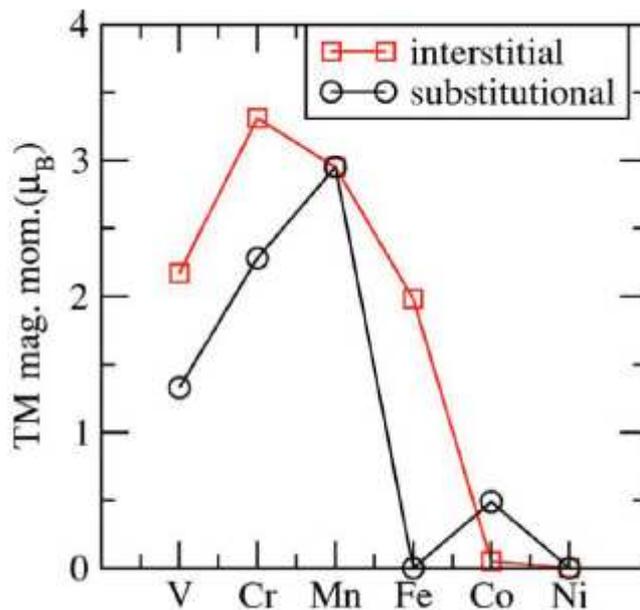
Ces résultats sont confirmés par la suite, et notamment par Park et al. [9] qui montrent de plus que la position interstitielle tétraédrique du manganèse dans le germanium diamant est moins stable de 0.7 eV à la position substitutionnelle, elle-même moins stable de 0.08 eV à l'association de deux manganèses substitutionnels premiers voisins (dimère). Une tendance à la ségrégation est donc prédite.

De plus, il semble que le couple germanium-manganèse produise un matériau demi-métallique [10,11], ce qui est particulièrement intéressant pour des applications en spintronique. Ceci n'est pas le cas par exemple avec les autres métaux de transitions dans le germanium [11] (voir figure III.2), ou avec le silicium [10] (sauf cas particulier [12]). Quant aux alliages de  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ , cela dépend de la concentration  $x$  et de la présence éventuelle de germanium autour du manganèse [13].



**FIG. III.2** – Densité d'état totale du système  $\text{TM}_x\text{Ge}_{1-x}$  pour différents métaux de transition ( $\text{TM}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{et Ni}$ ) en position substitutionnelle dans la matrice de germanium. [11]

Les travaux *ab initio* menés par A. Continenza et *al.* [14] sur le système GeMn, ont montré par la suite l'intérêt du Mn par rapport aux autres éléments magnétiques dans le germanium. En effet, de tous les métaux de transition et terres rares le Mn est le seul à permettre à la fois un ordre ferromagnétique et un moment magnétique par atome de manganèse relativement important (de l'ordre de  $3 \mu_B/\text{Mn}$ ) (figure III.3)



**Fig. III.3-** Moment magnétique des différents métaux de transition dilués dans le germanium (d'après Continenza [8])

Stroppa et al. Montrent ensuite que l'application des forces calculées dans le cas de la substitution d'un germanium par un manganèse provoque une contraction vers l'atome magnétique de ses premiers voisins [10], et ce en utilisant deux types de fonctionnelles d'échange-corrélation différentes (la LDA pour Local Density Approximation ou la GGA pour Generalized Gradient Approximation). Ces prédictions ont été confirmées numériquement depuis [11], mais plusieurs expériences semblent indiquer un comportement opposé [9,15, 16, 17,18]. Ce point est encore sujet à débat.

L'extension de l'étude aux alliages germanium-silicium dopés manganèse montre que le comportement du manganèse dans le silicium pur est à l'inverse du germanium : la position interstitielle y est en effet plus stable que la position substitutionnelle [19], et l'explication de cette différence n'est pas dans des effets de volume et est donc bien

chimique [19]. Par ailleurs, il semble possible de stabiliser la position substitutionnelle dans les alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  pour  $x > 16\%$  [19].

Une étude de la super saturation du Mn dans Si et Ge [20] s'intéresse à la solubilité du manganèse dans les semiconducteurs de type IV, et montre que si la solubilité à l'équilibre est bien estimée, en conformité avec l'expérience, à des valeurs extrêmement faibles, c'est en fait la solubilité dynamique qui permet des solubilités de quelques pour cent comme observées expérimentalement.

La clef du problème vient du potentiel chimique du manganèse, qui doit être pris égal à celui des phases stables type  $\text{SiMn}_{\text{B}20}$  dans le premier cas, mais pas dans le second.

En effet, dans un processus de croissance couche par couche, l'énergie de référence pour chaque atome doit être prise comme l'énergie de l'atome absorbé sur la surface de croissance. Or si pour le germanium, elle est identique au matériau massif, le manganèse a au contraire une énergie beaucoup plus haute, tout en restant plus basse que lorsqu'il est incorporé. Il en découle donc que le manganèse a tendance à "flotter" à la surface du semiconducteur, et que l'incorporation, même si elle est difficile, est possible à des concentrations non négligeables, dépendant de la différence d'énergie entre Mn à la surface et Mn incorporé. Il est par ailleurs proposé une explication au comportement opposé des défauts de manganèse [20] (et de tous les métaux de transition [11]) selon le semiconducteur utilisé. Elle fait intervenir le coût énergétique différent de la lacune dans les deux semiconducteurs. Ainsi la lacune de germanium a une énergie de formation 1.4 eV inférieure à celle de silicium. Par ailleurs, la différence de stabilité entre le manganèse substitutionnel dans le germanium et le silicium est de 1.2 eV, l'interstitiel ayant une énergie proche dans les deux cas. Il semble donc que l'hybridation entre métal de transition et semiconducteur soit identique quel que soit ce dernier, et que ce sont les liaisons brisées du semiconducteur qui font la différence.

À partir de cette date, de plus en plus d'études montrent que le manganèse a tendance à se rassembler pour former des complexes, mettant en jeu des atomes à la fois en substitutions et en interstitiels, et ce aussi bien dans le germanium [14,21] que dans le silicium [22,23], sans pour autant que des règles de stabilités claires ne se dégagent. De plus, les couplages entre atomes magnétiques à l'intérieur de ces amas sont

antiferromagnétiques, ce qui provoque une baisse du moment total, et potentiellement de la  $T_C$ . Des solutions sont donc recherchées pour empêcher ce phénomène, et le codopage par d'autres éléments de transitions est étudié. Il est montré que les effets peuvent être à la fois stabilisants énergétiquement et non pénalisants magnétiquement, notamment le codopage du manganèse avec le cobalt [21,11]. L'utilisation de dopants électroniques tels le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, l'aluminium ou le gallium est aussi envisagée. En particulier les dopants de type n permettraient, selon Zhu et al. en 2008, de faciliter l'incorporation du manganèse en substitution dans la matrice de germanium [24,25], en abaissant à la fois les énergies de formation et les barrières à la diffusion.

Parallèlement à ces études de stabilité de défauts et de comportement local des spins, les propriétés électroniques et magnétiques globales de ces systèmes ont été largement explorées.

#### ***III.4-Les problèmes théoriques posés par le système germanium-manganèse***

Toutes les simulations que nous venons de présenter ont été réalisées en utilisant diverses méthodes. Mais ce que nous n'avons pas dit, c'est que le système germanium-manganèse est très difficile à traiter en simulation, et ce pour trois principales raisons :

1. À la fois le germanium et le manganèse sont des espèces qui posent problème en DFT. Le problème vient des effets de corrélation des électrons  $3d$  qui sont mal reproduits par les fonctionnelles d'échange-corrélation locales ou quasi-locales telles que la LDA (pour Local Density Approximation) ou la GGA (pour Generalized Gradient Approximation). Dans le premier cas, la conséquence est une réduction de la bande interdite du semi-conducteur à zéro, ce qui le rend quasi métallique, la densité d'état au niveau de Fermi restant cependant nulle. Dans le second cas, les électrons  $3d$  étant dans la valence, ils se délocalisent et s'hybrident trop fortement, ce qui mène à une sous-estimation de la distance premier voisin et du moment magnétique. Une méthode pour tenter de pallier ce problème sans pour autant trop alourdir le calcul consiste à

pénaliser la délocalisation des électrons par un potentiel “arbitraire”  $U$  (formalisme LDA+ $U$  ou GGA+ $U$ ). Dans le cas du germanium, ce potentiel  $U$  est appliqué aux électrons 3p du germanium [26,27]. Dans le cas du manganèse, il est appliqué aux électrons 3d [11,28]. Cette méthode n’est cependant pas satisfaisante pour deux raisons : (i) elle est totalement empirique et (ii) la présence d’un potentiel supplémentaire ajustable nécessite par définition un “ajustement” de la valeur de  $U$ , ajustement qui va dépendre du système modèle. Par ailleurs, les énergies obtenues avec des  $U$  différents ne seront pas comparables.

2. Le manganèse est fortement magnétique, et le signe de ces interactions dépend fortement des distances interatomiques. Or, on a vu que les distances étaient mal évaluées. De plus, les interactions antiferromagnétiques sont fréquentes, et les frustrations géométriques mènent souvent à un magnétisme fortement non colinéaire. La prise en compte de la non colinéarité rend le calcul beaucoup plus long et difficile à cause de l’augmentation du nombre de variables : le calcul est plus lourd, converge moins vite et il y a plus de minimums locaux. De fait, les études se limitent souvent à l’approximation colinéaire.

**Références :**

- [1] François Cardarelli, *Materials Handbook : A Concise Desktop Reference*, Springer Verlag, 2008, 2<sup>e</sup> éd., 1340 p.
- [2] François Dagognet, *Tableaux et langages de la chimie : Essai sur la représentation*, Champ Vallon, 2002, 210 p
- [3] Pierre Cayez, « Négociier et survivre : La stratégie de Rhône-Poulenc pendant la Seconde Guerre mondiale » [archive], dans *Histoire, économie et société*, vol. 11, n° 11-13, pp. 479-491
- [4] Y. D. Park, A. T. Hanbicki, S. C. Erwin, C. S. Hellberg, J. M. Sullivan, J. E. Mattson, T. F. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos, and B. T. Jonker, *A Group-IV Ferromagnetic Semiconductor:  $Mn_xGe_{1-x}$* , *Science*, 295 (2002), pp. 651\_654.
- [5] T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura, *Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors*, *Phys. Rev. B*, 63 (2001), p. 195205.
- [6] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors*, *Science*, 287 (2000), pp. 1019\_1022
- [7] H. H. Woodbury and W. W. Tyler, *Properties of germanium doped with manganese*, *Phys. Rev.*, 100 (1955), pp. 659\_662.
- [8] Schulthess, T. C., and Butler, W. H. *Electronic structure and magnetic interactions in mn doped semiconductors*. vol. 89, AIP, pp. 7021–7023.
- [9] Park, Y. D., Hanbicki, A. T., Erwin, S. C., Hellberg, C. S., Sullivan, J. M., Mattson, J. E., Ambrose, T. F., Wilson, A., Spanos, G., and Jonker, B. T. A
- [10] Stroppa, A., Picozzi, S., Continenza, A., and Freeman, A. J. *Electronic structure and ferromagnetism of mn-doped group-iv semiconductors*. *Phys. Rev. B* 68, 15 (Oct 2003), 155203.
- [11] P.D. Padova, J.-P. Berbezier, I. Perfetti, C. Quarestima, A.M. Testa, D. Fiorani, B. Olivieri, J.-M. Mariot, A. Taleb-Ibrahimi, M.C. Richter, O. Heckmann and K. Hricovini,  *$Mn_{0.06}Ge_{0.94}$  diluted magnetic semiconductor epitaxially grown on Ge(001): Influence of  $Mn_5Ge_3$  nanoscopic clusters on the electronic and magnetic properties*. *Phys.Rev. B*. 77 (2008) 045203
- [12] Wu, H., Kratzer, P., and Scheffler, M. *Density-functional theory study of halfmetallic heterostructures : Interstitial mn in si*. *Physical Review Letters* 98, 11 (2007), 117202
- [13] Picozzi, S., Antoniella, F., Continenza, A., Moscaconte, A., Debernardi, A., and Peressi, M. *Stabilization of half metallicity in mn-doped silicon upon ge alloying*. *Phys. Rev. B* 70, 16 (Oct 2004), 165205.
- [14] A. Continenza, G. Profeta, and S. Picozzi, *Transition metal impurities in Ge : Chemical trends and codoping studied by electronic structure calculations*,

- Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 73 (2006), p. 035212.
- [15] Tsui, F., He, L., Ma, L., Tkachuk, A., Chu, Y. S., Nakajima, K., And Chikyow, T. Novel germanium-based magnetic semiconductors. Phys. Rev. Lett. 91, 17 (Oct 2003), 177203.
- [16] Cho, S., Choi, S., Hong, S. C., Kim, Y., Ketterson, J. B., Kim, B.-J., Kim, Y. C., and Jung, J.-H. Ferromagnetism in mn-doped ge. Phys. Rev. B 66, 3 (Jul 2002), 033303.
- [17] Tsui, F., He, L., Tkachuk, A., Vogt, S., and Chu, Y. S. Evidence for strain compensation in stabilizing epitaxial growth of highly doped germanium. Phys. Rev. B 69, 8 (Feb 2004), 081304
- [18] Iwanowski, R. J., Lawniczak-Jablonska, K., Golacki, Z., and Traverse, A. Tetrahedral covalent radii of mn, fe, co and ni estimated from extended x-ray absorption fine structure studies. Chemical Physics Letters 283, 5-6 (1998), 313 – 318.
- [19] Da Silva, A. J. R., Fazzio, A., and Antonelli, A. Stabilization of substitutional mn in silicon-based semiconductors. Phys. Rev. B 70, 19 (Nov 2004), 193205.
- [20] Luo, X., Zhang, S. B., and Wei, S.-H. Theory of mn supersaturation in si and ge. Phys. Rev. B 70, 3 (Jul 2004), 033308.
- [21] Continenza, A., Profeta, G., and Picozzi, S. Transition metal doping and clustering in ge. Applied Physics Letters 89, 20 (2006), 202510
- [22] Bernardini, F., Picozzi, S., and Continenza, A. Energetic stability and magnetic properties of mn dimers in silicon. Applied Physics Letters 84, 13 (2004), 2289–2291.
- [23] Liu, Q., Yan, W., Wei, H., Sun, Z., Pan, Z., Soldatov, A. V., Mai, C., Pei, C., Zhang, X., Jiang, Y., and Wei, S. Energetic stability, electronic structure, and magnetism in mn-doped silicon dilute magnetic semiconductors. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) 77, 24 (2008), 245211.
- [24] Zhu, W., Zhang, Z., and Kaxiras, E. Dopant-assisted concentration enhancement of substitutional mn in si and ge. Physical Review Letters 100, 2 (2008), 027205.
- [25] Chen, H., Zhu, W., Kaxiras, E., and Zhang, Z. Optimization of mn doping in group-iv-based dilute magnetic semiconductors by electronic codopants. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) 79, 23 (2009), 235202.
- [26] Anisimov, V. I., Aryasetiawan, F., and Lichtenstein, A. I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems the lda+ u method. Journal of Physics: Condensed Matter 9, 4 (1997), 767–808.
- [27] Cubiotti, G., Kucherenko, Y., Yaresko, A., Perlov, A., and Antonov, A. The effect of the atomic relaxation around defects on the electronic structure and optical properties of b-sic. Journal of Physics : Condensed Matter 11, 10 (1999), 2265–2278

- [28] Kudrnovský, J., Turek, I., Drchal, V., Mácá, F., Weinberger, P., and Bruno, P. Exchange interactions in iii-v and group-iv diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. B* 69, 11 (Mar 2004), 115208

Chapitre IV  
Résultats  
et  
discussions

Les calculs que nous avons effectués sont de type *ab-initio*, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes adaptée aux calculs périodiques et présentent l'avantage d'être facilement mise en œuvre avec des calculs utilisant le formalisme PAW (pour Projector Augmented Waves). Ce formalisme PAW a pour objet de combler les lacunes laissées par le formalisme "norme conservée", à la fois au niveau de la rapidité et de la précision (prendre en compte tous les électrons, idéal pour l'étude des propriétés magnétiques). Il a été développé par Peter E. Blöchl au milieu des années 1990 [1]. Il peut être vu comme une fusion des approches LAPW (pour Linear Augmented –Plane – Wave) élaborée par Slater dans les années 1930 [2] et des méthodes pseudopotentiels classiques Ultrasoft (Ultradoux) de Vanderbilt [3,4]. Il est implémenté dans le code VASP (le code de calcul que nous utilisons) grâce à Georg Kresse [5]. Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points  $k$  de la zone de Brillouin, où chaque point contribue au potentiel électronique.

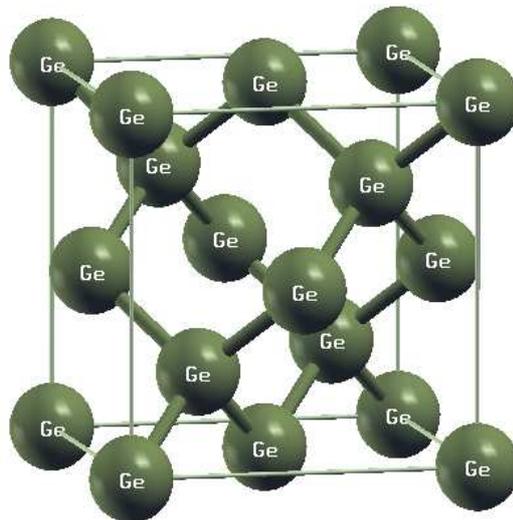
Afin de pouvoir évaluer numériquement les intégrales portant sur les états occupés de chacun des points, le calcul est effectué avec une grille de points  $k$  de taille finie. Pour générer automatiquement cette grille de points  $k$  dans VASP, la méthode de Monkhorst et Pack [6] est utilisée.

Dans VASP, la détermination de l'état fondamental électronique se fait de façon itérative en séparant l'étape de la diagonalisation de l'Hamiltonien de Kohn-Sham de la détermination de la densité de charge qui minimise l'énergie de Kohn-Sham. Une fois l'état fondamental obtenu, les forces sont déterminées par le théorème de Hellman-Feynman [7]. A partir de ces forces, l'optimisation de géométrie se fait par une méthode de minimisation classique utilisant des algorithmes spécifiques.

Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA), paramétrée par Perdew-Burke-Ernzerhof [8].

#### ***IV.1-Les propriétés du germanium pur***

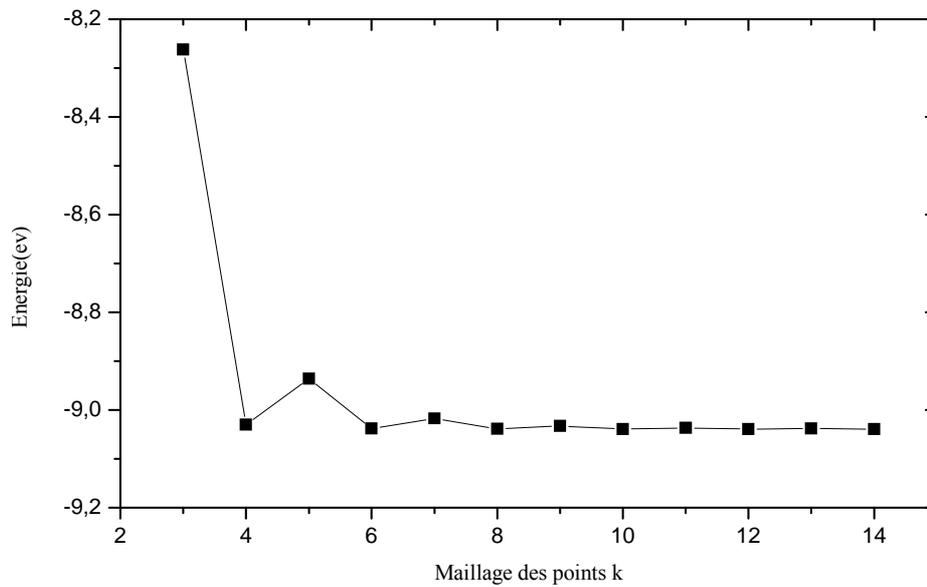
Le Germanium, comme le silicium, cristallise dans la structure diamant, dont le réseau est cubique à face centré (cfc) (Figure IV.1). La base primitive de la structure diamant possède deux atomes identiques de coordonnées  $(0,0,0)$  et  $(1/4,1/4,1/4)$  liés à chaque point du réseau fcc. Parce que la maille conventionnel du réseau fcc contient 4 points de réseau, il suit que la maille conventionnel de la structure diamant contient  $2 \times 4$  atomes =8. il n'y a aucune manière de choisir une cellule unitaire tel que la base du diamant contienne seulement un seul atome. Les liaisons tétraédriques caractérisent la structure diamant. Chaque atome possède 4 proches voisins, et 12 seconds proches voisins.



**Fig.V.1-La structure cristalline du Ge**

##### ***IV.1.1.Choix du nombre de k-points:***

Avant d'entreprendre les calculs sur les propriétés structurales du Ge, des tests de convergence sur le nombre de points  $k$  doivent être effectués. La variation du nombre de points  $k$  en fonction de l'énergie totale de la structure diamant du Ge, contenant 8 atomes en propre est représentée sur la Figure IV.2. On remarque que pour des faibles valeurs des points  $k$ , l'énergie du système varie fortement. En revanche, à partir de  $6 \times 6 \times 6$ , l'énergie du système ne varie que faiblement. Ceci veut dire que le calcul a convergé, et que la valeur  $6 \times 6 \times 6$  des points  $k$  représente la valeur optimisée.



**Fig. IV.2-** Influence du nombre de K-point sur l'énergie totale du Ge

#### IV.1.2-Stabilité structurale

La détermination des structures d'équilibre constitue l'étape première et fondamentale dans tout calcul. L'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre du réseau et le module de compressibilité. Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de *Murnaghan* (V-1) [9] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \left[ \frac{B_0 V}{B_0(B_0-1)} \right] X \left[ B_0' \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} - 1 \right] \quad (\text{V.1})$$

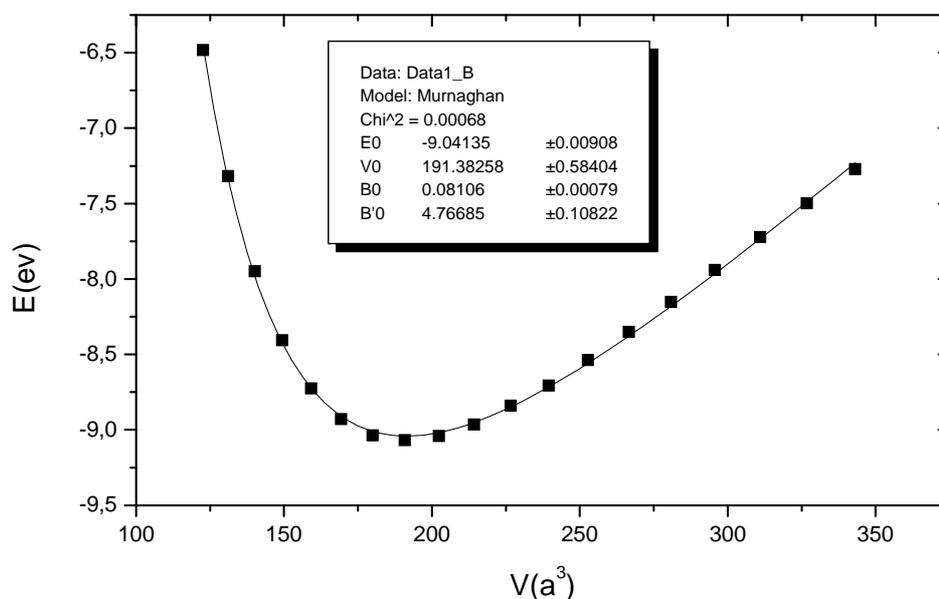
Où  $E(V)$  représente l'énergie de l'état fondamental avec un volume de cellule  $V$ ,  $V_0$  est le volume de la cellule unité à une pression nulle. Le volume  $V_0$  et l'énergie  $E_0$  sont donnés par le minimum de la courbe  $E_{tot}(V)$  et le module de compressibilité  $B_0$  est déterminé par la courbure à  $V_0$ .

La mesure du module de compression nous permet de connaître la rigidité du cristal, c'est-à-dire l'énergie requise pour produire une déformation du cristal ; plus ce module est grand, plus ce cristal est rigide. Le module de compression  $B$  est déterminé par :

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

### IV.1.3-Propriétés structurales

L'optimisation structurale dans la structure diamant du Ge est simple car on a que le paramètre du réseau  $a$ . Elle s'effectue, en faisant varier l'énergie totale en fonction du volume  $V$ . Elle est représentée sur la figure IV.3.



**Fig. IV.3-** Evolution de l'énergie totale de la structure diamant du Ge en fonction du volume  $V$

Les résultats obtenus indiquent que le paramètre de maille correspondant à l'énergie minimale du système est de 5.76 Å. Le tableau V.1 présente les résultats des valeurs de paramètre de maille ainsi que les valeurs du module de compressibilité et sa dérivée comparées aux valeurs expérimentales, et théoriques, utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) [10], et PW(91), HSE (en utilisant les fonctionnelle hybrides Heyd-Scuseria-Ernzerhof) [14], et PBE (GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof) [14].

**Tableau IV.1-** Paramètre structuraux du Ge ([10] ; [11])

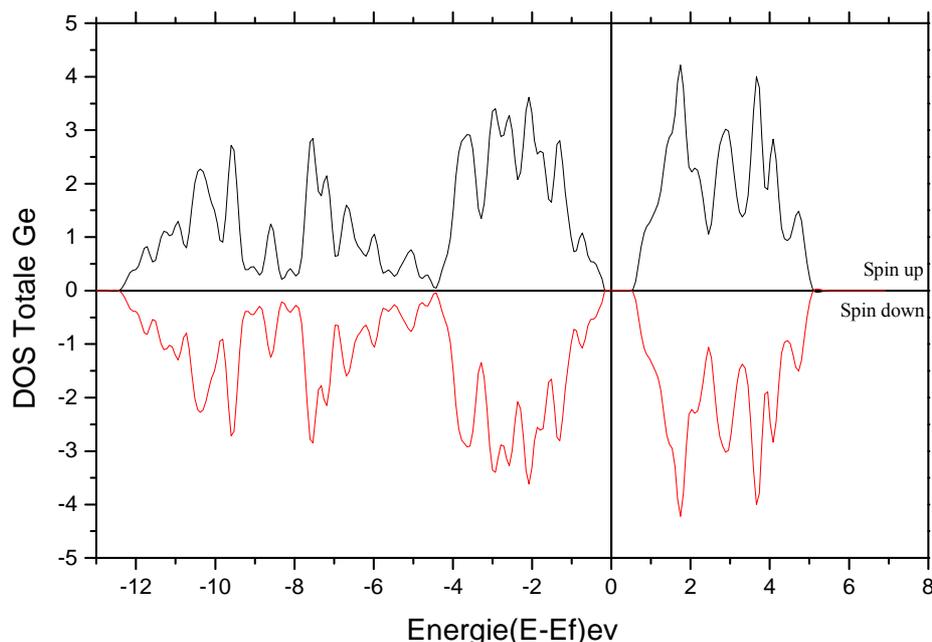
	LDA	PW(91)	expérimentale	Notre calcul GGA	HSE	PBE
$a$ (Å)	5,57 <sup>a</sup>	5,92 <sup>b</sup>	5.66 <sup>c</sup>	5,76	5,70 <sup>e</sup>	5,79 <sup>e</sup>
$B$ (Gpa)	74 ,72 <sup>a</sup>	58,12 <sup>b</sup>	76.80 <sup>d</sup>	81,06	73,10 <sup>e</sup>	57,1 <sup>e</sup>
$B'$				4 ,76		

<sup>a</sup> ref. [10], <sup>b</sup> ref. [11], <sup>c</sup> Ref[12], <sup>d</sup> ref. [13], <sup>e</sup> ref. [14]

Par comparaison avec les résultats expérimentaux, nous notons que notre calcul surestime légèrement les constantes de réseau d'environ 1,34% par rapport à la valeur expérimentale et reste en accord avec les résultats théoriques de PBE. Pour le module de compressibilité, notre calcul reste en bon accord avec la valeur expérimentale.

#### **IV.1.4-Propriétés électroniques du Ge non dopé**

La densité d'état électronique totale du Ge non-dopé projetée entre -12 et 8 eV est illustrée sur la figure IV.4. Le niveau de fermi est prit comme origine des énergies. Nous pouvons Confirmer que le germanium ne possède pas de moment magnétique, puisque sa densité d'état électronique présente une symétrie parfaite entre les états « up » et « down ».



**Fig. IV.4-** La densité d'état électronique totale du Ge non-dopé

#### **IV.2-Les propriétés du Ge dopé par du Mn**

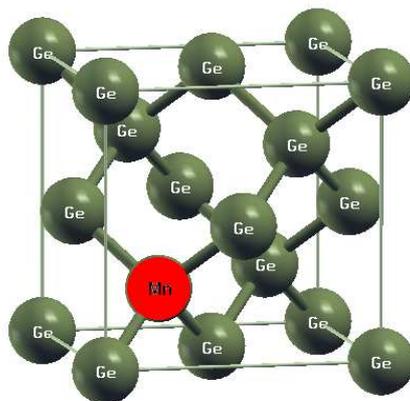
##### **IV.2.1-Propriétés structurales du GeMn:**

Pour doper le cristal du germanium avec du manganèse, deux positions sont choisies :

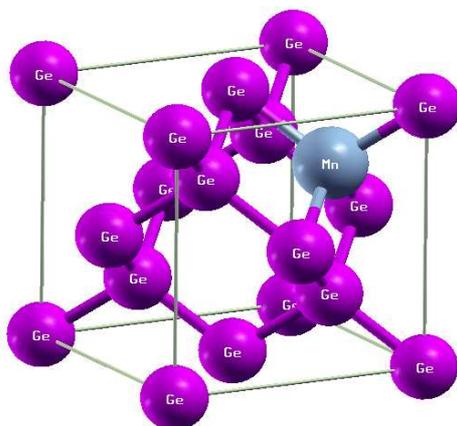
**Mn<sub>S</sub>** : la position substitutionnelle, qui consiste simplement à remplacer un atome de germanium par un atome de manganèse. Dans notre étude, l'atome de manganèse va prendre la position (1/4, 1/4, 1/4), (Figure IV.5).

**Mn<sub>T</sub>** : la position interstitielle tétraédrique, pour laquelle l'atome de manganèse est dans le trou le plus évident de la maille diamant. Dans notre étude, l'atome de manganèse va prendre la position (3/4, 3/4, 3/4), (Figure IV.6).

Ces positions sont choisies car elles sont les plus stables numériquement [15], [16], [17]. La stabilité de ses positions est aussi compatible avec la spectroscopie d'absorption des rayons X [15].

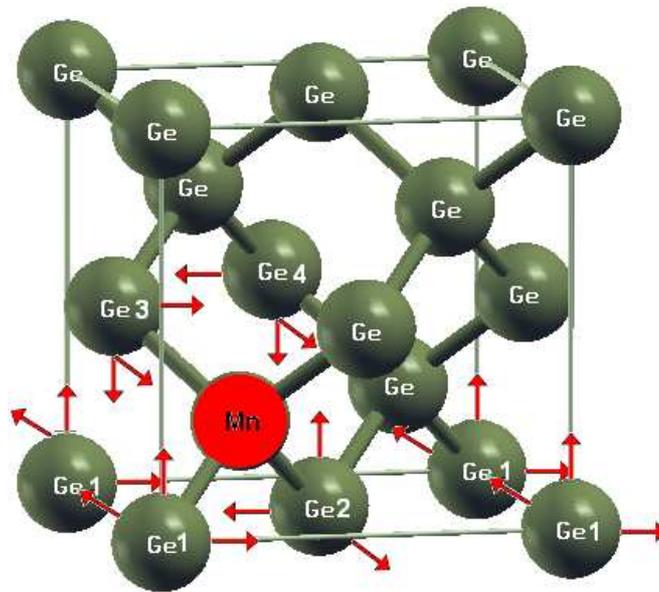


**Fig. IV.5-** Germanium dopé manganèse en position substitutionnelle (0.25 0.25 0.25)



**Fig. IV.6-** Germanium dopé manganèse en position interstitielle (0.75 0.75 0.75)

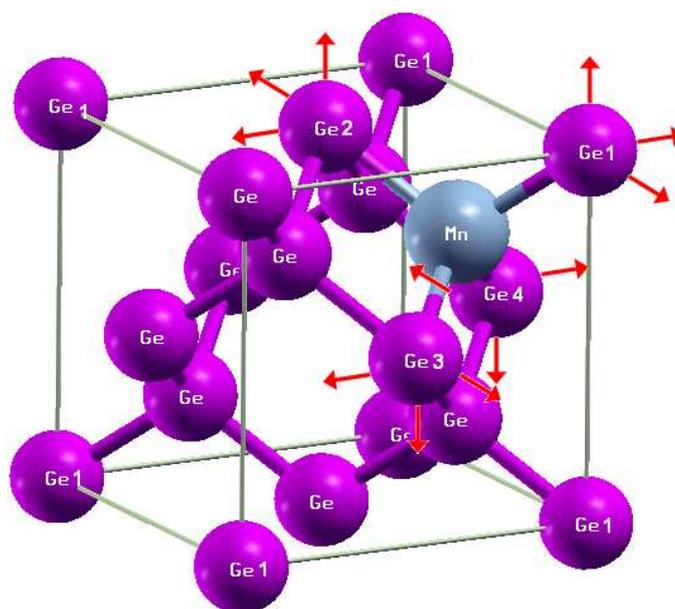
Une fois ces positions introduites dans le cristal diamant du germanium, ces structures sont relaxées jusqu'à ce que les atomes atteignent leurs positions les plus stables. Les différentes directions des déplacements des atomes sont représentées respectivement sur les figures IV.7 et IV.8, pour les  $Mn_S$  et  $Mn_T$ . Les valeurs de ces déplacements sont représentées respectivement, dans les tableaux 2 et 3. Pour les deux types de structures, on remarque qu'uniquement les atomes de germanium proches voisins du manganèse (Ge1, Ge2, Ge3 et Ge4) ont été influencés par la relaxation, et que les autres, en plus de l'atome de Mn restent inertes. Dans la structure de  $Mn_S$ , on remarque que les atomes proches voisins se déplacent tous en direction du Mn avec la même valeur, soit  $0,0116\text{\AA}$ . Ceci est en accord avec les résultats de Stroppa et al. [18]. D'autre par, le contraire est trouvé pour le cas de la structure  $Mn_T$ , puisque les atomes de Ge proches voisins s'écartent tous du Mn de  $0.066\text{\AA}$ .



**Fig. IV.7-***Déplacements des atomes dans la structure du Ge dopé Mn en position substitutionnelle (0.25 0.25 0.25).*

**Tableau IV.2-** Les valeurs de déplacements des atomes dans la structure du Ge dopé Mn en position substitutionnelle (0.25 0.25 0.25).

	$\Delta_x$	$\Delta_y$	$\Delta_z$
<b>Ge<sub>1</sub></b>	+0,066	+0,066	+0,066
<b>Ge<sub>2</sub></b>	-0,066	-0,066	+0,066
<b>Ge<sub>3</sub></b>	-0,066	+0,066	-0,066
<b>Ge<sub>4</sub></b>	-0,066	-0,066	-0,066



**Fig. IV.8-** Déplacements des atomes dans la structure du Ge dopé Mn en position interstitielle (0.75 0.75 0.75).

**Tableau IV.3-** Les valeurs de déplacements des atomes dans la structure du Ge dopé Mn en position interstitielle (0.75 0.75 0.75).

	$\Delta_x$	$\Delta_y$	$\Delta_z$
<b>Ge<sub>1</sub></b>	-0,028	+0,028	+0,028
<b>Ge<sub>2</sub></b>	-0,028	-0,028	+0,028
<b>Ge<sub>3</sub></b>	+0,028	+0,028	-0,028
<b>Ge<sub>4</sub></b>	-0,028	+0,028	-0,028

### **IV.2.2-Propriétés magnétiques du GeMn**

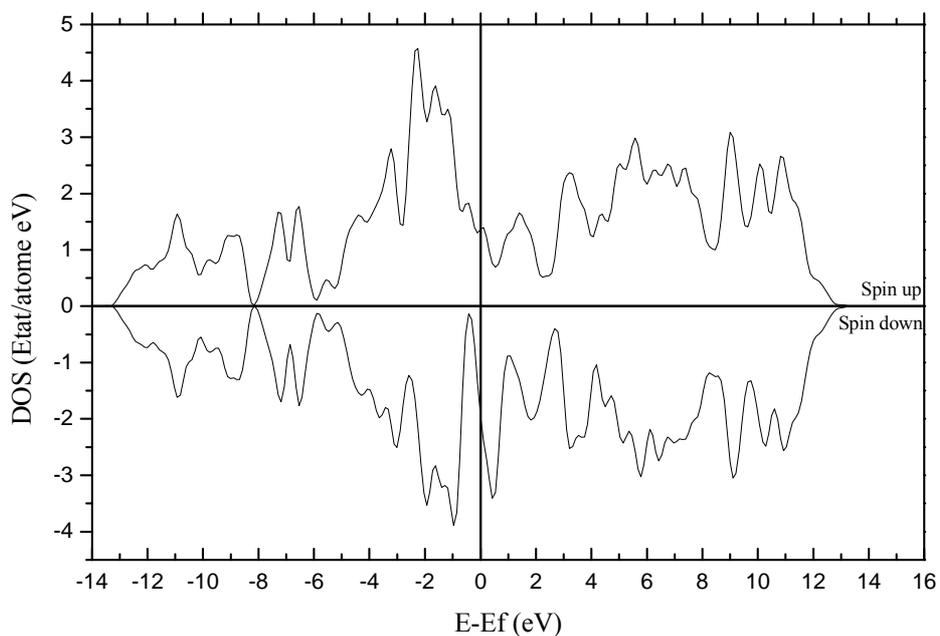
#### **IV.2.2.1-Densités d'états électroniques (DOS)**

##### **IV.2.2.1.a-Mn en position substitutionnelle:**

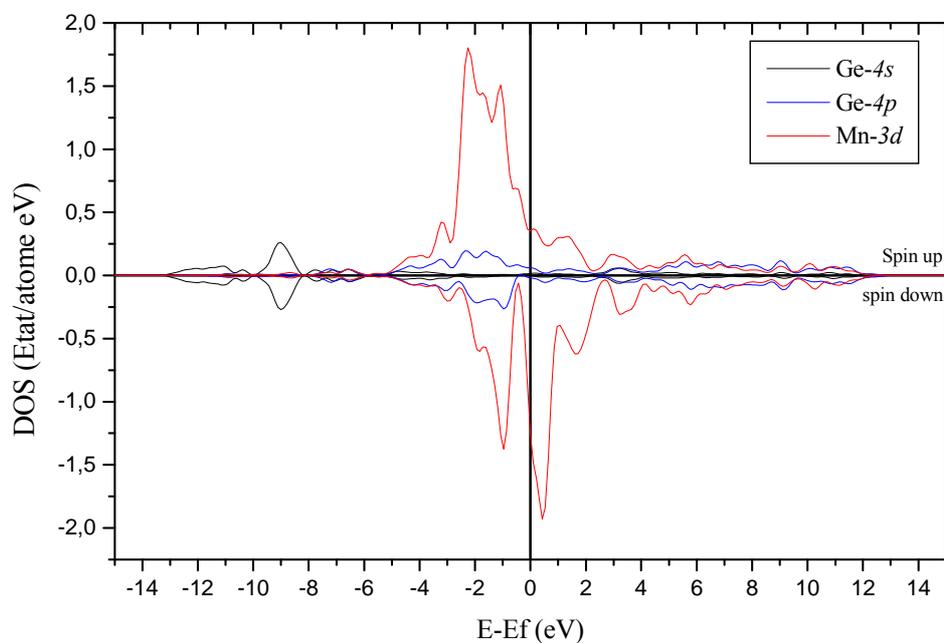
Pour déterminer le caractère du système GeMn et la nature de la distribution des électrons dans les bandes de la valence et de conduction [19], nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales des deux systèmes GeMn, où le Mn est placé, respectivement en position substitutionnelle et interstitielle. On a tenu compte de la polarisation du spin afin de déceler le caractère magnétique éventuel.

La figure IV.9 représente la densité d'état électronique totale projetée entre -14 et 16 eV, calculée pour la cellule Ge avec un atome de manganèse en position substitutionnelle 0.25 0.25 0.25 (donnant lieu à la concentration du dopant de 12.5%). Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. Le caractère ferromagnétique est observé pour cette structure ; ceci est visible grâce à la non symétrie des états de spins up et les états de spins down (la différence entre les densités des états up et down n'est pas nulle).

On remarque aussi, presque une absence des états de spin down au niveau de Fermi, ce qui révèle un caractère demi-métallique au GeMn. Ceci est en accord avec les résultats théoriques de Stoppa et *al.* [18], et Continenza et *al.*, [20]. Ceci est dû au fait que chaque atome de manganèse en position substitutionnelle induisait deux trous dans la bande de valence du germanium [21]. Ceci est mieux visible dans la figure IV.10, où on représente les densités d'état partielle du GeMn avec le Mn placé en position substitutionnelle. On voit bien que les états vides au niveau de Fermi pour les états en spin down correspondent aux états  $3d$  du manganèse.



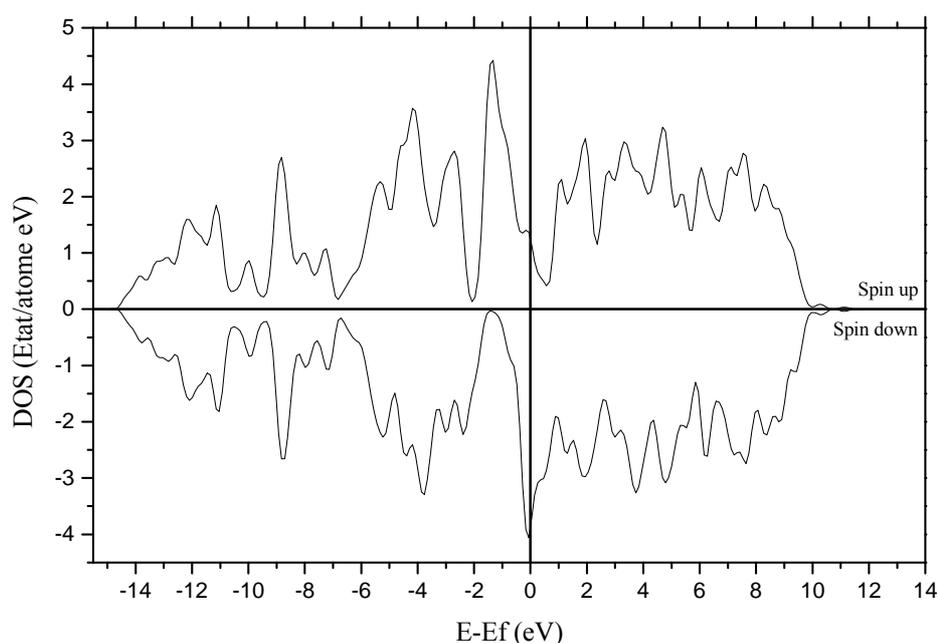
**Fig V.6-** *Densité d'état électronique total du germanium dopé Mn à 12,5% en position substitutionnelle 0.25 0.25 0.25*



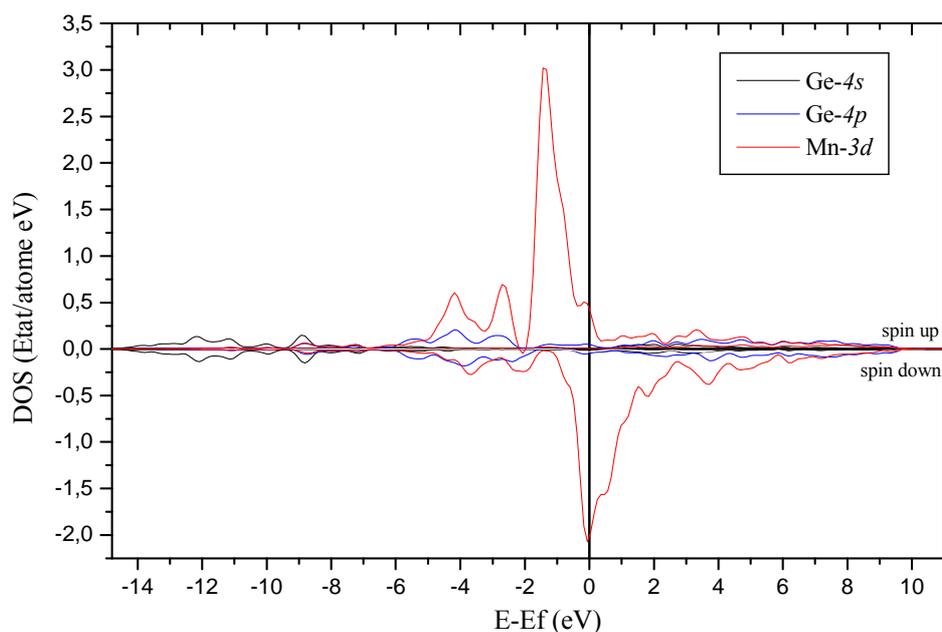
**Fig. IV.10-** *Densité d'état électronique partielle du germanium dopé Mn à 12,5% en position substitutionnelle 0.25 0.25 0.25*

### *IV.2.2.1.b-Mn en position interstitielle*

Les densités d'états électronique totales du germanium dopé manganèse projetées entre -14 et 14 eV, calculée pour la cellule Ge avec un atome de manganèse en position interstitielle 0.75, 0.75, 0.75 (donnant lieu à la concentration du dopant de 11.11%), sont illustrées sur la figure IV.11. Le niveau de fermi est pris comme origine des énergies. Le caractère magnétique est aussi visible pour cette structure ; grâce à la non symétrie des états de spins up et les états de spins down. Ce qu'on remarque aussi, qu'au contraire du Germanium dopé Mn en position substitutionnelle, c'est l'absence du caractère demi-métallique du GeMn, car un pic de densité d'état au niveau de Fermi, est relevé pour les états en spin down. Ces états correspondent aux états  $3d$  du manganèse (Figure IV.12).



**FIG.IV.11-** Densité d'état électronique total du germanium dopé Mn en position interstitielle 0.75 0.75 0.75



**Fig. IV.12-** Densité d'état électronique partielle du germanium dopé Mn à 12,5% en position interstitielle 0.75 0.75 0.75

#### IV.2.2.2-Calcul du moment magnétique

##### IV.2.2.2.a-Mn en position substitutionnelle

Les moments magnétiques pour chaque atome dans la structure du GeMn, avec le manganèse situé en position substitutionnelle sont représentés dans le tableau IV.4.

**Tableau IV.4-** Contribution des différents atomes du Ge dopé au manganèse au moment magnétique total pour le système substitutionnelle.

$M_{total}(\mu B)$	1.9461	$M_{Ge(5)}(\mu B)$	0.025
$M_{Ge(1)}(\mu B)$	-0.009	$M_{Ge(6)}(\mu B)$	0.045
$M_{Ge(2)}(\mu B)$	-0.029	$M_{Ge(7)}(\mu B)$	0.033
$M_{Ge(3)}(\mu B)$	-0.029	$M_{Mn(1)}(\mu B)$	1.752
$M_{Ge(4)}(\mu B)$	-0.027	$M_{intersti}(\mu B)$	0.1941

La valeur du moment magnétique total de cette structure est de  $1.9461\mu_B$ , ce qui confirme le caractère ferromagnétique de la structure. Cette valeur est plus faible par rapport aux autres résultats théoriques, qui trouvent  $3\mu_B$  [21, 17]. Grâce au moment magnétique, on peut avoir une idée de l'hybridation des orbitales 3d du manganèse.

Ainsi, pour le manganèse substitutionnel, la valeur de  $3\mu_B$  correspond à l'utilisation de 2 électrons de la couche  $3d$  pour faire une hybridation  $sp^3$  entre les orbitales  $4s$  et  $4p$ , et leur équivalent chez les 4 atomes de germanium voisin. Pour les interstitiels, au contraire, il semble que la couche  $3d$  du manganèse ne soit que peu influencée par l'environnement cristallin.

#### **IV.2.2.2.b-Mn en position interstitielle:**

Les moments magnétiques pour chaque atome dans la structure du GeMn, avec le manganèse situé en position interstitielle sont représentés dans le tableau IV.5.

**Tableau IV.5-***Contribution des différents atomes du Ge dopé au manganèse au moment magnétique total pour le système interstitiel*

$M_{total}(\mu B)$	2.637	$M_{Ge(5)}(\mu B)$	0.026
$M_{Ge(1)}(\mu B)$	0.01	$M_{Ge(6)}(\mu B)$	0.007
$M_{Ge(2)}(\mu B)$	0.019	$M_{Ge(7)}(\mu B)$	0.011
$M_{Ge(3)}(\mu B)$	0.021	$M_{Ge(8)}(\mu B)$	0.24
$M_{Ge(4)}(\mu B)$	0.021	$M_{Mn(1)}(\mu B)$	2.319
		$M_{intersti}(\mu B)$	0.177

Le moment magnétique calculé pour cette structure est de  $2.637\mu_B$ . Ce qui confirme le caractère ferromagnétique de la structure Cette valeur est aussi inférieure aux valeurs théoriques qui trouvent  $5\mu_B$  [21,17]. Alors que certaines études [18] donnent la valeur de  $4\mu_B$ . Cet auteur confirme que l'utilisation d'une boîte de simulation encore plus grande confirmerait la valeur de  $5\mu_B$ . Rappelons que dans nos calculs, on a prit une structure de 8 atomes ; ceci explique donc pourquoi nos résultats sont inférieurs aux autres résultats théoriques qui ont utilisé des supercellules beaucoup plus grande (plus que 64 atomes), ce qui permet d'avoir des concentrations très faibles en atomes de manganèse.

Grâce au moment magnétique, on peut avoir une idée de l'hybridation des orbitales  $3d$  du manganèse. Ainsi, au contraire, il semble que la couche  $3d$  du manganèse ne soit que peu influencée par l'environnement cristallin.

*Références :*

- [1] Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 50, 24 (Dec 1994), 17953–17979
- [2] Kresse, G., And Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 59, 3 (Jan 1999), 1758–1775.
- [3] VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* 41, 11 (Apr 1990), 7892–7895. Slater, J. C. Wave functions in a periodic potential. *Phys. Rev.* 51, 10 (May 1937), 846–851.
- [4] Vanderbilt, D. Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. B* 32, 12 (Dec 1985), 8412–8415.
- [5] Slater, J. C. Wave functions in a periodic potential. *Phys. Rev.* 51, 10 (May 1937), 846–851.
- [6] H.J. Monkhorst et J.D. Pack, *Phys. Rev.*, B 13, 5188 (1976).
- [7] R. P. Feynman. *Phys. Rev.* 56, 340 (1939).
- [8] J.P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865 (1996).
- [9] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 5390, 1944.
- [10] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin *Solide state physics* (Rineart and winston N.Y 1975)
- [11] C. Kittel *Introduction to solide state physics* 4th ed (Wiley N.Y 1971)
- [12] M. Fuchs, M. Bockstedte, E. Pehlke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* 57, 2134 (1998).
- [13] Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, edited by O. Madelung and M. Schulz (Springer-Verlag, Berlin, 1987), Vol. 22a, p. 251.
- [14] A. Stroppa,<sup>1</sup> G. Kresse,<sup>2</sup> and A. Continenza<sup>3</sup> 1CNR-SPIN L’Aquila, published 9 February 2011, *Physical Review B* 83, 085201 (2011)
- [15] Emmanuel Arras *Étude théorique de la structure et de la stabilité des alliages GeMn dans le cadre de la spintronique* Soutenue publiquement le 22 avril 2010
- [16] Luo, X., Zhang, S. B., and Wei, S.-H. Theory of mn supersaturation in si and ge. *Phys. Rev. B* 70, 3 (Jul 2004), 033308.
- [17] P.D. Padova, J.-P. Berbezier, I. Perfetti, C. Quarestima, A.M. Testa, D. Fiorani, B. Olivieri, J.-M. Mariot, A. Taleb-Ibrahimi, M.C. Richter, O. Heckmann and K. Hricovini, *Mn<sub>0.06</sub>Ge<sub>0.94</sub> diluted magnetic semiconductor epitaxially grown on Ge(001): Influence of Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> nanoscopic clusters on the electronic and magnetic properties.* *Phys. Rev. B.* 77 (2008) 045203.
- [18] Stroppa, A., Picozzi, S., Continenza, A., and Freeman, A. J. *Electronic*

- structure and ferromagnetism of mn-doped group-iv semiconductors. Phys. Rev. B 68, 15 (Oct 2003), 155203
- [19] J. R. Chelikowsky and A. Jin, Phys. Rev. B **40**, 96644 (1989).
- [20] A. Continenza, G. Profeta, and S. Picozzi, Transition metal impurities in Ge : Chemical trends and codoping studied by electronic structure calculations, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 73 (2006), p. 035212
- [21] Schulthess, T. C., and Butler, W. H. Electronic structure and magnetic interactions in mn doped semiconductors. vol. 89, AIP, pp. 7021–7023

# Conclusion

La spintronique est une discipline qui ouvre un champ de possibilités très attractives pour des applications novatrices et plus performantes. L'une des barrières technologiques actuelle concerne l'injection de spin dans les semiconducteurs de type IV, et notamment dans le silicium. La voie envisagée depuis une dizaine d'année fait intervenir des semiconducteurs magnétiques dilués. Il s'avère cependant difficile de créer de tels matériaux, et notamment présentant de bonnes propriétés magnétiques. Cela implique en effet une concentration en éléments magnétiques bien supérieure à la limite de solubilité, ce qui mène souvent, malgré l'utilisation de techniques de croissance hors équilibre, à la formation de précipités intermétalliques indésirables. Dans cette recherche du matériau adéquat, le système germanium-manganèse semble particulièrement prometteur.

Ce projet est porté sur l'étude des propriétés structurales et magnétique du GeMn pour l'électronique de spin. En effet, ce matériau présente a priori un grand potentiel en tant que semiconducteur ferromagnétique pour des applications en spintronique. S'agissant d'un matériau relativement nouveau,

Pour cela, nous avons fait un calcul *ab initio*, par la méthode des pseudo-potentiels à travers le formalisme PAW mis en application dans le code VASP.

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés structurales du germanium ; Et on a constaté ainsi que l'équation de Murnaghan donne de bons résultats en ce qui concerne les propriétés de cohésion (la constante du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée).

Par la suite on a étudié le phénomène de rapprochement des atomes de Ge proches voisins vers l'atome de Mn (placé en position substitutionnelle), ce qui est en accord avec les résultats de Stroppa et *al.* A travers les allures de densité d'état du GeMn, on a compris que ce matériau devient ferromagnétique, avec un caractère semi-métallique lorsque le Ge est dopé Mn en position substitutionnelle, et ceci reste en accord avec les autres résultats théoriques.

Par contre, les valeurs des moments magnétiques trouvées sont au dessous des autres valeurs théoriques, et ceci est dû au fait qu'on a pris une petite structure de 8 atomes, alors que l'idéal serait d'utiliser de supercellules d'une centaine d'atomes pour abaisser la concentration des atomes de Mn. La correction de nos résultats demeure dans nos perspectives.

## Résumé:

La spintronique a déjà permis plusieurs avancées majeures. Le concept de semi-conducteur magnétique dilué (DMS) a été envisagé comme solution, mais s'avère difficile à appliquer aux semi-conducteurs de type IV, dans lesquels les atomes magnétiques sont très peu solubles et forment des précipités. Nous nous sommes intéressés dans ce travail au système germanium manganèse, et à l'étude de ses propriétés structurales et magnétiques. Nous avons utilisé dans ce travail des outils simulation de type ab initio par l'approche DFT avec utilisation de pseudopotentiels PAW.

Nos résultats restent cohérents avec les autres résultats théoriques, à part pour les valeurs des moments magnétiques qui sont sous-estimés. L'utilisation d'une supercellule pourrait remédier à cette incohérence.

**Mots clés :** Spintronique, DMS, ab initio, manganèse, germanium

## Abstract:

Spintronics has allowed many major breakthroughs. Diluted Magnetic Semiconductors (DMS) have been suggested as a possible workaround, but it appears difficult to apply to IV-type Semiconductors, because of the low solubility of transition metals, that tend to clusterize.

We were interested in this work in the system germanium manganese, and the study of its structural and magnetic properties. We used in this work of the tools simulation of the ab.initio type by approach DFT with use of pseudopotentials PAW.

Our results remain coherent with the other theoretical results, with share for the values of the magnetic moments which are underestimated. The use of a supercell could cure this inconsistency.

**Keywords :** Spintronic, DMS, ab initio, manganese, germanium