

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



UNIVERSITE A. DRAIA-ADRAR
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



THÈSE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE A. DRAIA-ADRAR

Filière : Physique
Option : Physique des Matériaux

Présentée par
Yazid HARRACHE

Thème

**Contribution à l'Etude ab initio des Propriétés Fondamentales des
Capteurs à Semi-conducteurs**

Soutenue le : 20/02/2020

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mr. Rachid TIGRINE	Professeur	Univ. d'Adrar	Président
Mr. Nadir BOUARISSA	Professeur	Univ. de M'Sila	Rapporteur
Mr. Ali BENATIALLAH	Professeur	Univ. d'Adrar	Examineur
Mr. Nordine SAHOUANE	MRA	URER-MS, Adrar	Examineur
Mr. Nouar AOUN	MRA	URER-MS, Adrar	Examineur
Mlle. Lahouaria BOUDAUD	MCA	Univ. d'Adrar	Examineur

Année Universitaire : 2019/2020

*À la mémoire de YEMA THABOMSATHAOUITHE, grande absente,
À la mémoire de nos deux grand-mères, grandes absentes,
mais toujours vivantes,
dans nos coeurs.*



KNOWLEDGE IS A RARE THING—YOU GAIN BY GIVING IT AWAY.

– Citation : Ivan Sutherland –



“Il y a des trésors partout !”
Bill Watterson

Remerciements

Ces cinq années de recherche, riche scientifiquement et socialement, ont donc abouti à la rédaction de cette thèse de Doctorat. Ces quelques lignes marquent ma reconnaissance envers les personnes ayant joué un rôle durant cette période.

JE voudrais remercier ici toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont aidé à réaliser cette thèse.

JE voudrais d'abord exprimer toute la reconnaissance que j'éprouve envers le Professeur Nadir BOUARISSA, mon directeur de thèse, pour son soutien humain et scientifique, ainsi que pour sa disponibilité et son enthousiasme à faire partager ses connaissances et sa passion pour la recherche.

J'Exprime mes sincères remerciements au Professeur Rachid TIGRINE pour avoir honoré le jury de cette thèse en acceptant de le présider.

JE voudrais remercier vivement Prof. Ali BENATIALLAH, Dr. Nordine SAHOUANE, Dr. Nouar AOUN, et Dr. Lahouaria BOUDAUD, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à mon travail en jugeant cette thèse.

JE remercie également les Professeurs Said HIADSI, Ahmed BELASI, et Hocine AIT-KACI de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran pour l'aide, surtout au cours de ma formation de Post-graduation. Un grand merci aux Drs. Driss AMIR AID, Ahmed BOUHEKKA, Ahcene AIT AMER, et Cherif SLIMANI pour les encouragements le long de ce travail.

JE tiens aussi à adresser de très sincères remerciements aux Drs. Larbi KAHAL et Walid ADLI qui m'ont aidé dans les calculs. Un grand merci au Dr. Farouk BOU-TAIBA pour son aide lors de la rédaction de ce manuscrit. Aussi, je remercie Dr. Ahlem ALIA pour les encouragements.

JE tiens à témoigner de ma reconnaissance envers l'Université d'Adrar pour m'avoir accueilli si chaleureusement et pour m'avoir facilité les tâches administratives. Un grand merci au Dr. Boufeldja MENNAD pour l'aide précieuse au cours de toutes ces années. Nous vous devons beaucoup . . .

ENfin, je remercie ma famille, et plus particulièrement mes parents, pour leur soutien continu et leurs conseils avisés.

À Tous, un Grand Merci,

Yazid HARRACHE

Oran, le vendredi 28 février 2020

Résumé

Dans cette recherche, des calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), pour une gamme large de concentrations de l'alliage ternaire cubique $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. L'approximation du gradient généralisé (GGA) a été utilisée pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation. Pour une meilleure précision des énergies du gap de bandes, nous avons également employé le potentiel d'échange de Beck-Johnson modifié avec GGA. Nos résultats sont en bon accord avec les data provenant de la littérature scientifique. On a constaté que le paramètre de maille du matériau d'intérêt contrevient la loi de Vegard. En dopant le semi-conducteur HgTe avec plusieurs concentrations du métal de transition Mn, l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ devient moins compressible. En outre, le moment magnétique total devient plus important. L'analyse de la structure électronique et de la densité des états a prouvé que l'alliage en question, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, montre un caractère semi-conducteur. Les tendances chimiques du matériau sous investigation sont examinées et discutées par le biais des densités de charge électronique. Les informations tirées de la présente étude pourraient devenir un bon guide pour un éventuel usage de cet alliage dans diverses applications de dispositifs, par exemple, dans les applications des détecteurs photoconducteurs.

MOTS CLEFS :

Structure électronique	Propriétés structurales	Propriétés magnétiques
$\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	ab initio	

Abstract

In this research, full potential linearized augmented plane wave calculations for the entire range of alloy concentrations of cubic $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ are reported. The electronic exchange-correlation potential has been treated using the generalized gradient approximation (GGA). For high accuracy of band-gap energies, we used also the modified Becke-Johnson exchange potential with the GGA. Our results are generally in reasonably good accord with data available from the literature. It is found that the lattice parameter of the material system of interest violates Vegard's law. By alloying HgTe with various concentrations of Mn transition metal, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ becomes less compressible and the total magnetic moment becomes more important. The analyses of the electronic structure and density of states showed that the alloy system in question, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, exhibits a semiconducting character. The chemical trends of the material under investigation are examined and discussed from an aspect of electronic charge densities. The information obtained in the present study could become good guidance for use of this alloy system in various device applications, e.g., in photoconductive detector applications.

KEYWORDS :

Electronic structure	Structural properties	Magnetic properties
$\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	ab initio	

ملخص

في هذا البحث قمنا بحساب الخصائص البنيوية الإلكترونية والمغناطيسية للشبكة الثلاثية $Hg_{1-x}Mn_xTe$ مع زيادة عنصر المنغنيز بتركيزات مختلفة، وهذا باستعمال طرق المبادئ الأولية حيث استعملنا طريقة الأمواج المستوية FP-LAPW في إطار نظرية دالة الكثافة DFT. تم استعمال تقريب التدرج المعمم GGA لحساب كمون التبادل والارتباط. لأكثر دقة في حساب الفجوات الطاقوية استخدمنا تقريب Beck-Johnson (mBJ). النتائج المحصل عليها موافقة للمعطيات التجريبية والنظرية المتوفرة. لقد لاحظنا أن وسيط الشبكة انحرف عن قانون Vegard. مع زيادة تركيز المنغنيز في شبه الموصل $HgTe$ لاحظنا أن الشبكة الثلاثية $Hg_{1-x}Mn_xTe$ أصبحت أقل انضغاطا بالإضافة إلى ذلك فإن العزم المغناطيسي يصبح أكبر.

لقد بينت عملية فحص أشرطة الطاقة وكثافة الحالات أن الشبكة المعنية $Hg_{1-x}Mn_xTe$ تظهر شخصية شبه ناقل. إن المعلومات المستخرجة من هذه الدراسة هي دليل جيد للاستخدام المحتمل لهذه الشبكة في تطبيقات الأجهزة المختلفة، وعلى سبيل المثال في تطبيقات أجهزة الاستشعار الضوئية.

الكلمات المفتاحية:

الخواص المغناطيسية

الخواص البنيوية

الهيكال الإلكتروني

المبادئ الأولية ab initio

$Hg_{1-x}Mn_xTe$

Table des matières

Remerciements	iii
Résumé	v
Abstract	vi
Liste des figures	xii
Liste des tableaux	xiii
Nomenclature	xiv
Introduction générale	1
Contexte et objectifs de la thèse	2
Structure de la thèse	5
1 Cadre général	6
1.1 Les semi-conducteurs II-VI	7
1.1.1 Notion de bandes d'énergie	7
1.1.2 Propriétés structurales	8
1.1.2.1 Structure zink blende ou sphalérite	9

1.1.2.2	Structure wurtzite	11
1.1.3	Structure de bandes	11
1.1.3.1	Gap direct et indirect	12
1.1.3.2	Transitions inter-bandes	13
1.2	La spintronique et les semi-conducteurs magnétiques dilués	14
1.2.1	La spintronique	14
1.2.2	Les semi-conducteurs dilués (DMS)	15
1.2.3	Origine de ferromagnétisme	18
1.2.3.1	Interactions entre porteurs localisés et délocalisés	19
1.2.3.2	Interactions entre ions magnétiques	20
1.2.3.2.1	Le double-échange –	20
1.2.3.2.2	Le super-échange –	21
1.2.3.2.3	Le couplage RKKY –	23
1.3	Les détecteurs infrarouges HgMnTe	23
2	Méthodes ab-initio utilisées	29
2.1	La DFT	29
2.1.1	Les équations de Kohn-Sham	30
2.1.2	La fonctionnelle d'échange et de corrélation	32
2.1.2.1	L'approximation de la densité locale (LDA)	32
2.1.2.2	L'approximation du gradient généralisé (GGA)	32
2.1.2.3	Résolution des équations de Kohn-Sham	33
2.1.2.4	Potentiel modifié de Becke et Johnson (mBJ)	34
2.2	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	36

2.3	Le code Wien2k	40
3	Contribution	44
3.1	Introduction	45
3.2	Détails de calcul	46
3.3	Résultats et discussions	47
3.3.1	Propriétés structurales des composés $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	47
3.3.2	Propriétés électroniques des composés $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	52
3.3.2.1	Structure de bandes	52
3.3.2.2	Densités d'états	55
3.3.3	Propriétés magnétiques des composés $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	59
	Conclusion générale et perspectives	62
	Bilan	63
	Perspectives et recommandations	64
A	Etude du premier principe des propriétés fondamentales de l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	66
	Références bibliographiques	73

Liste des figures

1.1	Niveaux électroniques dans un atome isolé et dans un cristal.	8
1.2	Bande interdite en fonction du paramètre de maille cubique pour différents semi-conducteurs [13]	9
1.3	Structures cristallographiques des composés semi-conducteurs II-VI : a) sphalérite (zinc blende), b) wurtzite.	10
1.4	Schéma de bandes au centre de la zone de Brillouin [14].	12
1.5	Transitions inter-bandes : a) directe, b) indirecte.	13
1.6	Classification des semiconducteurs magnétiques : a) Semi-conducteur magnétique concentré (CMS), b) semi-conducteur magnétique dilué (DMS), c) Semi-conducteur non magnétique.	16
1.7	Double-échange. Cas de deux ions Mn^{+4} et Mn^{+3} séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{+4} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles.	21
1.8	Dépendance du produit R_0A sur la longueur d'onde cut-off pour les photodiodes HgMnTe et HgCdMnTe à 77 K. Les courbes théoriques sont calculées pour p ⁺ -n jonctions, en supposant $N_d = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [48].	25

1.9	Facteur de multiplication des avalanches, pour les photodiodes HgMnTe de longueurs d'onde 7 et 10.6 μm , en fonction de la tension de polarisation inverse [49].	26
2.1	Organigramme du cycle auto-cohérent de la fonctionnelle de la densité [56].	34
2.2	Partition de l'espace selon la méthode APW : I : zone "Muffin-Tin", II : zone interstitielle [37].	39
2.3	Organisation des programmes dans Wien2k [68].	43
3.1	HgTe dans la structure zinc blende.	47
3.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans le composé MnTe, pour la structure zinc blende et dans les deux configurations de spin : ferromagnétique (FM) [<i>courbe solide</i>] et antiferromagnétique (AFM) [<i>courbe pointillée</i>].	48
3.3	Paramètre de maille en fonction de la concentration de Mn dans l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, et calculé en utilisant la méthode DFT-GGA avec une grille de $5 \times 5 \times 5$, et la loi de Vegard.	49
3.4	Module de compression (B) en fonction de la concentration de Mn dans l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	51
3.5	Structure de bande électronique pour l'alliage ternaire $\text{Hg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ et dans la phase zinc blende [cas : spin up].	53
3.6	Structure de bande électronique pour l'alliage ternaire $\text{Hg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ et dans la phase zinc blende [cas : spin down].	53
3.7	Densités d'états partielles des atomes Mn, Te et Hg, de l'alliage ternaire $\text{Hg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$. Les flèches représentent le spin haut et le spin bas.	55

3.8	Densité d'états totale de l'alliage ternaire $\text{Hg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$. Les flèches représentent le spin haut et le spin bas.	56
3.9	Densités d'états des niveaux e_g et t_{2g} du composé HgMnTe . Les flèches représentent le spin haut et le spin bas.	56
3.10	Densité de charge de valence des spins minoritaires du composé HgMnTe pour $x=0.125$: (a) à l'énergie -3.15eV , (b) à l'énergie -2.87eV , et (c) à l'énergie au niveau de Fermi.	58
3.11	Moments magnétiques total et du dupant en fonction de la concentration en manganèse (Mn) dans l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	60

Liste des tableaux

1.1	Extrait du tableau périodique des éléments chimiques.	7
1.2	Paramètres de maille de composés semi-conducteurs II-VI [14].	10
1.3	Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants. L'angle entre deux cations est fixé à 180° et description des orbitales 3d du cation et 2p de l'anion.	22
2.1	Valeurs théoriques de l'énergie du gap comparées à celles de l'expérience (en eV) [59].	36
3.1	Energie du gap (en eV) des états de spins majoritaires (spin up) et minoritaires (spin down) pour l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, en utilisant l'approche mBJ-GGA (^a Réf. [78], ^b Réf. [92]).	54
3.2	Moments magnétiques (en μ_B) total et local correspondant au dopant Mn, aux atomes Te et Hg, et le moment magnétique interstitiel, pour l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ en structure zinc blende ($0 < x < 1$).	59

Nomenclature

FP-LAPW	An. Linearized Augmented Plane-Wave (method) Fr. Ondes Planes Augmentées Linéarisées
DFT	An. Density Functional Theory Fr. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
GGA	An. Generalized Gradient Approximation Fr. Approximation du Gradient Généralisé
mBJ	An. modified Beck-Johnson (Exchange potential) Fr. Potentiel d'Echange modifié de Beck-Johnson
LDA	An. Local Density Approximation Fr. Approximation de la Densité Locale
DOS	An. Density of States Fr. Densité d'Etats
PDOS	An. Partial Density of States Fr. Densité Partielle d'Etats
CMS	An. Concentrated Magnetic Semiconductors Fr. Semi-conducteurs Magnétiques Concentrées
DMS	An. Diluted Magnetic Semiconductors Fr. Semi-conducteurs Magnétiques Dilués

KS	Kohn-Sham
T_C	An. Curie Temperature Fr. Température de Curie
TM	An. Transition Metal Fr. Métal de Transition
BC	An. Conduction Band Fr. Bande de Conduction
BV	An. Valence Band Fr. Bande de Valence
lh	An. light holes Fr. trous légers
hh	An. heavy holes Fr. trous lourds
TMR	An. Tunnel Magneto-Resistance Fr. Magnétorésistance Tunnel
MRAM	An. Magnetoresistive Random Access Memories Fr. Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires
RKKY	An. Ruderman, Kittel, Kasuya, and Yoshida (Interaction) Fr. Ruderman, Kittel, Kasuya, et Yoshida
THM	An. Travelling Heater Method (Growth method)
VPE	An. Vapor Phase Epitaxy Fr. Epitaxie en Phase Vapeur
APDs	An. Avalanche Photodiodes Fr. Photodiodes à Avalanche
PEM	An. Photoelectromagnetic (Detector) Fr. Photo-électromagnétique

Introduction générale

La connaissance s'acquiert par l'expérience,
tout le reste n'est que de l'information.

– Citation : Albert Einstein –

DANS ce manuscrit, nous avons présenté une contribution théorique à l'étude des propriétés fondamentales des semi-conducteurs qui ont des applications technologiques comme capteurs. A cet effet, les propriétés fondamentales à savoir structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage ternaire $Hg_{1-x}Mn_xTe$ ont été étudiées. Les calculs de ces propriétés ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées, implémentée dans le code Wien2k. Ces calculs sont basés sur l'approximation du gradient généralisé. Différentes compositions pour l'alliage $Hg_{1-x}Mn_xTe$ ont été considérées et correspondent à des cellules contenant seize (16) atomes en substituant chaque fois un atome de mercure (Hg) par un atome de manganèse (Mn) dans la maille cubique de tellure de mercure (HgTe).

Contexte et objectifs de la thèse

La science des matériaux repose sur la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en oeuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (*métaux, polymères, semi-conducteurs, céramiques, composites, etc.*). Elle est au coeur de beaucoup des grandes révolutions techniques. Particulièrement depuis un siècle : électronique (*ordinateurs, lecteurs de CD et DVD, etc.*), aéronautique, énergies renouvelables (*panneaux solaires . . .*), nanosciences, nanotechnologies, etc. La connaissance et la maîtrise des phénomènes microscopiques (*diffusion, arrangement des atomes, recristallisation, apparition de phases, etc.*) confèrent aux scientifiques et aux industriels la possibilité d'élaborer de nouveaux matériaux aux propriétés et aux performances voulues pour différentes applications. La classification des matériaux dépend de l'application souhaitée. En particulier pour une application optoélectronique ou photovoltaïque, on s'intéresse aux semi-conducteurs qui ont suscités un vif intérêt tant dans leur analyse expérimentale que dans leur développement théorique.

Les semi-conducteurs nous permettent d'accéder à la plupart des techniques dont nous avons besoin. Ils combinent les caractéristiques d'un conducteur et d'un isolant, ce qui permet de les utiliser dans une multitude d'applications électroniques. La structure de la plupart des semi-conducteurs est cristalline. La structure électronique des solides cristallins est à présent relativement bien connue. Son étude théorique repose sur la périodicité et le théorème de Bloch. La structure des atomes qui les composent permet aux ingénieurs d'améliorer les propriétés conductrices et isolantes du semi-conducteur pour obtenir exactement les propriétés dont ils ont besoin. Cependant, tout matériau possède ses propres propriétés permettant de le caractériser. La connaissance des propriétés fondamentales d'un matériau est évidemment essentielle dans certaines applications. Certains circuits intégrés fonctionnent comme des capteurs. Ces capteurs relèvent une grandeur mesurable et la convertissent en signal

électronique. Ce signal peut alors être mesuré au moyen d'un circuit électronique, offrant aux ingénieurs la possibilité de quantifier une propriété physique. Malgré les nombreuses études faites depuis ces dernières années dans ce domaine, l'accord entre théorie et expérience est encore loin d'être atteint bien que de substantiels progrès aient été faits. Ainsi de grands progrès ont été effectués dans l'étude des propriétés fondamentales des semi-conducteurs.

Les semi-conducteurs II-VI sont des matériaux composés d'éléments des colonnes II et VI de la classification périodique. Ils ont été très étudiés depuis le début des années 1980, tout d'abord pour leur intérêt dans le domaine des détecteurs : CdHgTe pour les détecteurs infrarouges, CdZnTe pour les détecteurs de rayon X. Par ailleurs, ils ont suscité beaucoup d'intérêt en recherche fondamentale dans différents domaines. Citons par exemple, l'étude des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) avec les alliages à base de manganèse [1], l'émission de photons uniques dans le visible avec les boîtes quantiques CdSe [2] ou la condensation de Bose des excitons dans des microcavités à base de CdTe, ou encore l'effet Aharonov-Böhm [3]. Ainsi, le dopage avec des métaux de transition (MT) est un moyen important pour les semi-conducteurs de montrer un comportement ferromagnétique à utiliser pour de nombreuses applications telles que les diodes émettrices de lumière à base de spin, les capteurs et les transistors. En général, les matériaux dopés sont formés par l'introduction d'ions de MT, tels que le fer (Fe), le manganèse (Mn) et le chrome (Cr), dans le semi-conducteur hôte. Les ions remplissent partiellement les couches d, ce qui donne lieu à l'apparition des électrons non appariés. Le comportement magnétique de ces matériaux dépend de la concentration des ions MT dans le cristal, la densité de porteurs et la qualité du cristal.

Le tellure de mercure avec la formule chimique HgTe est un matériau qui appartient à la famille des semi-conducteurs II-VI. Il peut être obtenu dans la nature sous la sous forme de coloradoïte (*minéral*). En raison de son déficit naturel en mercure, le HgTe est de type p. D'autre part, le tellure de manganèse (II) de formule chimique

MnTe est un composé inorganique, qui peut être obtenu par fusion sous vide de manganèse Mn et de tellure Te. Il présente de nouvelles propriétés électroniques et magnétiques par rapport aux composés MnO, MnS et MnSe [4–6]. Lorsque le HgTe est dopé par un métal de transition Mn, ils forment une série continue d’alliages ternaires désignés par $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, où x est la fraction molaire de MnTe dans l’alliage ternaire considéré.

Les composés HgTe et MnTe peuvent évoluer avec différentes structures, parmi lesquelles la structure zinc-blende qui apparaît généralement à basse température [7, 8]. Dans cette phase, MnTe est un semi-conducteur magnétique qui peut être utilisé dans les expériences spintroniques [9]. Dans la présente contribution, l’alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ est considéré dans la structure zinc blende hypothétique. Le système matériel d’intérêt a un potentiel d’applications technologiques dans les photodiodes et les détecteurs infrarouges [10, 11]. Les premières photodiodes infrarouges obtenues avec HgMnTe ont été décrites et fabriquées [11].

Malgré l’importance des alliages ternaires $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, peu de données ont été rapportées en ce qui concerne leurs propriétés fondamentales. *Dans le présent travail, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages ternaires $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ sont étudiées et leurs dépendances en composition sont également rapportées.* Les calculs sont basés principalement sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d’échange et de corrélation est traité en utilisant l’approximation du gradient généralisé (GGA). Aussi, les gaps de bandes d’énergie sont calculés en utilisant le potentiel d’échange de Beck-Johnson modifié (mBJ) avec l’approche du gradient généralisé (GGA), afin d’obtenir des résultats très précis.

Structure de la thèse

Cette thèse s'articule en introduction générale (*celle-là même que vous êtes en train de lire*), trois chapitres, et une conclusion générale.

- ▷ **Le chapitre 1** intitulé *Cadre général*, est consacré à la présentation des semi-conducteurs II-VI, qui sont la base de l'étude théorique réalisée dans cette thèse. Des généralités sur la spintronique et les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) ont été également données, avec un aperçu bibliographique sur les DMS II-VI. Enfin de ce chapitre, nous décrivons les capteurs infrarouges HgMnTe.
- ▷ L'objet du **chapitre 2** : Méthodes ab-initio utilisées, est la description des outils de calculs théoriques tels que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les méthodes ainsi que les différentes approximations, et le code Wien2k que nous avons employés dans nos calculs.
- ▷ Dans le **troisième et dernier chapitre** : *Contribution*, on présente les résultats obtenus et les interprétations des propriétés structurales, électroniques, et magnétiques de l'alliage ternaire, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, étudié dans le cadre de cette thèse doctorale.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale sur l'ensemble du travail réalisé en mettant l'accent sur les résultats les plus marquants. Nous présentons également les perspectives envisageables pour les travaux futurs.

⊆ Bonne lecture ⊇

La valeur d'une idée dépend
de son utilisation.

– Citation : Thomas Edison –

DANS le domaine des semi-conducteurs, ces dernières années ont été marquées par un effort soutenu dans la croissance et la maîtrise de nouveaux matériaux à fortes potentialités technologiques. Les alliages semi-conducteurs II-VI sont utilisés dans les dispositifs optoélectroniques. En outre, les matériaux semi-conducteurs II-VI contenant du manganèse (Mn) sont intéressants pour les dispositifs optoélectroniques à savoir les photodiodes et les détecteurs infrarouges. A cet égard, ce chapitre est un état de l'art sur les semi-conducteurs II-VI. L'accentuation est sur la présentation de la spintronique et les semi-conducteurs dilués (DMS II-VI). Une description des détecteurs infrarouges à la base du composé ternaire HgMnTe, constituant l'une des applications de l'étude théorique menée dans le cadre de cette thèse doctorale, est donnée à la fin de ce chapitre.

1.1 Les semi-conducteurs II-VI

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne II avec un élément de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleïev (Tableau 1.1). A titre d'exemple, on peut citer le sulfure de zinc (ZnS) et le tellure de mercure (HgTe).

II	III	IV	V	VI
	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸
Mg ¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶
Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴
Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²
Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴

Tableau 1.1 — Extrait du tableau périodique des éléments chimiques.

La dernière orbitale s des atomes du groupe II ne possède que deux électrons ; tandis que la couche électronique périphérique des atomes du groupe VI renferme six électrons de valence dont deux sur l'orbitale s et quatre sur l'orbitale p. Un matériau II-VI comportera donc des liaisons hybrides de type sp^3 où chaque cation (*élément II*) se retrouve dans un environnement tétraédrique d'anions (*élément VI*) et inversement. Ces liaisons sont polaires, avec un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente [12].

1.1.1 Notion de bandes d'énergie

Dans un atome isolé, on montre au moyen de la mécanique quantique, que les électrons ne peuvent se trouver que dans certains états possibles caractérisés par des paramètres quantiques auxquels correspondent des niveaux énergétiques discrets. Quand des atomes identiques se rapprochent pour former un solide, l'interaction

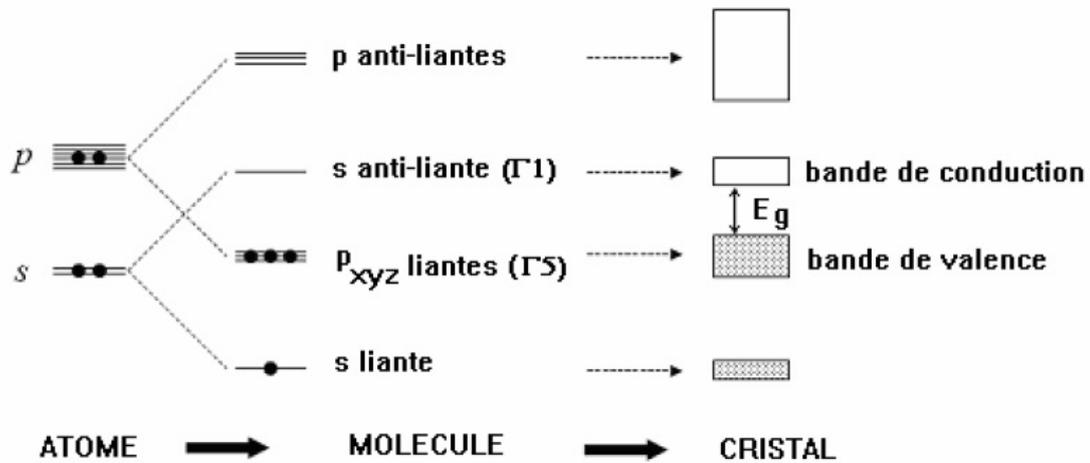


Figure 1.1 — Niveaux électroniques dans un atome isolé et dans un cristal.

qui apparaît entre les électrons des atomes du cristal démultiplie chaque niveau discret en un ensemble d'états infiniment proches : *une bande d'énergie électronique dans un cristal résulte donc de l'hybridation des niveaux individuels des atomes qui composent le cristal*. Les énergies possibles pour un électron dans un solide forment ce qu'on appelle des bandes permises séparées par des bandes interdites. Les orbitales liantes forment la bande de valence (*la dernière pleine*) et les anti-liantes celle de conduction (*la première vide*), séparées par une bande interdite (**gap**) de largeur E_g (Figure 1.1).

Les énergies de la bande interdite en fonction du paramètre de maille pour quelques semi-conducteurs sont montrées sur la figure 1.2.

1.1.2 Propriétés structurales

Les semi-conducteurs II-VI peuvent avoir des structures cristallines de deux types : la structure cubique du type sphalérite (*phase bêta*) et la structure hexagonale du type wurtzite (*phase alpha*), qui toutes les deux se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes. Les deux structures sont stables à température ambiante. Dans ces composés, on peut assister, sous certaines conditions, à des transitions

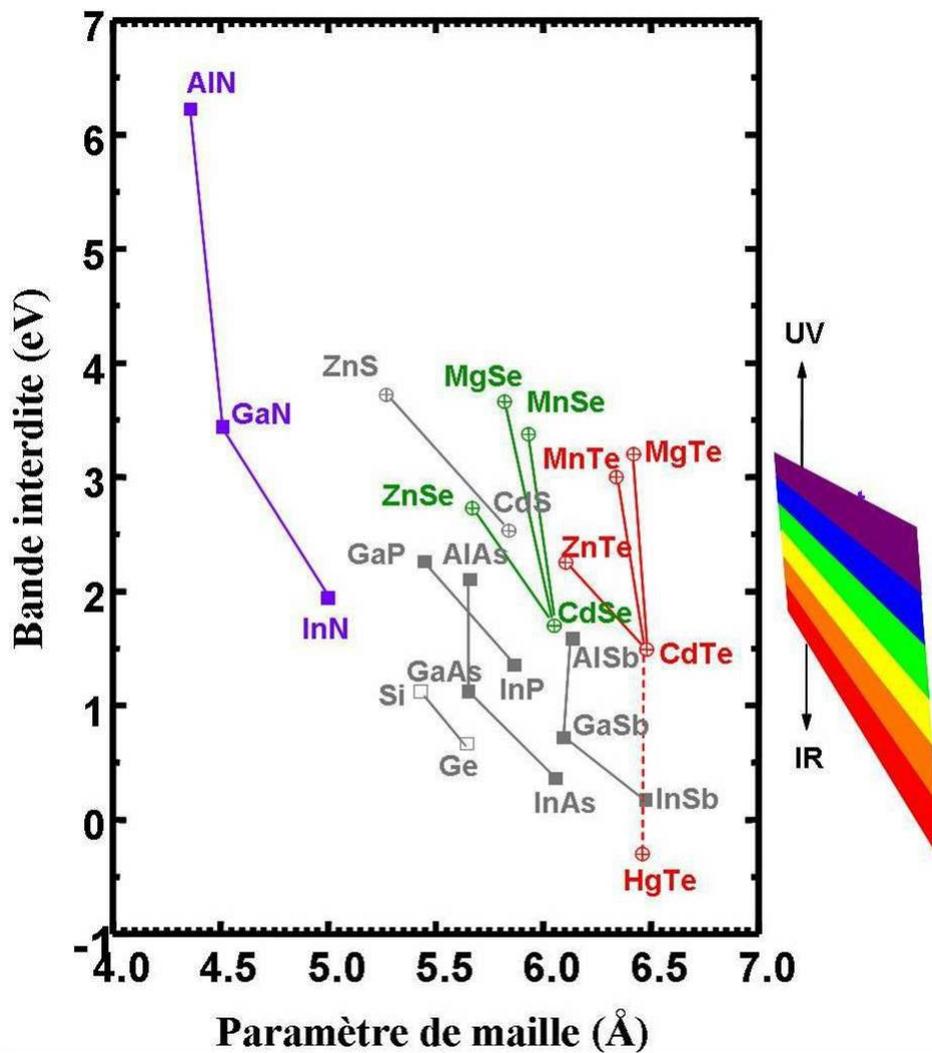


Figure 1.2 — Bande interdite en fonction du paramètre de maille cubique pour différents semi-conducteurs [13]

d'une structure à l'autre ou bien à la coexistence des deux structures. Les paramètres cristallographiques de certains semi-conducteurs II-VI sont rapportés dans le [tableau 1.2](#).

1.1.2.1 Structure zink blende ou sphalérite

A chaque noeud sont associés deux atomes A(II) et B(VI); les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube. La maille élémentaire comporte quatre molécules

Paramètres de maille			
Composé	Sphalérite	Wurtzite	
	a(Å)	a(Å)	c(Å)
ZnO	4.871	3.249	5.206
ZnS	5.414	3.823	6.25
ZnSe	5.573	3.886	6.625
ZnTe	6.101	4.314	7.044
CdS	5.832	4.135	6.749
CdSe	6.050	4.300	6.007
CdTe	6.482	4.583	7.484

Tableau 1.2 — Paramètres de maille de composés semi-conducteurs II-VI [14].

du composé II-VI, réparties selon la symétrie cubique du groupe d'espace $F43m$ (n° 216). Les atomes du type II sont situés en : $(0,0,0)$, $(0,1/2,1/2)$, $(1/2,0,1/2)$, $(1/2,1/2,0)$, et les atomes du type VI en : $(1/4,1/4,1/4)$, $(1/4,3/4,3/4)$, $(3/4,1/4,3/4)$, $(3/4,3/4,1/4)$. Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre espèce, placés aux sommets d'un tétraèdre régulier [Figure 1.3(a)].

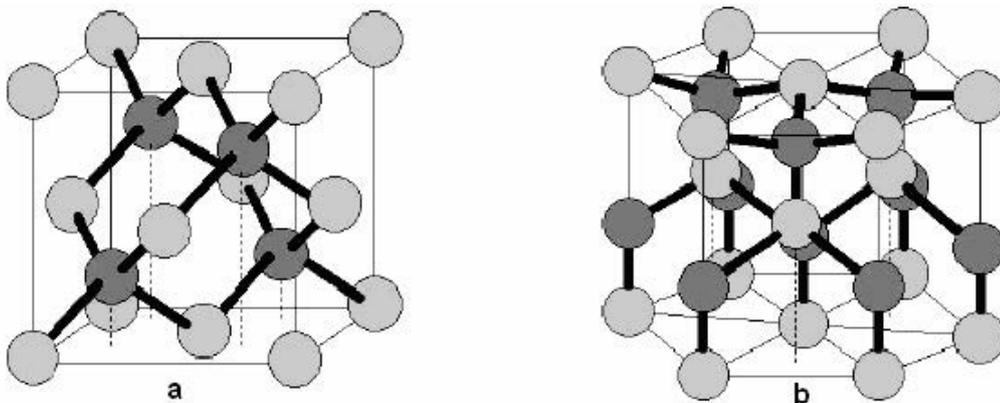


Figure 1.3 — Structures cristallines des composés semi-conducteurs II-VI :

a) sphalérite (zinc blende), b) wurtzite.

1.1.2.2 Structure wurtzite

Dans ce cas, les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre de $3/8$ du paramètre c . De même que pour la structure cubique, un atome du type II est entouré de quatre atomes de type VI disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier [Figure 1.3(b)].

La maille élémentaire est composée de deux molécules du composé II-VI, réparties selon la symétrie du groupe d'espace hexagonal $P6_3mc$ (n° 186). Les atomes du type II occupent les positions cristallographiques : $(0,0,0)$ et $(2/3,1/3,1/2)$, et les atomes du type VI occupent les positions $(0,0,u)$ et $(2/3,1/3,1/2+u)$, avec $u = 3/8$.

1.1.3 Structure de bandes

Les extremums de la structure de bande des semi-conducteurs II-VI sont situés au centre de la zone de Brillouin. Les semi-conducteurs II-VI ont une bande de conduction (BC) qui est due à l'orbitale s de l'atome de la colonne II et une bande de valence (BV) qui est due à l'orbitale p de l'atome de la colonne VI.

La prise en compte du spin transforme la symétrie Γ_1 de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin en Γ_6 , deux fois dégénérée, et celle Γ_5 de la bande de valence en Γ_7 et Γ_8 , respectivement deux et quatre fois dégénérées. Les deux bandes Γ_7 et Γ_8 sont séparées de l'énergie Δ_{so} (Figure 1.4).

Ceux sont finalement les bandes Γ_6 et Γ_8 qui bordent la bande interdite. Quant à la bande de valence, Γ_8 , elle se compose de deux bandes de courbure différente, d'où deux masses effectives : une lourde et une légère. La bande de forte courbure est celle des trous dits légers (*lh* : *light holes*), l'autre est celle des trous lourds (*hh* : *heavy-holes*).

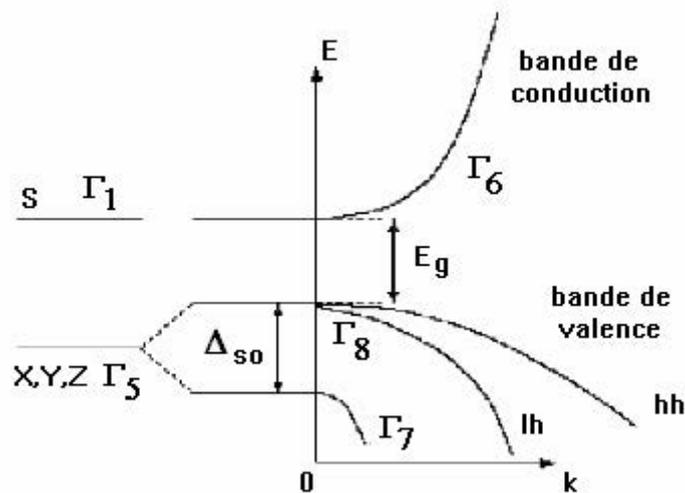


Figure 1.4 — Schéma de bandes au centre de la zone de Brillouin [14].

1.1.3.1 Gap direct et indirect

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde \vec{k} . Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de \vec{k} : on dit que le semi-conducteur est à gap direct. Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de \vec{k} différentes : on dit que le semi-conducteur est à gap indirect ; c'est le cas du silicium et du germanium. Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons. En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron-trou, il faut conserver l'énergie (*relation scalaire*) et l'impulsion (*relation vectorielle*). La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques.

1.1.3.2 Transitions inter-bandes

Au sein d'un semi-conducteur, on différencie les transitions radiatives de celles qui sont non radiatives. Les transitions radiatives dites inter-bande sont à leur tour classifiées selon la configuration des bandes du semi-conducteur en transitions directes et indirectes (*avec intervention d'un phonon*) :

- *les transitions directes ou verticales* : Dans le processus d'absorption directe, un photon est absorbé par le cristal avec création d'un électron et d'un trou. Comme le minimum de la bande de conduction est à la même valeur de \vec{k} que le maximum de la bande de valence [Figure 1.5(a)], la transition optique a lieu sans changement significatif de \vec{k} , car le photon absorbé a un très petit vecteur d'onde. Ces transitions sont très efficaces dans le cas des semi-conducteurs II-VI.

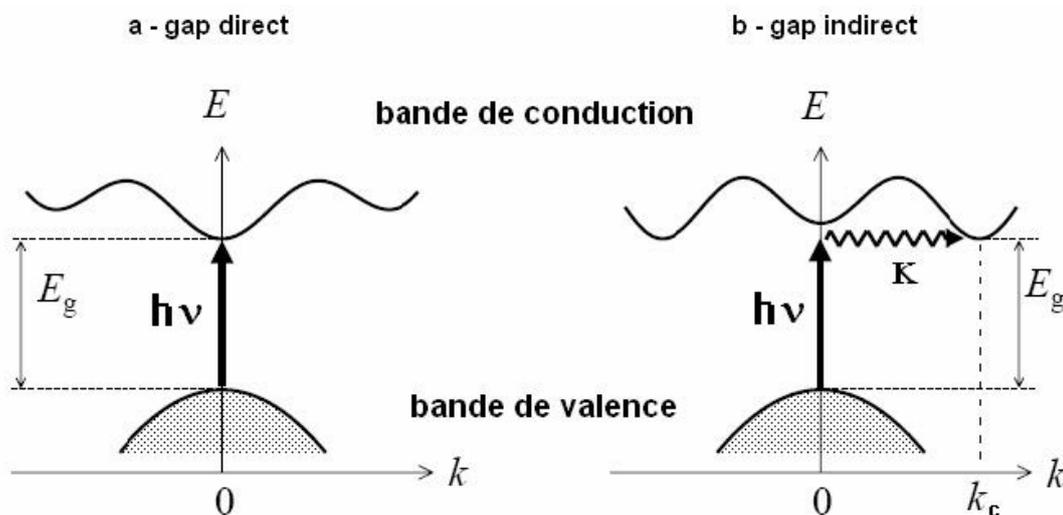


Figure 1.5 — Transitions inter-bandes : a) directe, b) indirecte.

- *les transitions indirectes* : Dans le processus d'absorption indirecte, la largeur minimale de la bande interdite fait intervenir des électrons et des trous séparés par un vecteur d'onde non négligeable [Figure 1.5(b)]. Dans ce cas, une transition directe correspondant à la largeur minimale de la bande interdite ne peut satisfaire à la condition de conservation du vecteur d'onde ; ce processus

fait intervenir en plus de l'électron et du photon, un phonon.

Si un phonon de vecteur d'onde \vec{k} et de fréquence Ω est créé par ce processus, alors nous avons d'après les lois de conservation :

$$\vec{k}(\text{photon}) = \vec{k}_c + \vec{K} \sim 0 \quad (1.1)$$

avec $h\nu_e - E_p = E_g$ (émission de phonon d'énergie $E_p = \hbar\Omega$) ou $h\nu_a + E_p = E_g$ (absorption de phonon).

L'énergie du phonon est, en général, bien inférieure à E_g (0.01 à 0.03 eV). Dans ce processus d'absorption, un photon est absorbé avec création de trois particules : un électron, un trou et un phonon ; ce type de processus est moins probable que celui de l'absorption directe.

Les semi-conducteurs II-VI sont à gap direct et possèdent une bande interdite suffisamment élevée. Ces propriétés leur confèrent un intérêt particulier pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche UV et visible du spectre de la lumière. Ils luminescent (Figure 1.2) dans l'ultraviolet avec le MgTe, le rouge avec le CdTe, voire l'infrarouge grâce à l'incorporation de mercure. C'est en particulier dans l'infrarouge que les tellurures ont trouvé leur principale application (domaine militaire). Les diodes électroluminescentes vertes à base de ZnTe et les diodes lasers jaunes-vertes à base de ZnSe sont des exemples de luminescence dans le visible [13].

1.2 La spintronique et les semi-conducteurs magnétiques dilués

1.2.1 La spintronique

L'électronique consiste à utiliser des charges électriques pour capter, transmettre et exploiter de l'information. Dans les semi-conducteurs, ces charges sont les électrons et

les trous. Or ils portent, en plus de leur charge, un moment magnétique intrinsèque, le spin. Cette caractéristique n'est pas utilisée en électronique classique puisque les porteurs de charge ont un spin quelconque, ce qui donne une moyenne nulle sur les courants. L'électronique de spin (ou *spintronique*) se propose d'utiliser cette propriété supplémentaire afin de faire interagir le champ électrique, le champ magnétique, le courant et la polarisation, par exemple en contrôlant le courant non plus avec un champ électrique, mais avec un champ magnétique. Cela permet d'imaginer des dispositifs plus performants, que ce soit au niveau des fonctions, de la rapidité ou de la consommation. La spintronique possède des applications importantes, les plus répandues étant la lecture des disques durs par la magnétorésistance géante (GMR), la magnétorésistance tunnel (TMR : Tunnel MagnetoResistance) et l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM : Magnetoresistive Random Access Memories) dans nos ordinateurs.

1.2.2 Les semi-conducteurs dilués (DMS)

L'appellation *semi-conducteur 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 semi-conducteurs. Ces semi-conducteurs présentaient alors une phase ferromagnétique clairement définie tout en conservant un caractère semi-conducteur. Un matériau qui serait ferromagnétique et semi-conducteur devrait alors permettre la manipulation indépendante ou conjointe des spins et des courants de charges (*suivant que les porteurs sont responsables ou non du couplage magnétique*), ce qui constitue l'objectif même de l'électronique de spin.

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

des ions de la série des métaux de transition.

Il existe plusieurs types de semi-conducteurs (Figure 1.6). D'un côté nous avons les semi-conducteurs non magnétiques (c), qui ne contiennent aucun élément magnétique ; et de l'autre les semi-conducteurs magnétiques concentrés (CMS : concentrated magnetic semiconductors) dans lesquels les ions magnétiques sont présents de façon régulière et forment un réseau périodique (a). Chauffer ces matériaux est une façon

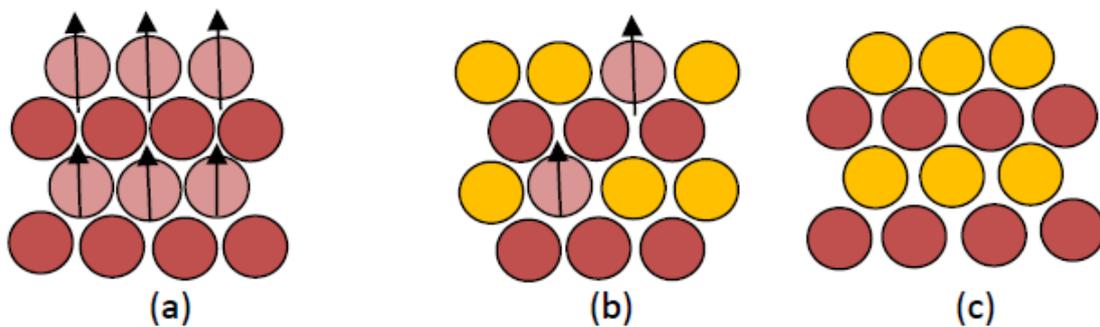


Figure 1.6 — Classification des semiconducteurs magnétiques : a) Semi-conducteur magnétique concentré (CMS), b) semi-conducteur magnétique dilué (DMS), c) Semi-conducteur non magnétique.

de perturber cet ordre magnétique et de provoquer le désordre. Ainsi, pour chaque matériau magnétique, il existe une température au-dessus de laquelle il perd ses propriétés magnétiques. Cette température est appelée température de Curie. Au-delà de cette température, les matériaux sont dans un état désordonné dit paramagnétique. Cependant, ces matériaux sont difficiles à synthétiser et leur structure cristalline est assez différente des semi-conducteurs classiques comme le Si ou le GaAs. De plus, leur température de Curie est très basse, typiquement inférieure à 100 K. Les propriétés des semi-conducteurs sont souvent modifiées par dopage. Il suffit d'introduire des impuretés au sein de leur matrice pour obtenir un composé de type n ou p. En appliquant le même principe avec un dopage en éléments magnétiques, nous obtenons les semi-conducteurs magnétiques dilués (b).

Parmi les DMS les plus étudiés, on compte les semi-conducteurs II-Mn-VI où les propriétés optiques, magnéto-optiques [15, 16], magnétiques [17] et de transport [18] ont été étudiées. L'intérêt de l'étude de ces composés est que le manganèse (Mn) est parfaitement soluble dans la matrice cristalline, permettant ainsi d'obtenir des couches minces d'excellente qualité. Au début des années 70, les II-Mn-VI étaient obtenus à l'état massif et les propriétés magnétiques de ces matériaux étaient dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Ce n'est qu'avec l'évolution des techniques de croissance avec l'épitaxie par jets moléculaires que les chercheurs sont passés de matériaux massifs à des puits quantiques augmentant ainsi le dopage et permettant l'apparition d'une phase ferromagnétique mais avec une faible température de Curie (T_C) [19, 20]. Les études se sont concentrées ensuite sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétérostructures (*par exemple puits quantiques, diodes p-i-n*) et sur les semi-conducteurs ferromagnétiques dopés avec différents métaux de transition à température ambiante ($Zn_{1-x}Co_xO$, $Zn_{1-x}Cr_xTe$) [21, 22]. Notons que dans les DMS II-VI, les ions magnétiques sont isoélectriques. Donc, ils ne changent pas les propriétés électriques du semi-conducteur. Par conséquent, les propriétés magnétiques et le dopage sont alors découplés.

La recherche est en plein essor pour trouver des DMSs avec des températures de Curie de plus en plus élevée et d'énormes progrès se perpétrent pour réaliser des dispositifs ayant une utilisation optimale. A cet égard, Sato et al. [23] ont pu élaborer, en 2003, un échantillon $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ($x \approx 20\%$) ferromagnétique à la température ambiante. Ces auteurs ont également confirmé, par des mesures magnéto-optiques, l'existence d'une forte interaction p-d dans le matériau élaboré. Il avait déjà été rapporté, dans des études antérieures, que ce composé est un semi-conducteur magnétique dilué présentant une interaction sp-d à la fois pour des échantillons massifs [24] et pour des couches minces [25]. La forte hybridation p-d entre les états 3d

du chrome et 5p du tellure, confirmée par des calculs ab-initio, est responsable des couplages ferromagnétiques entre les spins localisés des impuretés magnétiques [26]. Cette découverte a été soutenue par des calculs de premier principe qui ont confirmé à leur tour que les composés $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) sont des matériaux ferromagnétiques et semi-métalliques [27]. D'autres calculs ab-initio se sont enchaînés pour mettre en évidence le ferromagnétisme et la semi-métallicité dans les composés $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ [28] et $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ [29]. Par la suite, de nombreuses études ab-initio ont investigué la structure électronique et les propriétés magnétiques des DMSs à base des semi-conducteurs II-VI, parmi lesquelles on peut citer celles qui ont étudié les composés $\text{Cd}_{1-x}\text{TM}_x\text{Se}$ (TM = Cr et V) [30], $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ [31], $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ [32], $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ [33], $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ [34], $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ [35]. Toutes ces études ont confirmé que ces matériaux sont ferromagnétiques et semi-métalliques. Une étude expérimentale effectuée sur des nanoparticules de $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ($x = 0.03$) a indiqué que le matériau synthétisé est ferromagnétique à température ambiante [36], ouvrant ainsi les horizons à l'espoir d'intégrer les DMSs à base du CdS en tant que composants spintroniques.

1.2.3 Origine de ferromagnétisme

Si l'origine du ferromagnétisme est bien établie pour plusieurs semi-conducteurs ($\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ pour les III-V, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ par exemple pour les II-VI), elle est encore soumise à débat pour d'autres ($\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$). Les semi-conducteurs ferromagnétiques peuvent être considérés comme un ensemble de deux systèmes électroniques, un contenant des électrons délocalisés (*bande de valence ou de conduction*) et un autre contenant les électrons des impuretés magnétiques avec un moment magnétique localisé.

Il existe alors des interactions magnétiques d'une part, entre les porteurs délocalisés et les électrons des impuretés magnétiques, et d'autre part, des interactions entre les électrons des ions magnétiques. Une description détaillée de ces interactions est

donnée dans les thèses doctorales de L. Kahal [37] et W. Adli [38]. Nous les rappelons ci-dessous :

1.2.3.1 Interactions entre porteurs localisés et délocalisés

Les porteurs délocalisés peuvent se situer soit dans la bande de conduction principalement composée des orbitales s des cations, soit dans la bande de valence composée essentiellement des orbitales p des anions. Les porteurs localisés sont des électrons d dans le cas des métaux de transition (TM). Les interactions d'échange $s(p)$ - 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 :

$$H_{ech} = \sum_i J(R_i - r) S_i s \quad (1.2)$$

où S_i est le spin des ions magnétiques (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 l'ion magnétique. Dans l'hypothèse où les ions magnétiques sont repartis aléatoirement dans la matrice semi-conductrice, nous pouvons remplacer le spin S_i par sa moyenne $\langle S \rangle$. C'est l'approximation du champ moyen. Nous pouvons alors écrire l'Hamiltonien d'échange entre les ions magnétiques et les porteurs délocalisés (de symétrie s et p) comme :

$$H_{ech} = -xN_0\alpha \langle S \rangle s \text{ ou } H_{ech} = -xN_0\beta \langle S \rangle s \quad (1.3)$$

où xN_0 est la concentration d'ions magnétiques. Les constantes d'échange s - d et p - d , notées α et β sont respectivement positives (*interaction ferromagnétique*) et négatives (*interaction antiferromagnétique*). α est généralement plus élevée (*en valeur absolue*) que β . Au point Γ , il n'y a pas d'hybridation entre la bande de conduction et les niveaux $3d$ de l'ion magnétique. Le mécanisme d'interaction est alors entièrement déterminé par l'échange direct entre un électron de la bande de

conduction et les électrons $3d$ de l'ion magnétique. Ce type d'échange est faible et ferromagnétique. Pour la bande de valence par contre, l'hybridation forte entre les états de la bande de valence et les orbitales $3d$ localisées est à l'origine de l'échange $p-d$ qui est antiferromagnétique.

1.2.3.2 Interactions entre ions magnétiques

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

1.2.3.2.1 Le double-échange – Jonker et van Santen [39] ont observé, dans les manganites substitués, $La_{1-x}D_xMnO_3$, où D est un cation alcalino-terreux divalent, une forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique de certains de ces composés. Pour expliquer ceci, Zener [40], a proposé un mécanisme, appelé double échange, dans lequel il fait intervenir les ions oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations Mn^{+3} et Mn^{+4} , qui sont séparés par une distance trop grande et, pour lesquels, l'échange direct (*cation-cation*) est nul. La configuration du système (Figure 1.7), avant et après le transfert électronique, peut être décrite par les fonctions d'onde dégénérées $\Psi_1 : Mn^{+3}O^{-2}Mn^{+4}$ et $\Psi_2 : Mn^{+4}O^{-2}Mn^{+3}$. En raison de leur dégénérescence, ces fonctions peuvent être combinées pour obtenir deux autres fonctions d'onde, plus exactes : $\Psi_+ = \Psi_1 + \Psi_2$ et $\Psi_- = \Psi_1 - \Psi_2$. L'énergie du système sera minimale lorsque l'orientation des spins des cations de manganèse voisins sera parallèle, conduisant ainsi à des interactions ferromagnétiques et, en même temps, à une délocalisation des électrons.

De Gennes [41] a établi une relation entre l'angle d'échange θ_{ij} et la constante de couplage t_{ij} :

$$t_{ij} = b \cos\left(\frac{\theta_{ij}}{2}\right) \quad (1.4)$$

La relation qui relie l'angle entre deux spins, le taux d'ions Mn^{+4} , la constante b

et l'intégrale d'échange est :

$$\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{xb}{4|J|S^2} \quad (1.5)$$

La théorie prévoit ainsi que le ferromagnétisme apparaît pour $x \approx |J|/b$.

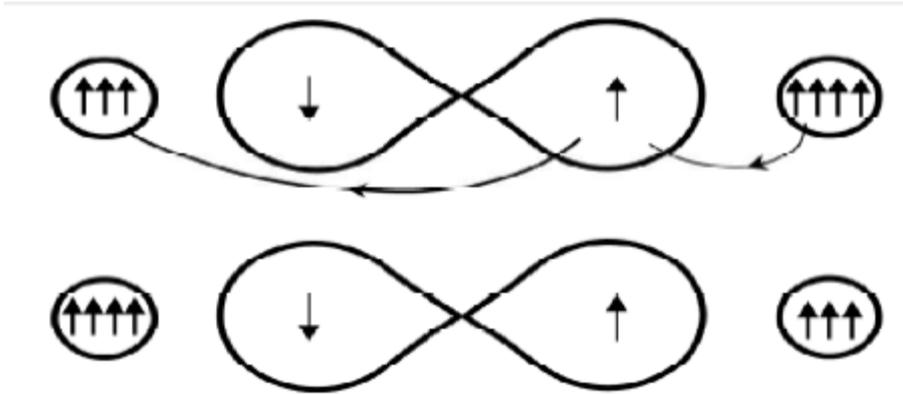


Figure 1.7 — Double-échange. Cas de deux ions Mn^{+4} et Mn^{+3} séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{+4} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles.

1.2.3.2.2 Le super-échange – L'antiferromagnétisme par interaction de super-échange a été mis en évidence pour des cristaux de LaMnO_3 [42]. Le super-échange, dans les semi-conducteurs ferromagnétiques de type p, est un processus où les deux ions magnétiques sont corrélés via une interaction d'échange cinétique entre ces ions et la bande de valence.

Les différentes configurations cation-anion-cation à 180° sont schématisées et indiquées sur le [tableau 1.3](#). Dans le cas où les deux cations ont une orbitale e_g à moitié pleine pointant dans la direction de l'anion, le couplage est direct par les règles de Hund et donne de l'antiferromagnétisme fort ([Tableau 1.3](#), cas 1). Le cas où les deux orbitales e_g sont vides ([Tableau 1.3](#), cas 2) donne également de l'antiferromagnétisme, mais cette fois faible.

On peut imaginer que les électrons du cation ont une probabilité non nulle de

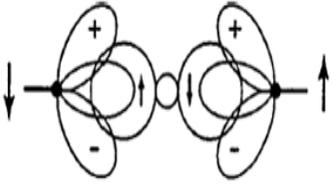
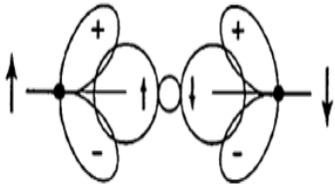
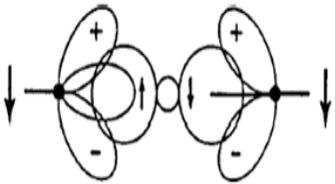
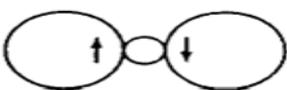
Cas	Configuration orbitale	Couplage par super-échange
1		Couplage antiferromagnétique fort
2		Couplage antiferromagnétique faible
3		Couplage ferromagnétique faible
Cation	Description	
	Orbitales t_2 à demi-remplies et une orbitale e à demi-remplie pointant dans la direction de l'anion.	
	Orbitales t_2 à demi-remplies et une orbitale e vide pointant dans la direction de l'anion.	
Anion	Description	
	Orbitale $p\sigma$	

Tableau 1.3 — Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants. L'angle entre deux cations est fixé à 180° et description des orbitales 3d du cation et 2p de l'anion.

se trouver sur l'orbitale vide e_g , et que cette probabilité est identique pour les deux cations, ainsi, nous retrouvons le cas 1, mais uniquement pendant un temps très bref, ce qui explique pourquoi l'interaction est faible. Par contre, dans le cas 3 du [tableau](#)

1.3, un des cations a une orbitale e_g à moitié pleine et l'autre vide. Dans ce cas, l'électron en question peut virtuellement passer d'un cation à l'autre à condition que les deux cations aient leurs spins parallèles. Ce passage virtuel donne naissance à l'interaction ferromagnétique faible. Un champ cristallin de symétrie octaédrique a été considéré ci-dessus. Dans le cas d'un champ cristallin de symétrie tétraédrique, la position en énergie des orbitales e et t_2 est inversée par rapport à ce premier cas. Nous pouvons cependant appliquer le même raisonnement sur l'ordre magnétique. Il est évident que la nature du couplage dépend également de l'angle entre les cations magnétiques, ainsi que de leur concentration.

1.2.3.2.3 Le couplage RKKY – Le mécanisme RKKY 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 J 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 ferromagnétique 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 [43].

1.3 Les détecteurs infrarouges HgMnTe

Le matériau infrarouge le plus intensivement étudié est le système d'alliage $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [44], qui est un cristal pseudo binaire de HgTe et CdTe où x repré-

sente la fraction molaire de CdTe. Ce système d'alliage porte un extrême intérêt parce que l'énergie de la bande interdite est contrôlable par la fraction molaire x . Les alliages résultants ont des structures de bande bien définies qui changent continûment avec la composition. Evidemment, ceci rend HgCdTe un matériau très souple pour la technologie des détecteurs infrarouges. Autres alliages II-VI pseudo binaires pour détecteurs infrarouges, seulement $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (HgZnTe) et $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (HgMnTe) peuvent être considérés comme alternatives à HgCdTe [45]. Cependant, les deux systèmes d'alliages ternaires n'ont jamais été systématiquement explorés dans le contexte de dispositif [45]. Les raisons de ceci sont plusieurs. Les investigations préliminaires sur ces systèmes d'alliages sont venues sur la scène quand le développement des détecteurs HgCdTe était bien sur son chemin. D'ailleurs, l'alliage ternaire HgZnTe est un matériau de problème plus sérieux technologiquement que le HgCdTe. Dans le cas de HgMnTe, le manganèse n'est pas un élément du groupe II, de sorte que HgMnTe ne soit pas véritablement un alliage II-VI. *Ce composé ternaire a été regardé avec un certain soupçon par ceux qui ne sont pas directement au courant de son comportement cristallographique, électrique et optique.* Dans une telle situation, les partisans du développement parallèle de HgZnTe et HgMnTe pour la fabrication des détecteurs infrarouges ont rencontré une difficulté considérable en vendant l'idée à l'industrie [45].

Jusqu'à présent, la plupart des détecteurs photovoltaïques HgMnTe ont été développés [46]. La technologie de ces photodiodes a atteint un niveau de maturité suffisant tel que produit par la firme américaine Brimrose [47].

Plusieurs techniques ont fait leurs preuves pour produire des jonctions p-n HgMnTe. La majorité de ces jonctions sont de type n-on-p, formées par déviations contrôlées de la stoechiométrie.

Becla [48] a produit des jonctions p-n HgMnTe et HgCdMnTe de bonne qualité en chauffant des échantillons de type p dans des atmosphères saturées en Hg. Ces jon-

tions ont été réalisées dans des échantillons en volume de HgMnTe ou de HgCdMnTe cultivés par THM (Travelling Heater Method) et des couches épitaxiales cultivées isothermiquement sur des substrats de CdMnTe. Les couches présentaient un gradient

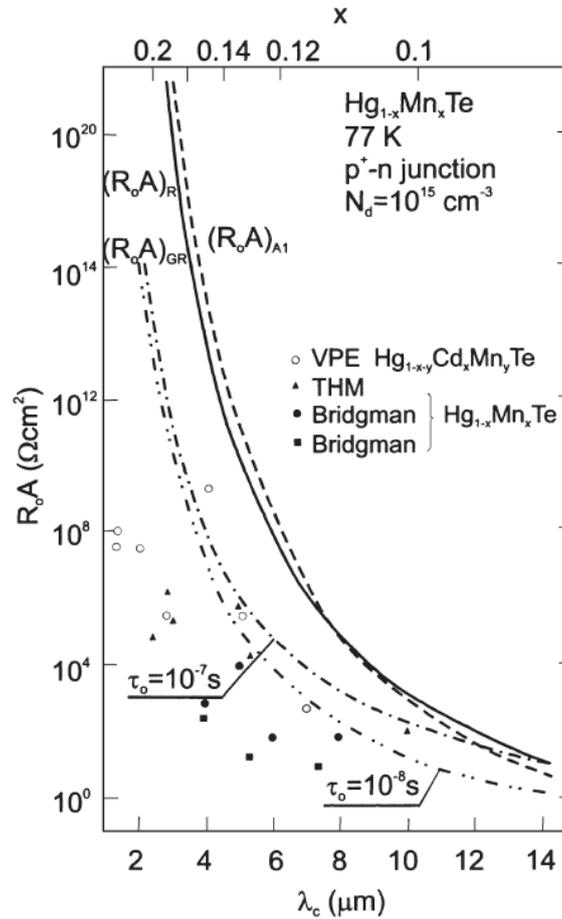


Figure 1.8 — Dépendance du produit R_0A sur la longueur d'onde cut-off pour les photodiodes HgMnTe et HgCdMnTe à 77 K. Les courbes théoriques sont calculées pour p⁺-n jonctions, en supposant $N_d = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [48].

de composition dans la direction de la croissance. Le processus de diffusion a été effectué dans la gamme de température 300-310 °C pendant 30 min à 1 h. Des structures MESAS et de jonction planaire ont été réalisées. Le produit résistance-surface (R_0A) en fonction de la composition du matériau et de la méthode de croissance montre que le meilleur matériau pour les détecteurs à grande longueur d'onde est obtenu par THM, tandis que pour les courtes longueurs d'onde, la méthode VPE

(Vapor Phase Epitaxy) est préférable (voir [Figure 1.8](#)). La faible valeur de R_0A pour le matériau de Bridgman est très probablement due à un niveau plus élevé d'impuretés résiduelles. Les prédictions théoriques effectuées par Rogalski et Rutkowski (voir les courbes sur la [Figure 1.8](#)) ont indiqué la possibilité de construire des photodiodes HgMnTe de meilleure qualité. Dans la gamme $\lambda_c > 5 \mu\text{m}$, les valeurs les plus élevées de produit R_0A observées correspondent assez bien à la courbe calculée pour le cas de la génération-recombinaison avec une durée de vie effective des porteurs dans la zone de déplétion $\tau_0 = 10^{-7}$ s.

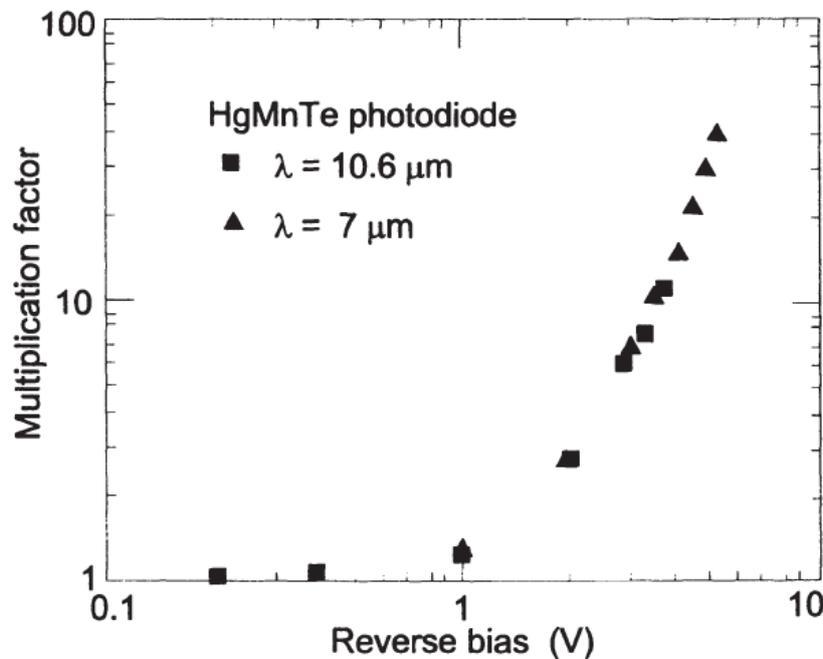


Figure 1.9 — Facteur de multiplication des avalanches, pour les photodiodes HgMnTe de longueurs d'onde 7 et 10.6 μm , en fonction de la tension de polarisation inverse [49].

Becla et al. [49] ont mis au point des photodiodes à avalanche de HgMnTe (APDs : Avalanche Photodiodes), qui ont augmenté la vitesse et les performances par rapport aux photodiodes standards. Plusieurs structures de type p-n et MESA p-n ont été fabriquées, ce qui a permis l'injection de porteurs minoritaires provenant de régions

de type n et p, et a conduit à un gain d'avalanches induit par trous et par électrons. Le gain d'avalanches sur les dispositifs de 7 μm était supérieur à 40, et les détecteurs de 10.6 μm ont montré des gains >10 (Figure 1.9). En outre, il a été constaté que la multiplication d'avalanches initiées par les électrons dans les photodiodes HgMnTe est plus souhaitable pour optimiser le rapport signal/bruit et le produit gain-bande passante. Des résultats préliminaires ont indiqué que les valeurs de la sensibilité spectrale des APDs sont multipliées par 2 et que les dispositifs 10.6 μm devraient fonctionner à des vitesses pouvant atteindre 1 GHz [50].

La présence d'un troisième cation, Cd dans l'alliage quaternaire HgCdMnTe, permet d'utiliser la composition pour accorder non seulement la bande interdite mais aussi d'autres niveaux d'énergie, en particulier la bande de clivage spin-orbite Γ_7 [50]. L'avantage potentiel du système HgCdMnTe est lié aux effets de résonance de clivage spin-orbite sur les phénomènes d'ionisation par impact dans les APDs à courte longueur d'onde. Les systèmes HgCdTe et HgMnTe fournissent une résonance pour 1.3 et 1.8 μm , respectivement, et à température ambiante. Pour démontrer la possibilité ci-dessus d'obtenir des APDs de haute performance à partir de HgCdMnTe, Shin et al. [51] ont utilisé l'implantation de bore pour fabriquer des structures de type MESAS. Le produit R_0A était de $2.62 \times 10^2 \text{ cm}^2$, ce qui équivaut à une valeur de sensibilité de $1.9 \times 10^{11} \text{ cm Hz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ à 300 K. La tension de claquage, définie à un courant d'obscurité de 10 μA , était supérieure à 110 V et le courant de fuite à -10 V était $3 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$.

D'autres types de détecteurs HgMnTe ont été également fabriqués. Becla et al. [52] ont décrit les détecteurs photoélectromagnétiques (PEM) $\text{Hg}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Te}$ avec une concentration d'accepteur d'environ $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Pour obtenir de telles concentrations, les tranches, découpées à partir de cristaux en volume cultivés par THM, ont été recuits dans une atmosphère saturée en Hg. Les tranches ont ensuite été amincies à environ 5 μm et montées dans la fente étroite de l'aimant permanent miniature ayant une intensité de champ d'environ 1.5 T. La meilleure performance

pour la détection du rayonnement infrarouge a été obtenue en utilisant $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ avec une composition x d'environ 0.08 à 0.09. Dans cette gamme de composition, la sensibilité maximale du détecteur se situait dans la région 7-8 μm . Toute réduction ou augmentation de la composition entraîne une réduction de la performance à 10.6 μm .

Méthodes ab-initio utilisées

Cette transition de phase nous amène à de nouvelles considérations passionnantes sur le lien entre les phénomènes atomiques et le vol des oies blanches.

– Citation : Hubert Reeves, *Oiseaux, merveilleux oiseaux* –

DANS ce chapitre, nous présentons une description de la théorie utilisée afin de mettre en exergue les propriétés structurales, électroniques, et magnétiques de l'alliage ternaire $Hg_{1-x}Mn_xTe$. Ce chapitre expose la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que les méthodes de base de calcul, soient la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2K, et le potentiel modifié de Beck-Johnson (mBJ) utilisé comme correction des termes d'échange et de corrélation, permettant ainsi d'obtenir des gaps d'énergie en bon accord avec les résultats de la littérature scientifique.

2.1 La DFT

La DFT (Density Functional Theory : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) est la théorie qui a permis le fort développement que l'on connaît du calcul ab initio. Elle

a été développée par Hohenberg et Kohn en 1964 [53] puis Kohn et Sham en 1965 [54]. Elle permet en substance de réduire le problème complexe d'un gaz d'électrons interagissant fortement (*en présence de noyaux atomiques*), à savoir la description par la mécanique quantique des systèmes physiques réels (*non relativistes*), au problème plus simple de l'évolution d'un seul électron circulant dans un potentiel effectif non local. C'est le cas de la plupart des études actuelles par calculs premier principe.

Historiquement, Hohenberg et Kohn ont dans un premier temps prouvé que l'énergie totale est une fonctionnelle unique de la densité électronique, que la densité électronique minimisant cette énergie était l'état fondamental du système, et que cette densité était exactement celle de l'état fondamental à une particule. En clair, la densité électronique, et non plus la fonction d'onde, suffit à décrire l'état fondamental d'un système.

Par la suite, Kohn et Sham ont montré comment il était possible, formellement, de remplacer le problème à plusieurs électrons interagissant par un système exact d'équations auto-cohérentes à un électron. Cela permet de découpler tous les électrons au niveau de l'échange et de la corrélation.

2.1.1 Les équations de Kohn-Sham

Kohn et Sham ont proposé d'écrire la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ sous la forme :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.1)$$

Dans cette équation, $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique qu'aurait le gaz d'électron de densité $\rho(\vec{r})$ s'il était sans interaction, le second terme est l'énergie de Hartree qui correspond à l'énergie électrostatique moyennée dans l'approximation de Hartree, et le troisième correspond à l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ (qui est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$). C'est dans la détermination de ce dernier terme, qui n'est en pratique pas connu, que va résider toute la difficulté du calcul. On peut choisir

d'exprimer la densité électronique sous la forme d'une somme de modules au carré de fonctions d'onde monoélectroniques pour des particules sans interactions entre elles : $\rho(\vec{r}) = \sum_{i \text{ occupé}} |\psi_i(\vec{r})|^2$. Dans cette expression pour $\rho(\vec{r})$, les fonctions d'onde $\psi_i(\vec{r})$ ne peuvent se voir attribuer un sens physique "fort" car la seule fonction d'onde qui aurait lieu d'être est une fonction d'onde multiélectronique. Cependant cette expression pour $\rho(\vec{r})$ peut être utilisée pour appliquer le principe variationnel. L'application de ce principe conduit alors à un système d'équations à une particule, sans interaction, et évoluant dans un potentiel effectif V_{KS} . Ce potentiel est le potentiel de Kohn et Sham [Eq. (2.2)] qui permet d'aboutir à l'équation de Kohn et Sham [54] [Eq. (2.3)] qui pourra être résolue numériquement de manière auto-cohérente.

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.2)$$

$$(T_0 + V_{KS})\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.3)$$

L'énergie cinétique des particules sans interaction peut alors être réécrite comme dans l'équation (2.4) :

$$T_0[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1} f_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \psi_i(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (2.4)$$

(f_i est la distribution de Fermi qui correspond à $\theta(E_f - \epsilon_i)$ à $T = 0$ K) et le potentiel de Hartree $V_H(\vec{r})$ a pour expression celle donnée par l'équation suivante :

$$V_H[\rho(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.5)$$

La densité d'états électronique est alors obtenue via l'équation (2.6) :

$$\rho(\vec{r}, E) = \sum_{i=1} f_i |\psi_i|^2 \delta(E - \epsilon_i) \quad (2.6)$$

La densité électronique est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \int_{-\infty}^{E_f} \rho(\vec{r}, E) dE \quad (2.7)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation correspond à la dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité électronique [Eq. (2.8)] :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (2.8)$$

Les potentiels V_H et V_{xc} dépendent donc de la densité électronique, qui elle-même est définie à partir des fonctions d'onde à une particule, fonctions propres des équations de Kohn et Sham définies grâce à V_H et V_{xc} . La résolution numérique d'un tel système doit être accomplie de manière auto-cohérente en partant d'une densité initiale.

2.1.2 La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Les interactions entre les électrons ont été incluses dans le potentiel d'échange et de corrélation qu'il nous faut désormais définir. Cependant ce terme ne peut pas être calculé exactement sauf dans des rares cas simples et doit être approximé. Plusieurs approximations sont alors possibles, et nous présentons ici les deux fonctionnelles utilisées principalement dans la littérature scientifique : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

2.1.2.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation), on considère que la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est localement uniforme en chaque point, donc on introduit une densité d'énergie locale $\epsilon(\vec{r})$. Cette approximation consiste à écrire la fonctionnelle d'échange-corrélation sous la forme [54] :

$$E_{xc}[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho] d\mathbf{r} \quad (2.9)$$

2.1.2.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Il est possible d'apporter une correction supplémentaire à LDA. L'approximation du gradient généralisé (GGA) ajoute une partie dépendante du gradient de la densité et le terme d'échange-corrélation avec cette correction s'écrit [55] :

$$E_{xc}[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho, \nabla\rho] d\mathbf{r} \quad (2.10)$$

Il semble important de signaler que, la GGA représente, par rapport à LDA, une amélioration dans la description des liaisons chimiques (*longueurs, angles, énergies de liaisons, etc.*). Cependant, la qualité des résultats obtenus par les approches LDA et GGA est similaire dans les semi-conducteurs. Les calculs de LDA donnent des meilleures tendances pour les paramètres de mailles des métaux de transition des séries 3d et 5d [56].

2.1.2.3 Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham (KS), il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum C_{ji} \phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (2.11)$$

où les $\psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ sont les fonctions de base et C_{ji} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) = 0 \quad (2.12)$$

où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. La nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées :

$$\rho(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{\mathbf{r}}) \phi_i(\vec{\mathbf{r}}) \quad (2.13)$$

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1 + \alpha)\rho_{\text{in}}^i + \alpha\rho_{\text{out}}^i \quad (2.14)$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α est un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée [57].

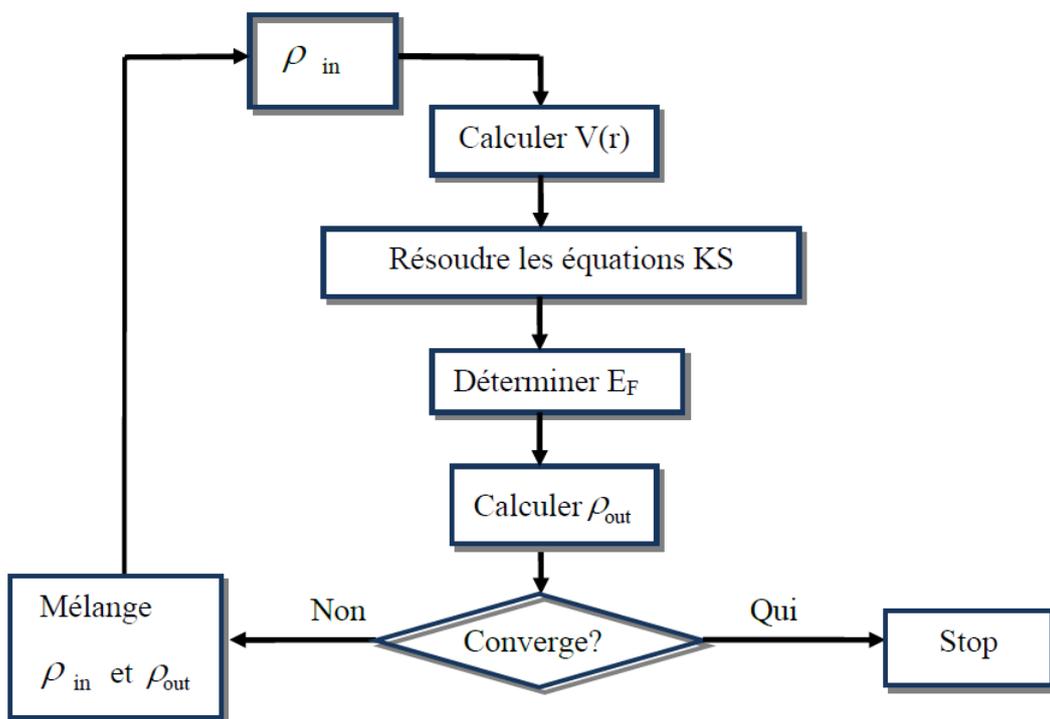


Figure 2.1 — Organigramme du cycle auto-cohérent de la fonctionnelle de la densité [56].

2.1.2.4 Potentiel modifié de Becke et Johnson (mBJ)

Pour la première fois, Becke et Johnson [58] ont proposé une nouvelle version du potentiel d'échange qui a été publiée par Tran et Blaha [59]. Il s'agit du potentiel mBJ : modified Becke Johnson Potentiel, dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha, qui a été implémenté dans le code Wien2k. Tran et Blaha [60] ont constaté que l'utilisation

du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [59] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses telles que les fonctionnels hybrides [61]. Cette méthode permet donc de calculer les gaps d'énergie des solides avec une précision meilleure.

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [59] a la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{\text{TB-mBJ}}(\mathbf{r}) = cV_{x,\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(\mathbf{r})}{\rho_\sigma(\mathbf{r})}} \quad (2.15)$$

$$\text{où } \begin{cases} \rho_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} \|\phi_{i,\sigma}(\mathbf{r})\|^2 & \text{la densité électronique} \\ t_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \phi_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}) \nabla \phi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) & \text{la densité de l'énergie cinétique} \end{cases}$$

$$V_{x,\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b_\sigma(\mathbf{r})} \left(1 - e^{-x_\sigma(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} x_\sigma(\mathbf{r}) e^{-x_\sigma(\mathbf{r})} \right) \quad (2.16)$$

$V_{x,\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r})$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [62] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. Le terme x_σ dans l'équation (2.16) a été déterminé à partir de $\rho_\sigma(\mathbf{r})$, $\nabla \rho_\sigma(\mathbf{r})$, $\nabla^2 \rho_\sigma(\mathbf{r})$ et $t_\sigma(\mathbf{r})$; tandis que le terme $b_\sigma(\mathbf{r})$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(\mathbf{r}) = \left(\frac{x_\sigma^3(\mathbf{r}) e^{-x_\sigma(\mathbf{r})}}{8\pi\rho_\sigma(\mathbf{r})} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.17)$$

L'indice σ est la notation de spin.

Dans l'équation (2.15), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla \rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}$ [59] :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.18)$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023$ Bohr^{1/2} et V_{cell} est le volume de la maille élémentaire.

Sur le [tableau 2.1](#), nous présentons quelques résultats GGA-PBE et mBJ de l'énergie de gap calculée par Koller, Tran et Blaha [63] comparés à des mesures expérimentales.

tales, pour quelques matériaux qui sont utilisés pour tester la fiabilité du potentiel mBJ.

Solide	LDA	GGA-PBE	LDA-mBJ	GGA-mBJ	Exp.
C (diamant)	4.11	...	4.93	...	5.48
Si (diamant)	0.47	...	1.17	...	1.17
Ge (diamant)	0.00	...	0.85	...	0.74
MgO (NaCl)	4.70	...	4.17	...	7.83
MnO (NaCl)	0.76	...	2.95	...	3.9±0.4
GaN (zinc blende)	1.63	...	2.81	...	3.20
GaAs (zinc blende)	0.30	...	1.63	...	1.52
ZnS (zinc blende)	1.84	4.09	3.66	5.83	3.91
ZnO (wurtzite)	0.75	0.82	2.68	2.71	3.44
MoS ₂ (hexagonal)	...	0.85	...	1.07	1.29
SrTiO ₃ (perovskite)	...	1.88	...	2.70	3.25
TiO ₂ (rutile)	...	1.89	...	2.57	3.3
SiO ₂ (quartz)	...	6.01	...	8.89	10.30
ZrO ₂ (monoclinique)	...	3.66	...	4.73	5.5

Tableau 2.1 — Valeurs théoriques de l'énergie du gap comparées à celles de l'expérience (en eV) [59].

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

Pour la résolution des équations de la DFT, il existe plusieurs méthodes de calculs de structures électroniques. Ces méthodes de calculs diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes

planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel. De plus, la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen est fondamentalement une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [64]. En effet, pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT, Slater [64] proposa comme base la méthode des ondes planes augmentées (APW), cette dernière est basé sur l'approximation Muffin-Tin pour décrire le potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel Muffin-Tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}), & \mathbf{r} \in I \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}}, & \mathbf{r} \in II. \end{cases} \quad (2.19)$$

où A_{lm} et $C_{\mathbf{G}}$ sont les coefficients de développement, Ω est le volume de la maille unitaire. $U_l(r)$ est la solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) rU_l(r) = 0 \quad (2.20)$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation précédente sont orthogonales à tout état propre du coeur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère. Cette approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les A_{lm} ont été définis en termes des coefficients E_l des ondes planes existantes dans les

régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_a)} \sum_G C_G j_l(\|\mathbf{K} + \mathbf{g}\| R_a) Y_{lm}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \quad (2.21)$$

R_a est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère.

Les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G , et les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point \mathbf{k}) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter de déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_a)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (2.21). En effet, suivant la valeur de $U_l(R_a)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling et par Andersen [65]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW [66].

▷ PRINCIPE DE LA MÉTHODE FP-LAPW

La méthode Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW), développée par l'équipe de Schwartz [67] est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire. La région I correspond à des sphères atomiques ne se recouvrant pas, de rayon R_{MT} (MT=Muffin-Tin), et la région II est la région interstitielle entre les sphères. Les deux types de régions sont schématisés sur la [figure 2.1](#). Ces deux régions

sont décrites par différents types de bases :

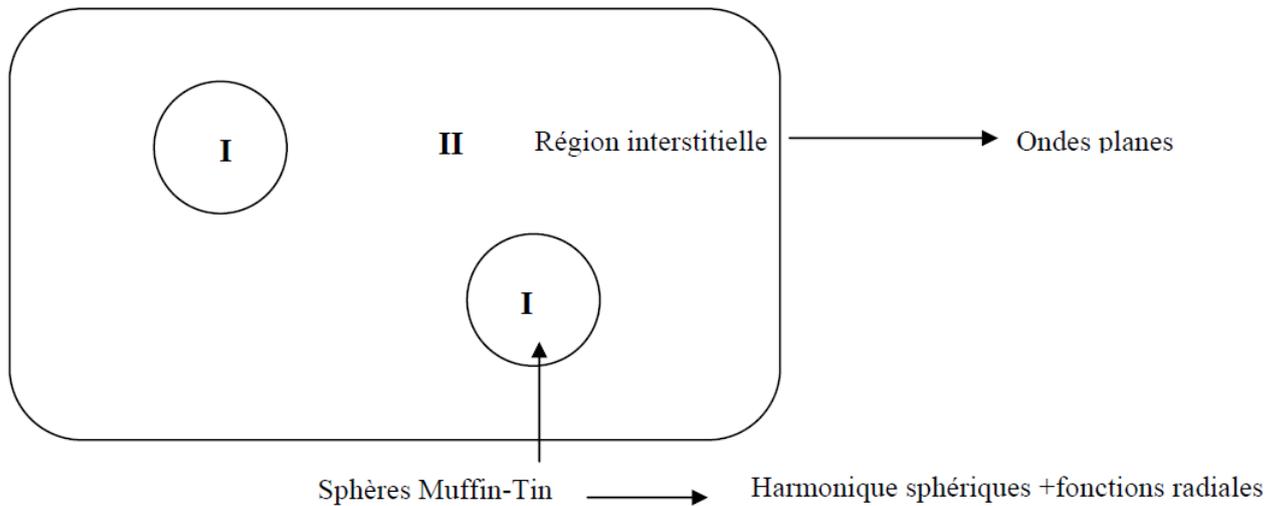


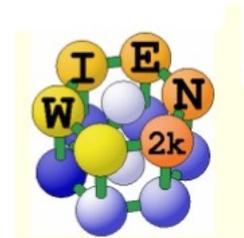
Figure 2.2 — Partition de l'espace selon la méthode APW : I : zone "Muffin-Tin",
II : zone interstitielle [37].

- ⊇ Région I : dans la sphère atomique MT, de rayon R_{MT} , on utilise une série de combinaison linéaire de fonctions radiales et angulaires.
- ⊇ Région II : elle est décrite par une expansion d'ondes planes.

La convergence de cette base est contrôlée par un paramètre de "cut-off" c'est-à-dire $R_{MT}K_{MT}$ qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de Muffin-Tin (R_{MT}) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes. De plus, cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP = Full Potential) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de coeur sont intégrés dans le calcul.

2.3 Le code Wien2k

Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2K [68] développé par Blaha et ses collaborateurs depuis 1990 à l'institut de Chimie des matériaux de Vienne, basé sur la méthode FP-LAPW. On donne dans ce qui suit un bref aperçu sur la structure du programme. Ce programme est composé de plusieurs sous programmes indépendants, chacun d'eux effectue une étape bien précise des calculs. En commençant par la spécification du système à étudier (*composition, structure cristalline, symétrie, etc.*), passant par le calcul auto-cohérent (*SCF calculations*), et procédant aux calculs des caractéristique électroniques et optiques du système en question (*densité d'états, structure de bande, etc.*).



An Augmented Plane Wave Plus Local
Orbital
Program for Calculating Crystal Properties

**Peter Blaha
Karlheinz Schwarz
Georg Madsen
Dieter Kvasnicka
Joachim Luitz**

November 2001
Vienna, AUSTRIA
Vienna University of Technology

<http://www.wien2k.at>

La première étape consiste donc à exécuter un nombre de programmes afin de préparer les données nécessaires aux calculs auto-cohérents à savoir :

- 1) INITIALISATION : pour déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ qui se trouvent dans le fichier case.struct. Ce dernier contient le paramètre du réseau, la structure cristalline, les rayons Muffin-Tin, les opérations de symétrie, etc.

Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes :

⊙ NN	donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère Muffin-Tin.
⊙ LSTART	génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est à dire états de coeur et états de valence, avec ou sans orbitales locales, etc.).
⊗ SYMMETRY	génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale
⊖ KGEN	génère une maille k dans la zone de Brillouin.
⊕ DSTART	génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2) CALCUL SCF : le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

∩ LAPW0	génère le potentiel à partir de la densité.
∪ LAPW1	calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres).
⊕ LAPW2	calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.
∩ LCORE	calcule les états de coeur et les densités.
∪ MIXER	mélange les densités de valence et du coeur pour produire la nouvelle densité.

3) CALCUL DES PROPRIÉTÉS : le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

▷ OPTIMISE	détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.
▷ TETRA	calcule la densité d'état totale et partielle.
▷ SPAGHETTI	calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

→ STRUCTURE DU CODE WIEN2K

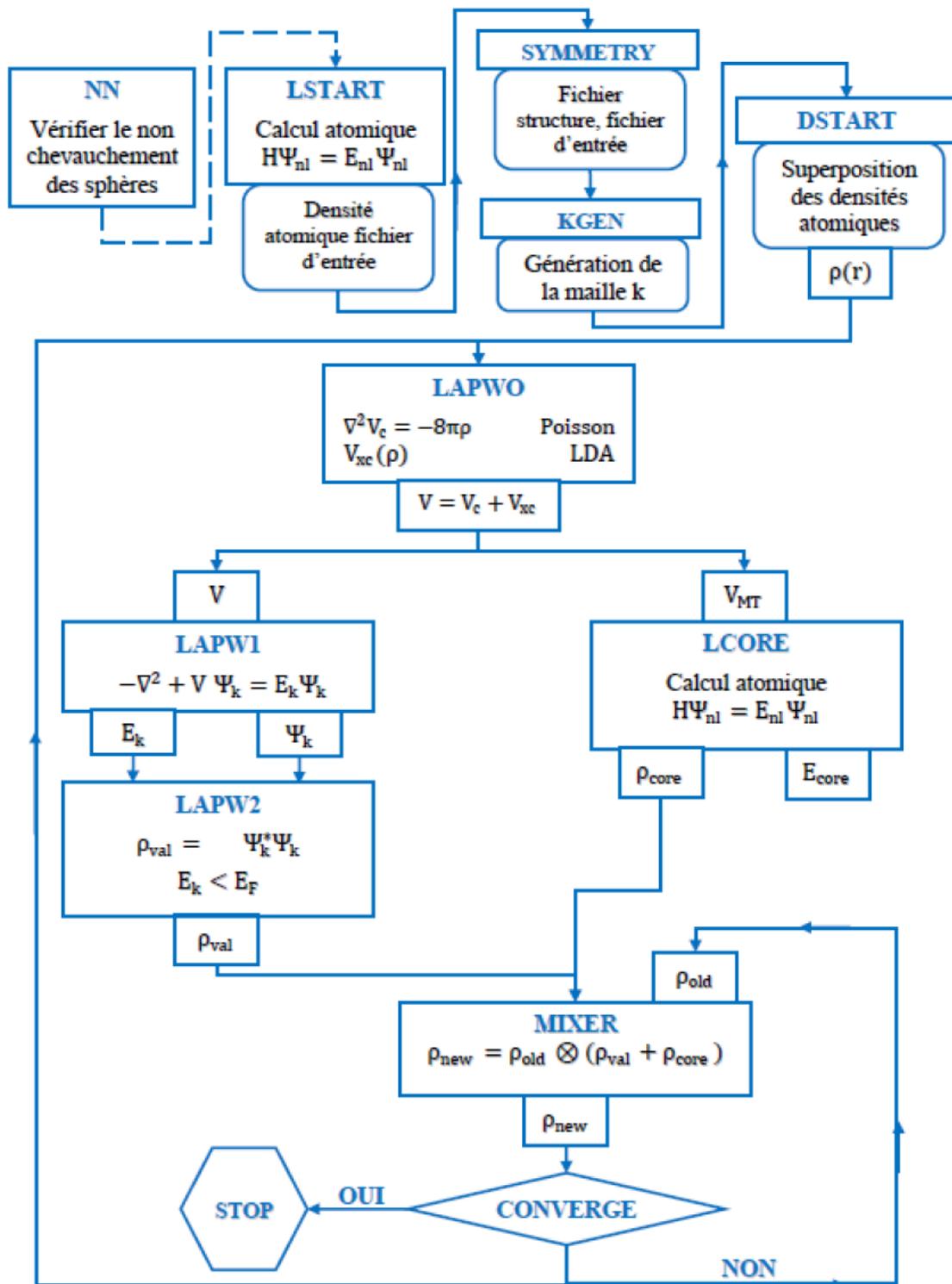


Figure 2.3 — Organisation des programmes dans Wien2k [68].

Not every wish bears fruit, nor has everyone the will and the power to turn his dream into reality [...] The common people remember and tell of what they are able to grasp and what they are able to transform into legend.

– Citation : Ivo Andric, *The bridge on the Drina* –

LES modélisations *ab initio* ou du premier principe permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans une connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Elles passent par une résolution variationnelle de l'équation de Schrödinger qui est lourde d'un point de vue computationnel. Il existe donc toute une hiérarchie de modèles, plus ou moins sophistiqués, qui sonde plus ou moins la solution exacte du problème. Dans le contexte de ce travail de thèse, la méthode FP-LAPW basée sur la DFT dans l'approche GGA a été employée. Nous nous intéresserons aux propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ pour différentes concentrations x et dans une structure zinc blende. Cette étude est motivée par le fait que l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ est connu pour être un matériau promoteur pour les détecteurs infrarouges.

3.1 Introduction

Rendre ferromagnétiques certains semi-conducteurs 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. Le point de départ est donc un matériau semi-conducteur qui offre l'ensemble des possibilités qui ont permis le développement de la microélectronique : il est isolant lorsqu'il est pur, 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 opto-électronique. Ce semi-conducteur devient un semi-conducteur magnétique dilué lorsqu'on y introduit une impureté magnétique comme le manganèse (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 : c'est un mécanisme qui existe dans les métaux magnétiques ; mais les densités de charges et les densités de moments magnétiques dans les semi-conducteurs magnétiques dilués sont beaucoup plus faibles et les températures critiques obtenues jusqu'à maintenant sont bien inférieures à la température ambiante [69]. 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.

L'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ a été considéré comme un matériau potentiellement capable de produire des détecteurs infrarouges plus stable que ceux fabriqués avec $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [11]. La performance des photodiodes $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ a été étudiée théori-

quement de façon très détaillée [70, 71], tandis que leurs propriétés électriques n'ont été examinées expérimentalement que dans quelques publications [48, 49, 72]. Malgré l'intérêt porté par ce type d'alliages, peu de données dans la littérature scientifique ont été rapportées, en ce qui concerne leurs propriétés fondamentales. *A cet égard, une étude théorique a été menée dans ce chapitre, afin de mettre en exergue ces propriétés ainsi que leurs dépendances en composition.*

3.2 Détails de calcul

Les calculs des propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage ternaire en question, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, sont effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [53]. Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code wien2K [68]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE)-GGA [73]. En outre, les propriétés électroniques ont été calculées en utilisant le potentiel d'échange mBJ avec l'approche GGA [59]. Dans le présent travail, les alliages ternaires $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ont été étudiés pour différentes compositions qui correspondent à des supercellules contenant 16 atomes en substituant chaque fois un atome de mercure (Hg) par un atome de manganèse (Mn) dans la maille cubique de tellure de mercure (HgTe). Alors, la structure zinc blende (*de groupe d'espace $F43m$: notation internationale d'Hermann-Mauguin*) a été considérée dans ce chapitre (voir [Figure 3.1](#)). Cette structure consiste en deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc) décalés l'un par rapport à l'autre d'une translation de $(1/4, 1/4, 1/4)$ suivant la direction (111). Nous avons développé la fonction de base jusqu'à $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}=8$ (R_{MT} représente le plus petit rayon Muffin-Tin et K_{max} le cutt-off des ondes planes). La valeur maximale d'ondes partielles à l'intérieur de la sphère atomique est $l=10$. Les rayons Muffin-Tin (R_{MT}) ont été choisis égaux à 2.5 u.a pour tous les atomes en question. L'intégration K sur la zone de

Brillouin est effectuée en utilisant le schéma de Monkhost–Pack (MP) [74, 75], où une grille de $5 \times 5 \times 5$ a été choisie. Les structures dopées sont totalement optimisées par rapport, aux paramètres structuraux et la relaxation des positions atomiques. Le processus d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale du cristal converge à moins de 10^{-4} Ry et la force converge à moins de 2 mRy/u.a.

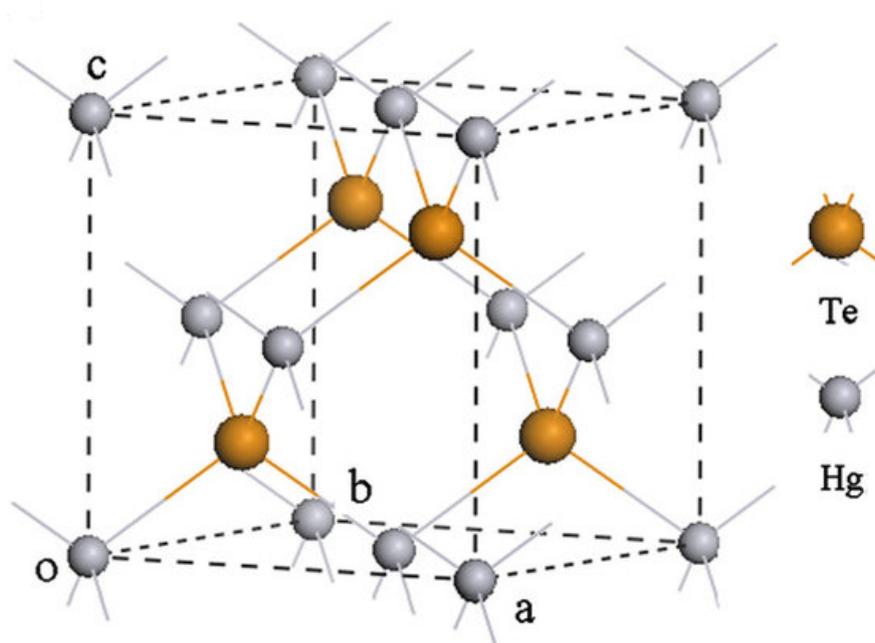


Figure 3.1 — HgTe dans la structure zinc blende.

3.3 Résultats et discussions

3.3.1 Propriétés structurales des composés $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

La [figure 3.2](#) montre la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé binaire MnTe, dans la structure zinc blende et dans les deux configurations de spin : ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM). Ceci a été fait afin de montrer les effets du type d'ordre magnétique pris en compte dans l'optimisation de la constante du réseau et du module de compression pour MnTe dans la phase

zinc blende. Cette figure montre clairement que le MnTe est plus stable dans la phase magnétique FM que dans l'autre phase AFM. Au contraire, les résultats théoriques antérieurs de Wei et Zunger [76] ont rapporté que la phase AFM du MnTe dans la structure zinc blende est plus stable que sa phase FM. Dans notre cas, les constantes de réseau du MnTe pour la structure zinc blende et dans les états FM et AFM sont, respectivement, 6.315 et 6.278 Å.

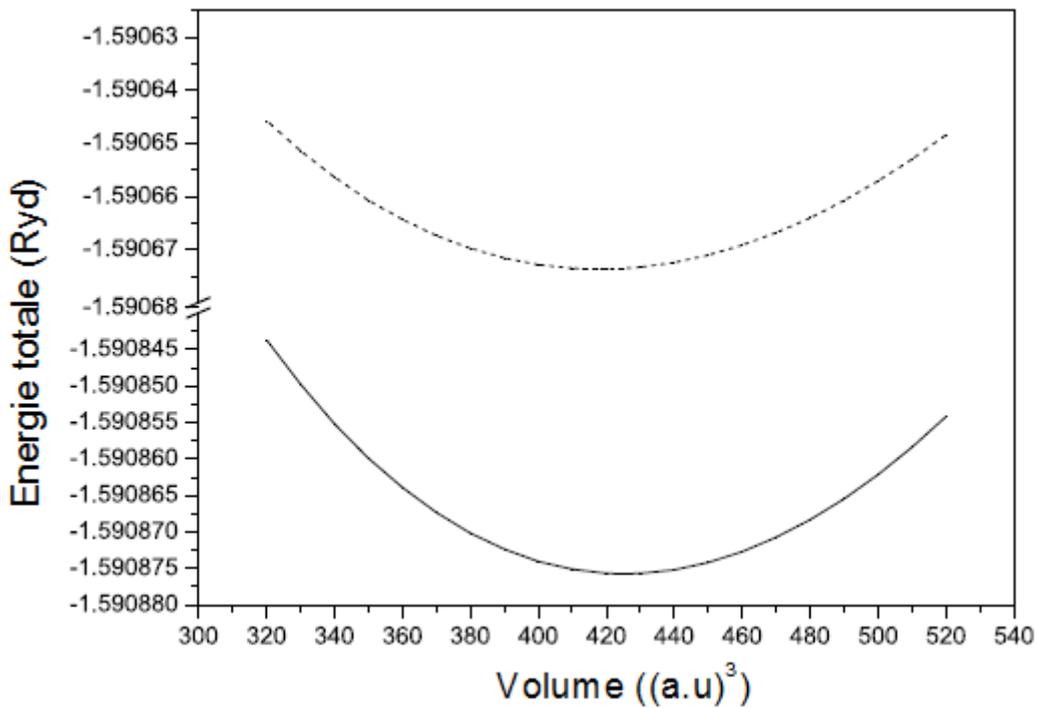


Figure 3.2 — Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans le composé MnTe, pour la structure zinc blende et dans les deux configurations de spin : ferromagnétique (FM) [courbe solide] et antiferromagnétique (AFM) [courbe pointillée].

L'évolution de l'énergie totale en fonction de volume, et pour le composé $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ à différentes compositions x , a été calculée. Les courbes obtenues ont été ajustées à l'équation d'état de Murnaghan, qui permet de déterminer les paramètres structurels d'équilibre tels que le paramètre de réseau et le module de compression de façon similaire au travail rapporté dans la Réf. [77]. Nos résultats en ce qui concerne les paramètres du réseau à l'équilibre, des composés parents HgTe et MnTe du sys-

tème d'alliage d'intérêt sont, respectivement, 6.6980 et 6.4058 Å. Nos constatations semblent être légèrement surestimées par rapport à celles de 6.4603 et 6.337 Å citées dans les Réf. [78, 79] pour les composés HgTe et MnTe, respectivement, en structure zinc blende. Généralement, l'approche DFT-GGA est connue pour sous-estimer légèrement la longueur de liaison entraînant ainsi une surestimation du paramètre de maille [80–82]. La variation du paramètre de réseau en fonction de la concentration en manganèse (Mn) dans le matériau $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ est indiquée sur la [figure 3.3](#).

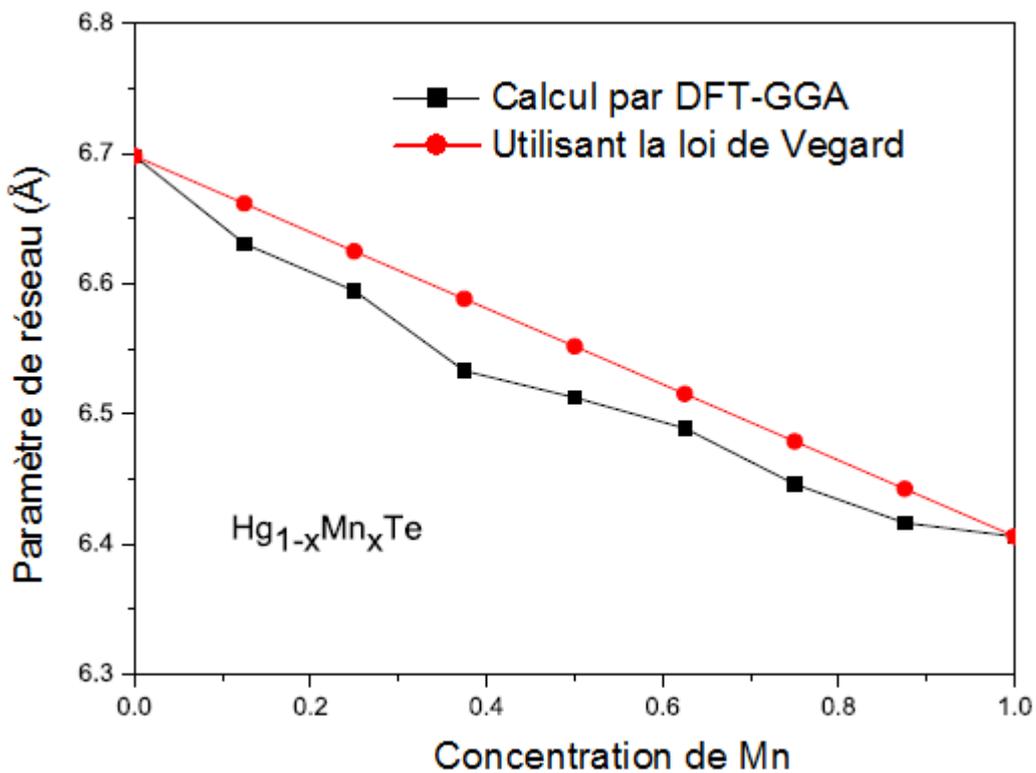


Figure 3.3 — Paramètre de maille en fonction de la concentration de Mn dans l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, et calculé en utilisant la méthode DFT-GGA avec une grille de $5 \times 5 \times 5$, et la loi de Vegard.

Cette variation est issue des calculs DFT-GGA. Aussi indiqué pour des fins de comparaison, la variation du paramètre de maille en fonction de la concentration de Mn, déterminée à partir de la loi de Vegard. Il est important de noter que la substitution de mercure (Hg) par le manganèse (Mn) [$\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$] modifierait le paramètre

de réseau : il diminue d'une manière non-linéaire de 6.6980 Å (HgTe) à 6.4058 Å (MnTe), comme calculé par DFT-GGA avec une grille de $5 \times 5 \times 5$ (voir [Figure 3.3](#)). Cependant, l'utilisation de la loi de Vegard montre une diminution linéaire du paramètre de réseau. Le comportement linéaire du paramètre de réseau par rapport à la composition de l'alliage x en utilisant la loi de Vegard est attendu. En effet, la loi de Vegard est une règle qui suppose que le paramètre du réseau d'une solution solide composée de deux constituants est approximativement égal à une loi de mélanges des paramètres du réseau des deux constituants à la même température. En fait, des écarts par rapport à la loi de Vegard du paramètre de réseau dans les alliages semi-conducteurs ont été rapportés à la fois expérimentalement et théoriquement [83–87]. Ceci est cohérent avec nos résultats, comme le montre clairement la [figure 3.3](#) : la courbe obtenue par la méthode DFT-GGA n'obéit pas à la loi de Vegard (*il y a une déviation de la linéarité*). La déviation du paramètre de réseau de l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ par rapport à la règle de Vegard est plus grand pour une concentration de Mn autour de 0.375. Nos données obtenues à partir du calcul DFT-GGA concernant le paramètre de réseau du matériau d'intérêt avec une grille de $5 \times 5 \times 5$, sont ajustées par la méthode des moindres carrés. L'expression analytique obtenue est la suivante,

$$a_{\text{HgMnTe}}(x) = 6.69 - 0.45x + 0.16x^2 \quad (3.1)$$

où a_{HgMnTe} est exprimé en Angström. Le terme quadratique de l'équation (3.1) représente l'inclinaison du paramètre de réseau. La valeur de ce dernier confirme le comportement non-linéaire du paramètre de réseau en fonction de la teneur en manganèse x (c'est-à-dire, la déviation par rapport à la règle de Vegard). Il est important de noter que le paramètre du réseau calculé en utilisant la méthode DFT-GGA avec une grille de $5 \times 5 \times 5$ et pour une concentration en manganèse de 37.5% s'écarte le plus de la loi de Vegard (voir [Figure 3.3](#)).

Le module de compression en volume (B) d'un matériau mesure sa compressibilité volumique. Dans ce travail, B a été déterminé pour différentes concentrations x de Mn

dans l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Nos résultats montrent que les valeurs de B sont respectivement de 34.97 et 36.97 GPa pour le HgTe et MnTe, consécutivement, en structure zinc blende. Pour le HgTe, notre valeur est sous-estimée par rapport à celle de 42.3 GPa citée par Adachi [78]. Cependant, pour le MnTe, notre résultat est en

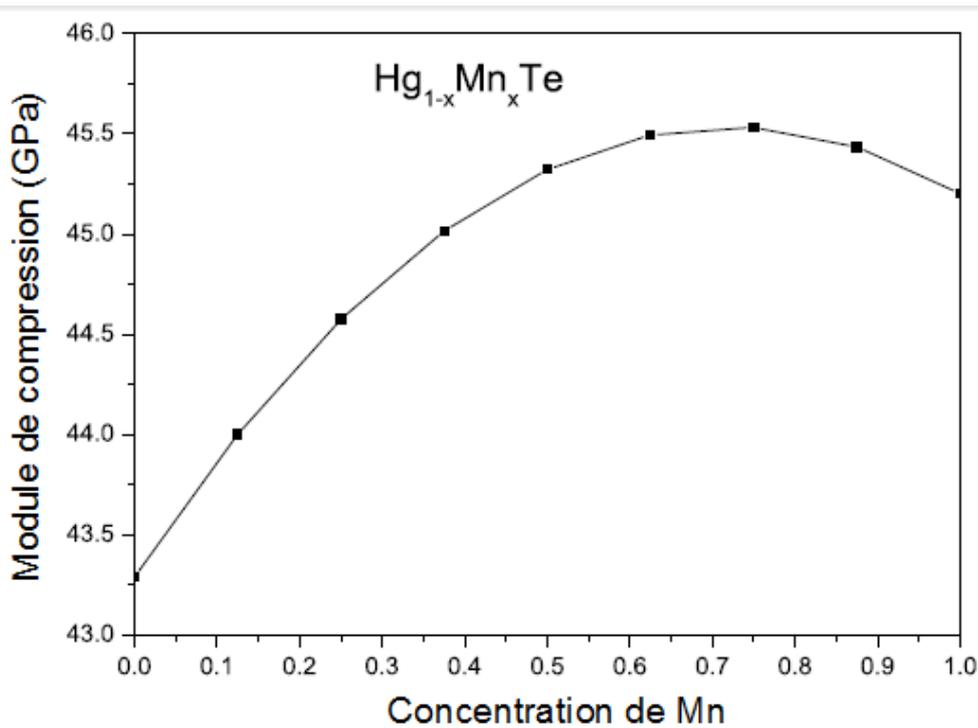


Figure 3.4 — Module de compression (B) en fonction de la concentration de Mn dans l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

très bon accord avec celui obtenu expérimentalement, de valeur 37 GPa et rapporté par Djemia et al. [9], en utilisant la diffusion de Brillouin. En outre, par rapport à l'expérience [9], notre résultat semble être meilleur comparé aux autres prédictions théoriques précédentes, respectivement, de 29 et 50.38 GPa rapportées par Djemia et al. [9] à l'aide de la méthode ab initio dans le cadre de l'approximation GGA, et Khaldi et al. [88] à l'aide d'un calcul issu de la méthode du pseudo-potential implémentée dans le code CASTEP et dans l'approximation de densité locale. La dépendance en composition du module de compression (B), dans l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ et pour la structure zinc blende, est illustrée sur la figure 3.4. On observe que B

augmente avec l'augmentation de la concentration x de Mn, en passant de HgTe à MnTe. Son comportement n'est pas monotone. Ceci suggère qu'en dopant HgTe par un métal de transition (Mn), l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ devient moins (ou plus) compressible, dépendant ainsi de la concentration x . Nos résultats concernant le module de compression (B) sont ajustés par la méthode des moindres carrés, en donnant l'expression suivante avec un pic à $x \sim 0.7$,

$$B_{\text{HgMnTe}}(x) = 34.11 + 8.87x - 4.27x^2 \quad (3.2)$$

Il est important de souligner que la valeur obtenue du terme quadratique, qui représente le paramètre d'inclinaison de B , indique une forte déviation de B en fonction de x , par rapport à la linéarité (*comportement non linéaire de B en fonction de la teneur en Mn*).

3.3.2 Propriétés électroniques des composés $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

3.3.2.1 Structure de bandes

Le diagramme de structure de bande électronique le long des directions hautement symétriques sélectionnées de la zone de Brillouin pour l'alliage ternaire $\text{Hg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ est illustré sur les [figures 3.5](#) et [3.6](#), en utilisant l'approche mBJ-GGA.

La direction de spin est prise comme direction des spins majoritaires \uparrow ([Figure 3.5](#)) et de direction des spins minoritaires \downarrow ([Figure 3.6](#)). La structure de la bande polarisée dépendante du spin du système de matériau en question a été calculée à l'aide du paramètre de réseau d'équilibre. Il est important de noter que l'image globale de ces bandes est qualitativement similaire à celle des semi-conducteurs II-VI dans la structure zinc blende [89–91]. D'un point de vue quantitatif, elles se distinguent principalement par leur énergie fondamentale de bande interdite. On s'attend également à une forte dépendance de la structure de bande électronique de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ sur la composition de l'alliage.

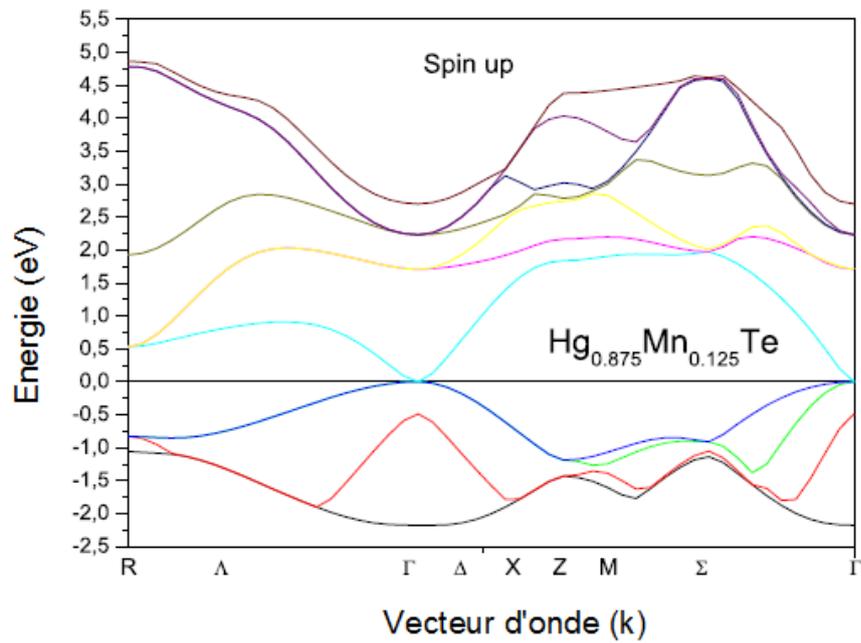


Figure 3.5 — Structure de bande électronique pour l'alliage ternaire $\text{Hg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ et dans la phase zinc blende [cas : spin up].

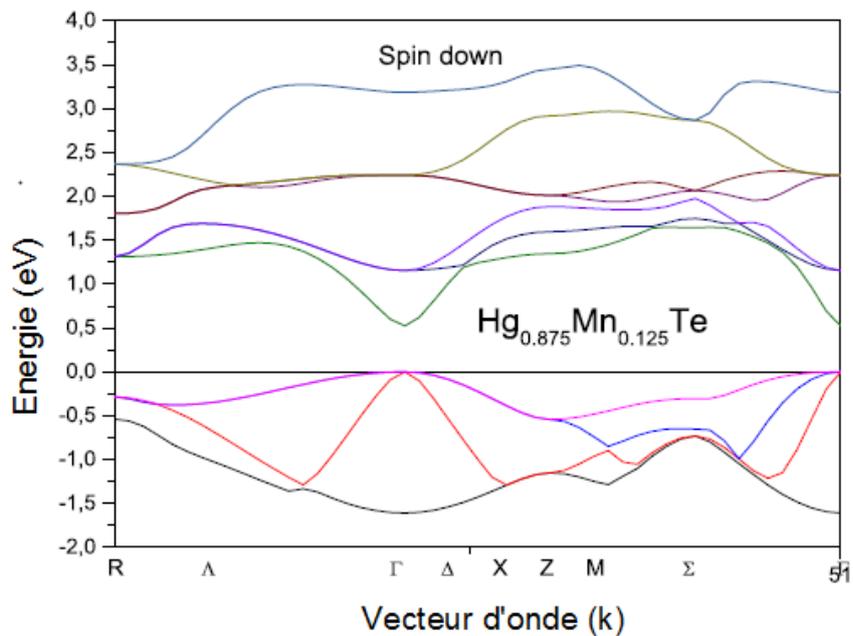


Figure 3.6 — Structure de bande électronique pour l'alliage ternaire $\text{Hg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ et dans la phase zinc blende [cas : spin down].

Ceci est dû à l'interaction d'échange entre les électrons de la bande de conduction et les électrons d du Mn^{+2} . Les énergies du gap calculées pour les spins majoritaires et minoritaires de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ sont indiquées sur le [tableau 3.1](#).

Concentration x de Mn	Energie du gap (ce travail)		Autres travaux
	Spin up	Spin down	
0	0	0	-0.15 ^a
0.125	0	0.52	
0.25	0.18	0.65	
0.375	0.26	0.92	
0.50	0.33	2.01	
0.625	0.66	2.12	
0.750	0.68	2.16	
0.875	0.84	2.26	
1	1.82	2.91	3.193 ^b

Tableau 3.1 — Energie du gap (en eV) des états de spins majoritaires (spin up) et minoritaires (spin down) pour l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, en utilisant l'approche mBJ-GGA (^aRéf. [78], ^bRéf. [92]).

Nos résultats donnent une valeur de 0 eV pour HgTe. Cette valeur diffère légèrement de celle de -0.15 eV citée par Adachi [78]. En ce qui concerne le composé MnTe, nos résultats donnent des valeurs de 1.82 et 2.91 eV pour les spins up et les spins down, respectivement. La valeur obtenue pour les spins down correspond à 9% près à celle de 3.193 eV indiquée dans la Réf. [92]. Pour les autres concentrations de Mn ($0 < x < 1$), nos résultats sont des prédictions qui peuvent servir de référence pour des études futures. Les bandes de valence semblent être moins dispersives que les bandes de conduction. C'est parce qu'elles sont moins délocalisées. Les substitutions de Mn dans HgTe donnent lieu à une levée de dégénérescence de la bande de valence,

indiquant ainsi que le système du matériau en question est semi-conducteur. Une image qualitative similaire a été rapportée dans le cas de l'alliage ternaire $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [93].

3.3.2.2 Densités d'états

Les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) de $\text{Hg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ ont été calculées à l'aide de l'approche mBJ-GGA. Nos résultats sont indiqués sur les figures 3.7, 3.8, et 3.9.

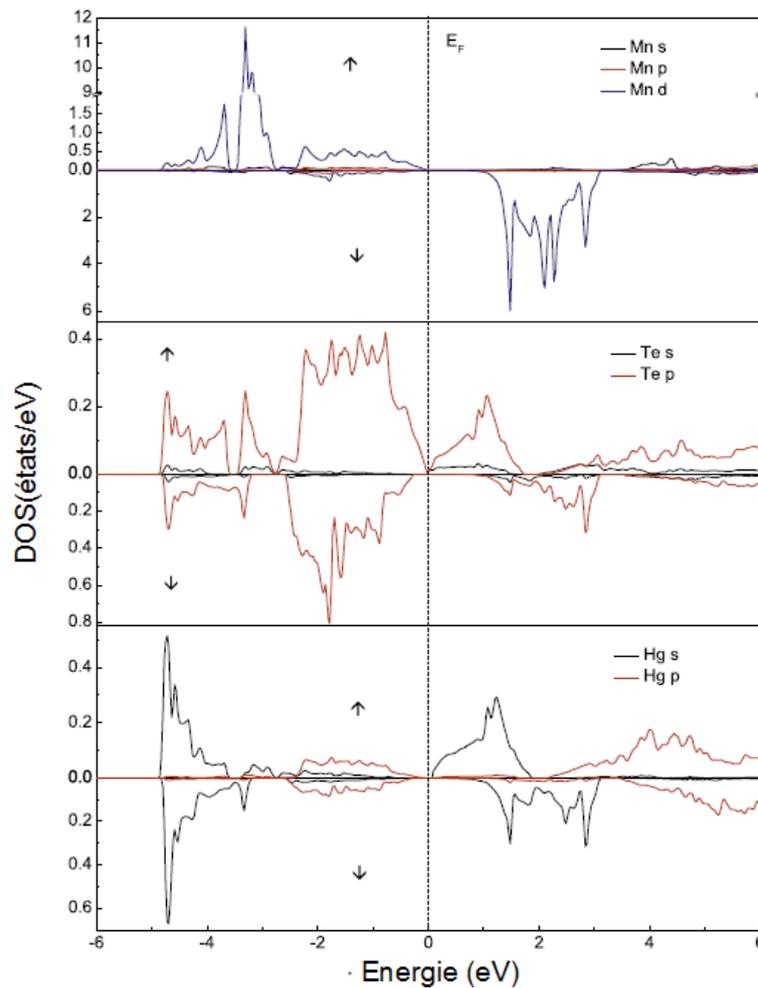


Figure 3.7 — Densités d'états partielles des atomes Mn, Te et Hg, de l'alliage ternaire $\text{Hg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$. Les flèches représentent le spin haut et le spin bas.

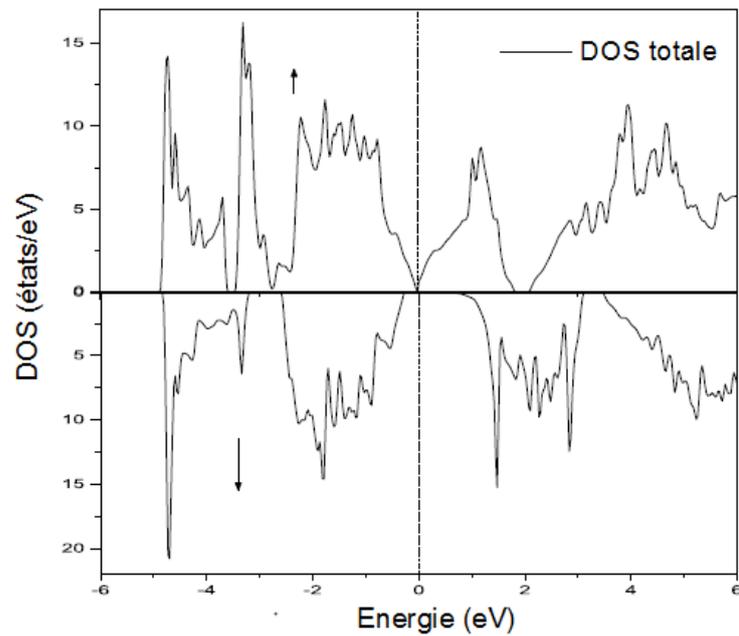


Figure 3.8 — Densité d'états totale de l'alliage ternaire $\text{Hg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$. Les flèches représentent le spin haut et le spin bas.

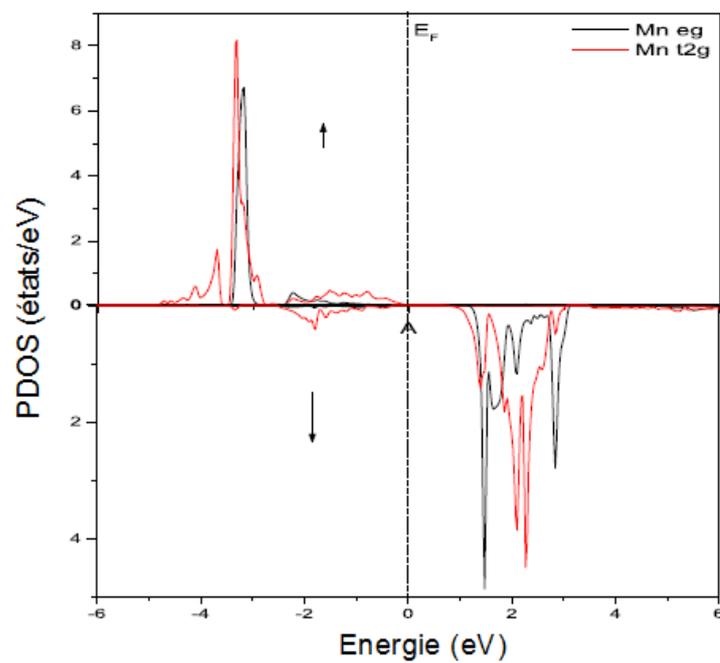


Figure 3.9 — Densités d'états des niveaux e_g et t_{2g} du composé HgMnTe . Les flèches représentent le spin haut et le spin bas.

La direction de spin (\uparrow et \downarrow) est prise comme la direction de spin du Mn. Nous observons que les états de la bande de valence, qui sont situés entre environ -5 eV et l'énergie de Fermi E_F proviennent principalement des états Mn-d et Te-p. Nous constatons également qu'il y a un chevauchement entre les états Mn-d et les états p de Te proches de l'énergie -3 eV, fournissant donc une forte interaction entre ces états (voir [Figures 3.7](#) et [3.8](#)).

Le niveau de Fermi semble passer par le DOS des électrons à spins up, ce qui suggère que l'alliage ternaire $\text{Hg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ présente un caractère semi-conducteur. En outre, il est situé dans la bande de valence suggérant un matériau généré de type p. Ceci est conforme à la nature d'accepteur du Mn. La bande de valence la plus basse dans le matériau d'intérêt est essentiellement formée d'orbitales Hg s avec un caractère Te s minimum. En revanche, la bande de valence supérieure dans ce matériau possède une caractéristique Mn d et Te p. Ces caractéristiques diffèrent entre les spins up et les spins down. Les bandes Mn-3d sont occupées dans le cas des spins up, alors que dans le cas des spins down elles sont inoccupées. La contribution de l'état Mn 3d proche du niveau de Fermi dans la bande de valence peut provenir de l'hybridation avec les états Te 5p. L'environnement tétraédrique scinde l'état d des atomes Mn en deux états, un doublet e_g et un triplet t_{2g} et transforme l'état p de l'anion (atome Te) en une représentation t_{2g} . Les interactions entre les états anioniques et cationiques de même symétrie t_{2g} produisent un état liant t_b et un état anti-liant t_a connu comme le couplage p-d. Les états e_g ne forment pas de liaisons et restent non perturbés dans le solide, et demeurent plutôt comme des états non-liants ; ils sont localisés dans l'espace et l'énergie ([Figure 3.9](#)).

L'étude des tendances chimiques des matériaux semi-conducteurs est une partie extrêmement utile de la recherche en physique de la matière condensée et en science des matériaux [94–97]. Pour cela et afin de confirmer nos résultats concernant les densités d'état (DOS) [[Figure 3.9](#)], nous avons tracé les densités de charge de valence des spins minoritaires du composé HgMnTe pour $x=0.125$ et à différentes énergies,

à savoir -3.15 eV, -2.87 eV, et l'énergie de Fermi. Nos résultats sont présentés sur la [figure 3.10](#).

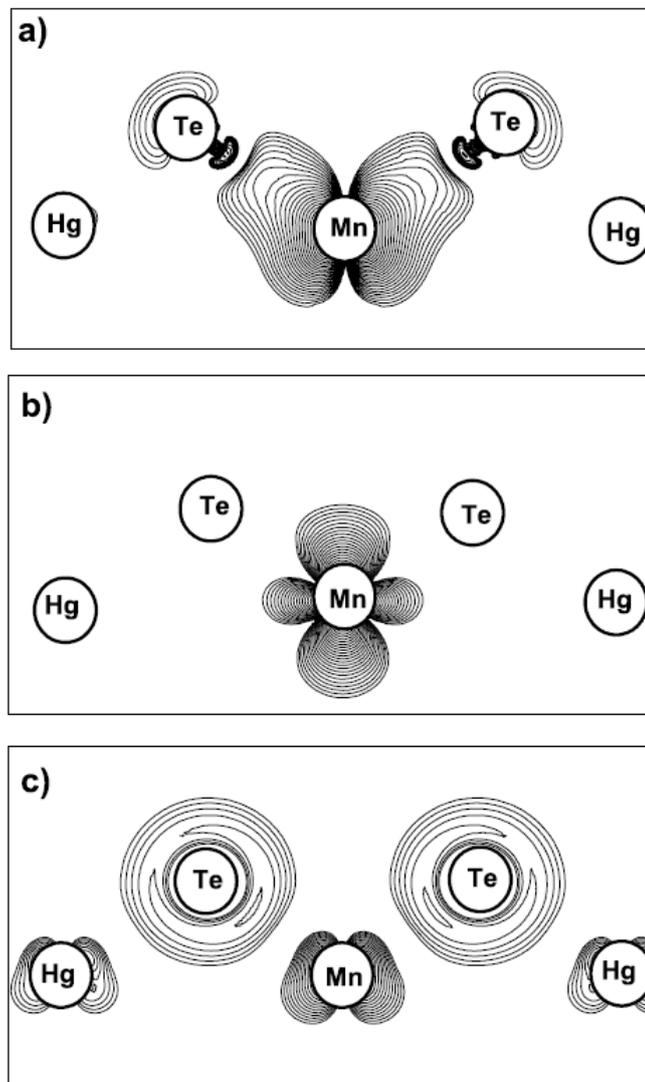


Figure 3.10 — Densité de charge de valence des spins minoritaires du composé HgMnTe pour $x=0.125$: (a) à l'énergie -3.15eV, (b) à l'énergie -2.87 eV, et (c) à l'énergie au niveau de Fermi.

La liaison du Mn dans l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ semble être essentiellement due au couplage des états métalliques d avec les états Te p, avec une évidence limitée d'hybridation d-p [10]. Le bas de la bande de valence des spins minoritaires autour de -3.15 eV est formé par les états liants t_{2g} -p, ce qui reflète une liaison p-d des

atomes Mn-Te [les lobes des densités pointent vers les proches voisins, voir [figure 3.10\(a\)](#)]. Les bandes suivantes sont formées par les états e_g qui sont positionnées à -2.87 eV ; c'est une bande étroite comparée à la bande t_{2g} , qui reflète la nature non liante des états e_g [la densité de charge est fortement localisée sur les atomes Mn, tandis que l'amplitude sur l'atome Te disparaît, voir [figure 3.10\(b\)](#)]. Les bandes de spins minoritaires proche de l'énergie de Fermi E_F présentent la nature anti-liante [les lobes des densités pointent entre les atomes proches voisins, voir [figure 3.10\(c\)](#)] des liaisons $p-t_{2g}$ des atomes Mn-Te.

3.3.3 Propriétés magnétiques des composés $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Nous avons également calculé les moments magnétiques total et local dans les sphères Muffin-Tin et dans les sites interstitiels pour l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ en structure zinc blende ($0 < x < 1$). Nos résultats sont présentés sur le [tableau 3.2](#).

Composé	x%	m^{tot}	m^{dopant}	m^{Te}	m^{Hg}	$m^{\text{interstitiel}}$
$\text{Hg}_7\text{Mn}_1\text{Te}_8$	12.5	5	4.31	0.019	0.013	0.49
$\text{Hg}_6\text{Mn}_2\text{Te}_8$	25	10	4.32	0.031	0.026	0.99
$\text{Hg}_5\text{Mn}_3\text{Te}_8$	37.5	15	4.33	0.044	0.037	1.44
$\text{Hg}_4\text{Mn}_4\text{Te}_8$	50	20	4.37	0.052	0.046	1.89
$\text{Hg}_3\text{Mn}_5\text{Te}_8$	62.5	25	4.40	0.058	0.054	2.29
$\text{Hg}_2\text{Mn}_6\text{Te}_8$	70	30	4.42	0.064	0.059	2.69
$\text{Hg}_1\text{Mn}_7\text{Te}_8$	87.5	35	4.44	0.071	0.061	3.16

Tableau 3.2 — Moments magnétiques (en μ_B) total et local correspondant au dopant Mn, aux atomes Te et Hg, et le moment magnétique interstitiel, pour l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ en structure zinc blende ($0 < x < 1$).

En outre, la variation des moments magnétiques total et du dopant Mn en fonction de la concentration de l'alliage x ($0 \leq x \leq 1$) est tracée sur la [figure 3.11](#).

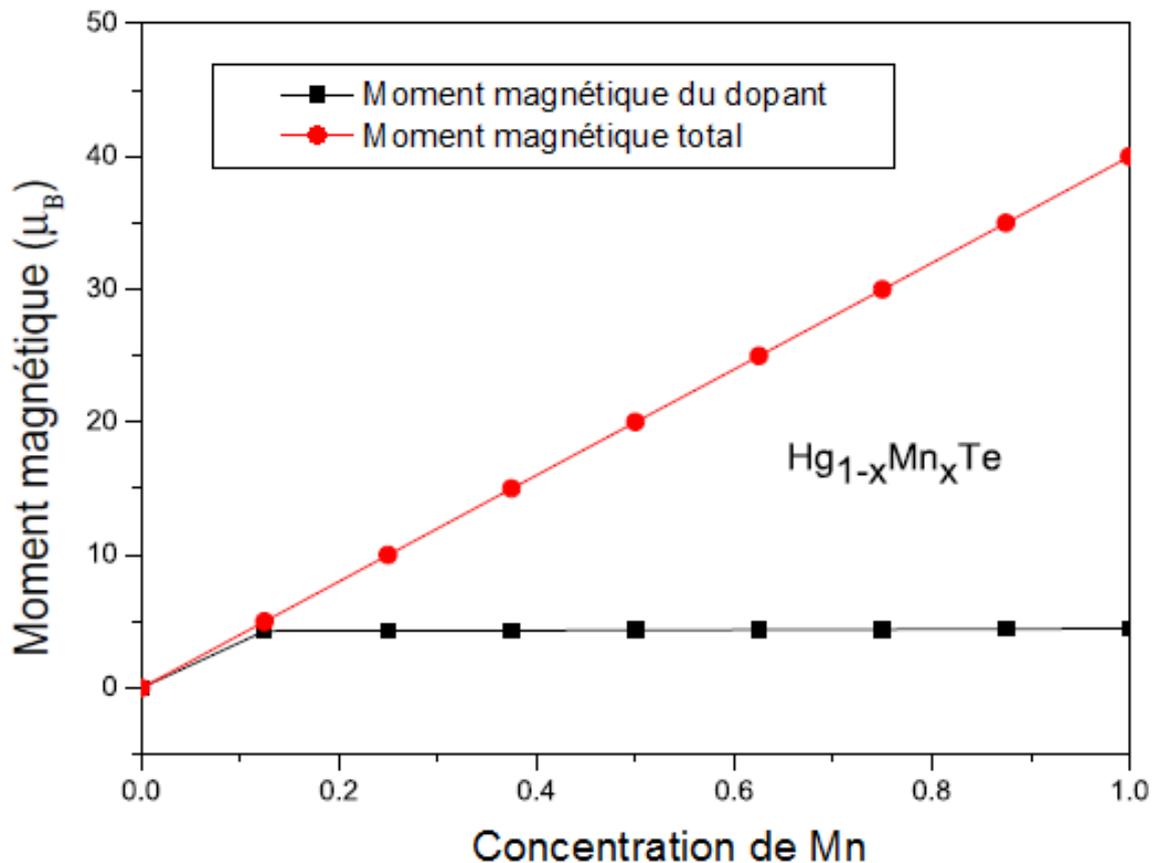


Figure 3.11 — Moments magnétiques total et du dopant en fonction de la concentration en manganèse (Mn) dans l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

Nos résultats ont montré qu'à l'extrême cas du composé binaire MnTe en structure zinc blende ($\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $x=1$), le moment magnétique du dopant Mn est de $4.47 \mu_B$, alors que le moment magnétique total est de $40 \mu_B$. On note que les moments magnétiques total et du dopant Mn augmentent de façon monotone avec l'augmentation de la teneur x en Mn dans l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Néanmoins, le moment magnétique du dopant Mn varie très lentement en passant de $x=0$ (HgTe) à $x=1$ (MnTe). Il convient de noter que la contribution la plus importante au moment magnétique total provient du dopant Mn. Le moment magnétique total inclut également la contribution de la région interstitielle. Cela provient d'une contribution moins importante des sites Hg et Te.

Il est intéressant de noter que le moment magnétique local de l'atome de Mn varie très lentement avec le rayon Muffin-Tin de l'atome de Mn, en gardant à l'esprit que nous ne pouvons pas varier ce rayon dans une large gamme. En effet, la réduction du rayon Muffin-Tin de l'atome de Mn entraîne une perte de charges (*fuite*) qui affecte la précision des calculs. D'autre part, l'augmentation de ce rayon affecte largement la convergence des calculs et la réduction du temps de calcul.

Conclusion générale et perspectives

Le savant n'est pas l'homme qui fournit les vraies réponses,
c'est celui qui pose les vraies questions.

– Citation : Claude Levi Strauss –

DANS ce travail, nous avons présenté une étude théorique du semi-conducteur magnétique dilué : HgTe dopé par le métal de transition Mn. Cette étude est motivée par le fait que l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ est connu pour être un matériau promoteur pour les détecteurs infrarouges. Malgré l'importance de cet alliage, peu de données ont été rapportées dans la littérature scientifique en ce qui concerne ses propriétés fondamentales. Pour cela, ces propriétés (structurales, électroniques, et magnétiques) sont exploitées dans cette thèse, ainsi que leurs dépendances en composition. Les calculs sont basés sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k.

Bilan

En résumé, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé HgTe dopé par le métal de transition Mn, ont été étudiées à l'aide de la méthode FP-LAPW basée sur la DFT dans l'approche GGA. En outre, le potentiel d'échange mBJ-GGA a été utilisé pour une meilleure précision du gap d'énergie. La structure cristalline hypothétique du zinc blende a été considérée pour l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Les résultats issus de cette thèse doctorale indiquent clairement les points suivants :

- Dans l'ensemble, nous avons trouvé un bon accord entre nos résultats et ceux disponibles dans la littérature scientifique. Autre cas, nos résultats sont des prédictions qui peuvent servir de référence pour des études futures.
- ⊗ Nos constatations ont montré que le paramètre de maille de l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ n'obéit pas à la loi de Vegard (*une forte déviation de la loi de Vegard a été observée*).
- ⊗ On a constaté que l'incorporation d'atomes de Mn dans le HgTe affecte le module de compression en volume (B), de telle sorte que l'alliage $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ devient moins compressible.
- ⊙ Les analyses de la structure de bande électronique et de la densité d'états ont montré que le système matériel d'intérêt est de **nature semi-conductrice**.
- La nature des liaisons dans l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ a été discutée et examinée en termes des densités de charge de valence.
 - ↪ La liaison du Mn dans l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ semble être essentiellement due au couplage des états métalliques d avec les états Te p.
 - ↪ Le bas de la bande de valence des spins minoritaires autour de -3.15 eV est formé par les états liants t_{2g} -p, ce qui reflète une liaison p-d des atomes Mn-Te.
 - Les bandes suivantes sont formées par les états e_g qui sont positionnés à -

2.87 eV ; c'est une bande étroite comparée à la bande t_{2g} , qui reflète la nature non liante des états e_g .

→ Les bandes de spins minoritaires proche de l'énergie de Fermi E_F présentent la nature anti-liante des liaisons p- t_{2g} des atomes Mn-Te.

⊖ Le moment magnétique total est devenu très important lors de l'augmentation de la concentrations x de Mn dans l'alliage ternaire $Hg_{1-x}Mn_xTe$.

■ La contribution la plus importante au moment magnétique total provient du dopant Mn.

⊕ Le moment magnétique total inclut également la contribution de la région interstitielle. Cela provient d'une contribution moins importante des sites Hg et Te.

⊞ La réduction du rayon Muffin-Tin de l'atome de Mn entraîne une perte de charges (fuite) qui affecte la précision des calculs. D'autre part, l'augmentation de ce rayon affecte largement la convergence des calculs et la réduction du temps de calcul.

Enfin, les présents résultats peuvent être utiles pour les applications des photodiodes et des détecteurs infrarouges, à la base des semi-conducteurs dilués (DMS).

Perspectives et recommandations

Les résultats de notre travail montrent que certains des sujets traités mériteraient d'être approfondis. Dans cette section, nous indiquerons quelques recommandations pour la suite des travaux :

Ⓜ L'étude des propriétés optiques de l'alliage ternaire $Hg_{1-x}Mn_xTe$, afin de déterminer la constante diélectrique statique et la fonction diélectrique qui nous renseigne sur les différentes transitions optiques. D'autres grandeurs seront également calculées à savoir l'indice de réfraction et la réflectivité.

⊍ L'étude des propriétés fondamentales de l'alliage quaternaire HgCdMnTe. Cette étude est motivée par le fait que la présence d'un troisième cation, cadmium, dans cet alliage permet d'utiliser la composition pour accorder non seulement la bande interdite mais aussi d'autres niveaux d'énergie, en particulier la bande de clivage spin-orbite Γ_7 .

ANNEXE

A

Etude du premier
principe des propriétés
fondamentales de
l'alliage ternaire
 $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Cette thèse a fait l'objet d'une publication internationale dans le journal Solid State Communications, Volume 295, Juin 2019, Pages 26–31.

Dans cet article, des calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), pour une gamme large de concentrations de l'alliage ternaire cubique $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. La GGA a été utilisée pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation. Pour une meilleure précision des énergies du gap de bandes, nous avons également employé le potentiel d'échange mBJ-GGA.



Submit On-line: www.elsevier.com/locate/ssc



Contents lists available at ScienceDirect

Solid State Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ssc

Communication

First-principles investigation of electronic structure and derived structural and magnetic properties of HgTe alloyed with Mn transition metal

Y. Harrache^a, N. Bouarissa^{b,*}^a Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Ahmed Draïa d'Adrar, 01000 Adrar, Algeria^b Laboratory of Materials Physics and Its Applications, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria

ARTICLE INFO

Communicated by J. R. Chelikowsky

Keywords:

Electronic structure
Structural properties
Magnetic properties
 $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$
ab initio

ABSTRACT

Full potential linearized augmented plane wave calculations for the entire range of alloy concentrations of cubic $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ are reported. The electronic exchange-correlation potential has been treated using the generalized gradient approximation (GGA). For high accuracy of band-gap energies, we used also the modified Becke-Johnson exchange potential with the GGA. Our results are generally in reasonably good accord with data available from the literature. It is found that the lattice parameter of the material system of interest violates Vegard's law. By alloying HgTe with various concentrations of Mn transition metal, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ becomes less compressible and the total magnetic moment becomes more important. The analyses of the electronic structure and density of states showed that the alloy system in question exhibits a semiconducting character. The chemical trends of the material under investigation are examined and discussed from an aspect of electronic charge densities. The information obtained in the present study could become good guidance for use of this alloy system in various device applications, e.g., in photoconductive detector applications.

1. Introduction

Mercury telluride with the chemical formula HgTe is a material that belongs to the II-VI family of semiconductor materials. It can be obtained in nature as the mineral form coloradoite. Due to mercury vacancies, it is a p-type. On the other hand, manganese (II) telluride with the chemical formula MnTe is an inorganic compound which can be obtained from the fusion of Mn and Te in a vacuum. It exhibits new electronic and magnetic properties compared to MnO, MnS and MnSe compounds [1–3]. When HgTe is alloyed with Mn transition metal, they form a continuous series of ternary alloys denoted by $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, where x is the mole fraction of MnTe in the ternary alloy under consideration.

HgTe and MnTe can be grown with different structures among which the zinc blende structure which appears generally at low temperatures [4,5]. In this phase MnTe is a magnetic semiconductor that can be used in spintronic experiments [6]. In the present contribution the $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ alloy system is considered within the hypothetical zinc blende structure. The material system of interest has a potential technological applications in photodiodes and infrared detectors [7,8]. The first infrared photodiodes obtained with HgMnTe have been described and fabricated [8].

In spite of the importance of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ternary alloys only limited

data have been reported for their fundamental properties. In the present paper, the structural, electronic and magnetic properties of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ternary alloys are studied and their composition dependence are reported. The calculations are mainly based on the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within the framework of the density functional theory (DFT). The exchange-correlation potential is treated using the generalized gradient approximation (GGA). Moreover, the energy band gaps are calculated using the modified Becke-Johnson (mBJ) exchange potential with GGA approach so as to obtain highly accurate results.

2. Computational details

The computation is performed with ab initio calculations within the WIEN2k code [9], in the framework of the DFT [10] using the FP-LAPW method. The exchange-correlation potential is treated using the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)-GGA [11]. Moreover, the electronic properties have been computed using the mBJ exchange potential with GGA approach [12]. In the present work, the ternary alloys $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ have been studied for various compositions which correspond to cubic super cells composed of 16 atoms in such a way that we substitute at each time an Hg atom by an Mn atom in the cubic unit cell HgTe. A plane wave cutoff of $R_{\text{MT}}k_{\text{max}} = 8$ (where R_{MT} is the smallest muffin-tin

* Corresponding author.

E-mail address: n.bouarissa@yahoo.fr (N. Bouarissa).<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2019.04.002>

Received 23 December 2018; Received in revised form 9 March 2019; Accepted 4 April 2019

Available online 06 April 2019

0038-1098/© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Y. Harrache and N. Bouarissa

Solid State Communications 295 (2019) 26–31

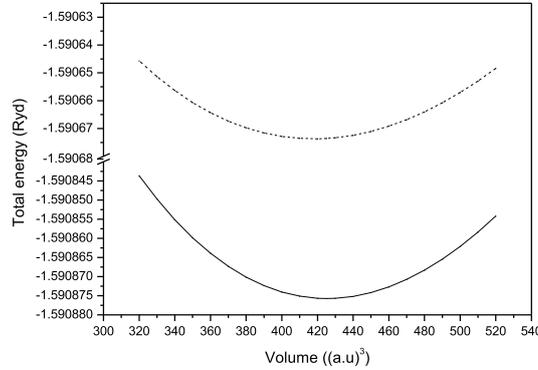


Fig. 1. Total energy versus volume for zinc blende MnTe in the ferromagnetic (FM) (solid curve) and antiferromagnetic (AFM) (dotted curve) spin arrangements.

radius in the unit cell and k_{\max} is the cut-off of the plane waves) has been used. The maximum value of the partial waves inside the atomic sphere is $l = 10$. The R_{MT} values are taken to be 2.5 a.u. for all atoms of interest. The k integration over the Brillouin zone is performed using the Monkhorst and Pack scheme [13,14], where a grid of $5 \times 5 \times 5$ is chosen. The alloyed structures are completely optimized with respect to structural parameters and to atomic positions relaxation. The interaction process is repeated until the calculated total energy of the crystal converges to less than 10^{-4} Ry and the force converges to less than 2 mRy/a.u.

3. Results and discussion

Fig. 1 displays the variation in the total energy as a function of the volume for zinc blende MnTe in the ferromagnetic (FM) and antiferromagnetic (AFM) spin arrangements. This has been made in order to show the effects of the type of magnetic ordering considered in the optimization of the lattice constant and bulk modulus of zinc blende MnTe. From Fig. 1, one can note clearly that the FM zinc blende MnTe is more stable than AFM zinc blende MnTe. On the contrary, earlier theoretical results of Wei and Zunger [15] reported that AFM phase of zinc blende MnTe is more stable than its FM phase. In our case, the lattice constants of zinc blende MnTe in the FM and AFM states are 6.315 and 6.278 Å, respectively.

The evolution of the total energy versus the volume for $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ at various compositions x has been computed. The obtained curves have been fitted to the Murnaghan's equation of state which allows the determination of the equilibrium structural parameters such as the lattice parameter and the bulk modulus similarly to the work reported in Ref. [16]. Our results as regards the equilibrium lattice parameters of HgTe and MnTe parent compounds of the alloy system of interest are 6.6980 and 6.4058 Å, respectively. Our findings seem to be slightly overestimated with respect to those of 6.4603 and 6.337 Å quoted in Refs. [17,18] for zinc blende structured HgTe and MnTe, respectively. Generally, the DFT-GGA approach is known to underestimate slightly the bonding length resulting thus in an overestimation of the lattice parameter [19–21]. The variation of the lattice parameter as a function of Mn concentration in $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ material is displayed in Fig. 2 and referred to as DFT-GGA calculation. Also shown for comparison is the variation of the lattice parameter versus Mn concentration as determined from Vegard's law. Note that the substitution of Hg with Mn ($\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$) would change the lattice parameter which decreases nonlinearly from 6.6980 Å (HgTe) to 6.4058 Å (MnTe) as calculated by DFT-GGA with a grid of $5 \times 5 \times 5$ (Fig. 2). However, the use of Vegard's law shows a linear decrease of the lattice parameter. The linear

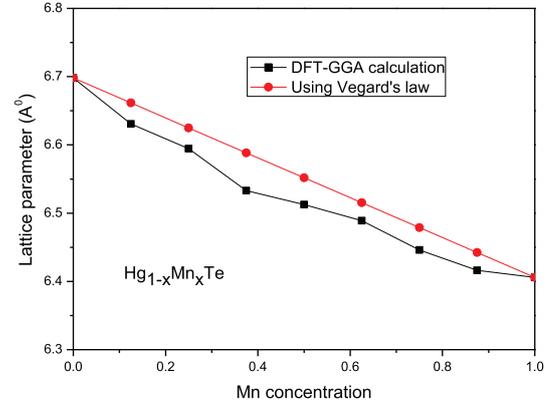


Fig. 2. Lattice parameter versus Mn concentration in $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ calculated using the DFT-GGA with a grid of $5 \times 5 \times 5$ and Vegard's law.

behaviour of the lattice parameter versus alloy composition x when using Vegard's law is expected. This is because Vegard's law is a rule that assumes that the lattice parameter of a solid solution of two constituents is approximately equal to a law of mixtures of the two constituents' lattice parameters at the same temperature. As a matter of fact, deviations from Vegard's law of the lattice parameter in semiconductor alloys were reported both experimentally and theoretically [22–26]. This is consistent with our results where as clearly seen in Fig. 2, the DFT-GGA obtained curve does not obey to Vegard's law (there is a deviation from linearity). The deviation of the lattice parameter of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ from the Vegard's rule is larger for Mn concentration around 0.375. Our data obtained from DFT-GGA calculation regarding the lattice parameter of the material system of interest with a grid of $5 \times 5 \times 5$ are fit by a least-squares procedure. The obtained analytical expression is as follows,

$$a_{\text{HgMnTe}}(x) = 6.69 - 0.45x + 0.16x^2 \quad (1)$$

where a_{HgMnTe} is expressed in angstroms. The quadratic term in Eq. (1) stands for the bowing of the lattice parameter. The value of the latter confirms the non-linearity behaviour of the lattice parameter versus the Mn content x (i.e. deviation from Vegard's rule). It should be noted that the lattice parameter calculated using DFT-GGA with a grid of $5 \times 5 \times 5$ at Mn concentration of 37.5% deviates from Vegard's law most (Fig. 2).

The bulk modulus (B) of a material measures its volume compressibility. In this work, B has been determined for different Mn concentrations x in $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Our results show that the values of B are 34.97 and 36.97 GPa for zinc blende HgTe and MnTe, respectively. For HgTe, our value is underestimated with respect to that of 42.3 GPa quoted by Adachi [17]. However, for MnTe our result is in very good agreement with the experimental one of 37 GPa reported by Djemia et al. [6] using the Brillouin light scattering. Moreover, as compared to experiment [6] our result seems to be better than the previous theoretical findings of 29 and 50.38 GPa reported by Djemia et al. [6] using *ab initio* calculations within the GGA and Khaldi et al. [27] using a pseudopotential plane-wave method as implemented in the CASTEP code within the local density approximation, respectively. The composition dependence of B for zinc blende $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ is illustrated in Fig. 3. We observe that B increases with increasing the Mn concentration x on going from HgTe to MnTe. Its behaviour is non-monotonic. This suggests that by alloying HgTe with Mn transition metal, the $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ material system becomes less (or more) compressible depending on the concentration x . Our B results are fit by a least-squares procedure giving the following expressions with exhibiting a peak at $x \sim 0.7$

Y. Harrache and N. Bourarissa

Solid State Communications 295 (2019) 26–31

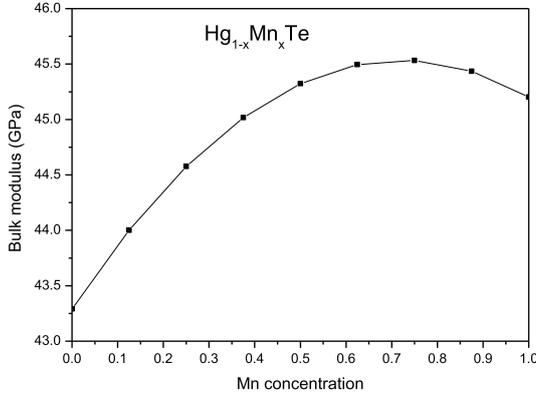
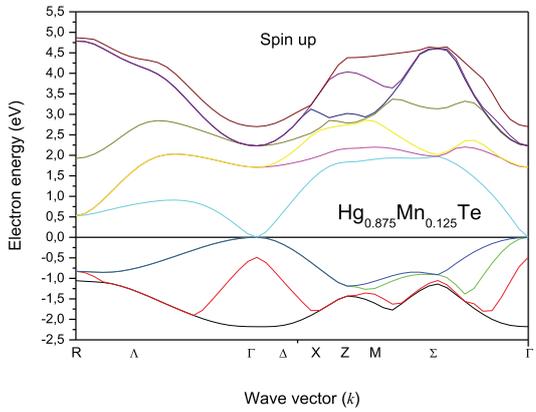
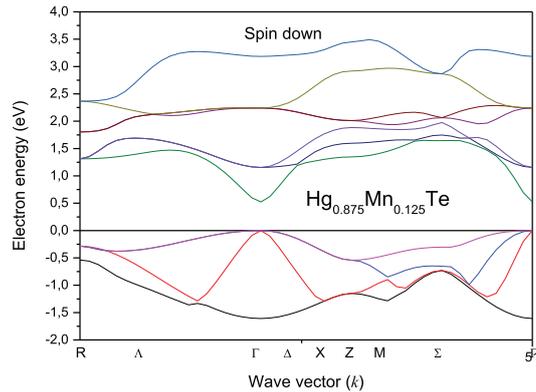


Fig. 3. Bulk modulus versus Mn concentration in $Hg_{1-x}Mn_xTe$.



(a)



(b)

Fig. 4. Electronic band structure for zinc blende (a) $Hg_{0.875}Mn_{0.125}Te$ (spin up) (b) $Hg_{0.875}Mn_{0.125}Te$ (spin down).

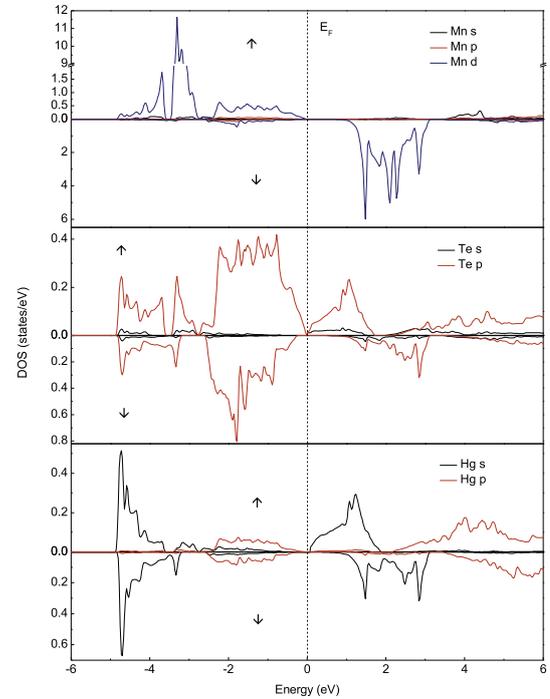
Table 1

Energy band-gap (in eV) for the majority and minority spins of zinc blende $Hg_{1-x}Mn_xTe$ using mBJ-GGA approach.

Mn concentration x	Band-gap energy (This work)		Others
	Spin up	Spin down	
0	0	0	-0.15 ^a
0.125	0	0.52	
0.25	0.18	0.65	
0.375	0.26	0.92	
0.50	0.33	2.01	
0.625	0.66	2.12	
0.750	0.68	2.16	
0.875	0.84	2.26	
1	1.82	2.91	3.193 ^b

^a Ref. [17].

^b Ref. [31].



(a)

Fig. 5. (a) Partial density of states of Mn, Te and Hg atoms of $Hg_{0.875}Mn_{0.125}Te$ (b) total density of states of $Hg_{0.875}Mn_{0.125}Te$ (c) Density of states of levels e_g and t_{2g} of $HgMnTe$ compound. In all Figs. (a), (b) and (c) the arrows indicate the spin up and spin down.

$$B_{HgMnTe}(x) = 34.11 + 8.87x - 4.27x^2 \quad (2)$$

Note that our obtained value of the quadratic term, which stands for the bowing parameter of B, indicates a strong deviation of B versus x from the linearity (non-linear behaviour of B versus Mn content).

The electronic band structure diagram along selected high-symmetry directions of the Brillouin zone of $Hg_{0.875}Mn_{0.125}Te$ is illustrated in Fig. 4 using the mBJ-GGA approach. The Mn spin direction is taken as the majority spin \uparrow direction (Fig. 4a) and minority spin \downarrow direction (Fig. 4b). The spin-dependent polarized band structure of the material

Y. Harrache and N. Bourarissa

Solid State Communications 295 (2019) 26–31

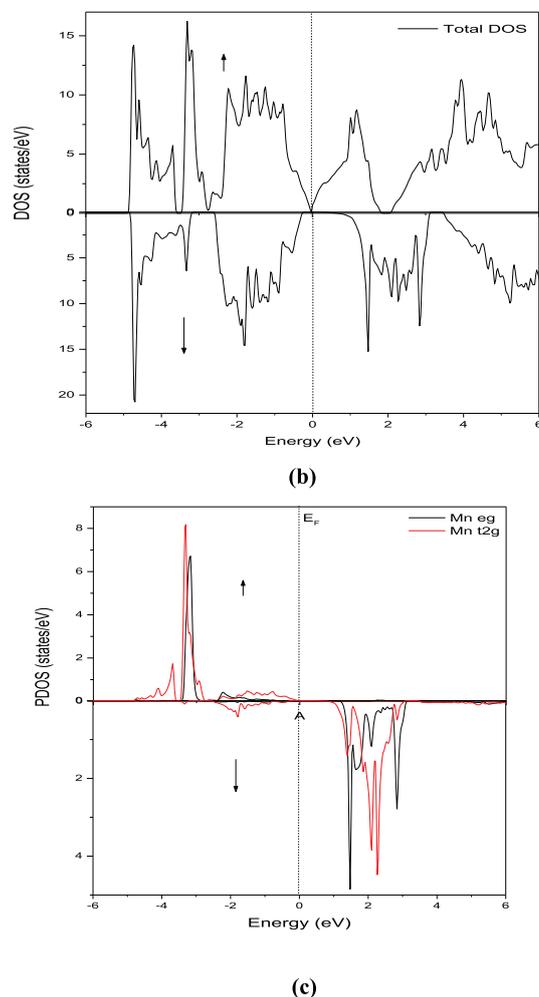


Fig. 5. (continued)

system of interest has been computed using the equilibrium lattice parameter. Note that the overall picture of these bands is qualitatively similar to those of II-VI semiconductors in the zinc blende structure [28–30]. From the quantitative point of view, they mainly differ in their fundamental band-gap energy. One also expects a strong dependence of the electronic band structure of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ on the alloy composition. This is due to the exchange interaction between the conduction band electrons and Mn^{2+} d electrons. The calculated energy band gaps for the majority and minority spins of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ is given in Table 1. Our results yield a value of 0 eV for HgTe. This value differs slightly from that of -0.15 eV quoted by Adachi [17]. As far as the MnTe compound is concerned, our findings give values of 1.82 and 2.91 eV for spin up and spin down, respectively. The spin down value agrees to within 9% with that of 3.193 eV reported in Ref. [31]. For other Mn concentrations ($0 < x < 1$), our results are predictions that may serve as a reference for future studies. The valence bands appear to be less dispersive than the conduction ones. This is because they are less delocalized. The Mn substitutions in HgTe is resulted in a spin-split valence band indicating thus that the material system of interest is semiconducting in character.

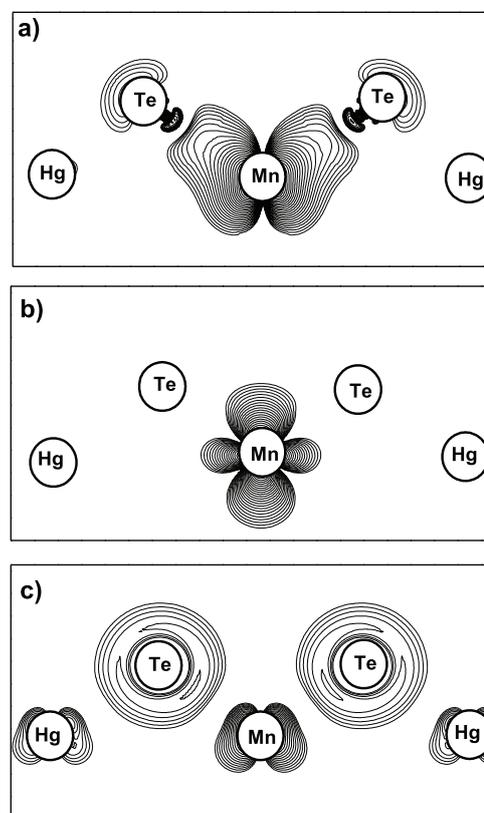

 Fig. 6. Electronic valence charge density of spin minority of HgMnTe compound for $x = 0.125$, (a) at energy of -3.15 eV (b) at energy of -2.87 eV and (c) at Fermi level energy.

Table 2

 Total and local magnetic moments (in μB) for zinc blende $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 < x < 1$).

Material	x %	Total magnetic moment	Doping magnetic moment	Te magnetic moment	Hg magnetic moment	Interstitial magnetic moment
Hg_7MnTe_8	12.5	5	4.31	0.019	0.013	0.49
$\text{Hg}_6\text{Mn}_2\text{Te}_8$	25	10	4.32	0.031	0.026	0.99
$\text{Hg}_5\text{Mn}_3\text{Te}_8$	37.5	15	4.33	0.044	0.037	1.44
$\text{Hg}_4\text{Mn}_4\text{Te}_8$	50	20	4.37	0.052	0.046	1.89
$\text{Hg}_3\text{Mn}_5\text{Te}_8$	62.5	25	4.40	0.058	0.054	2.29
$\text{Hg}_2\text{Mn}_6\text{Te}_8$	75	30	4.42	0.064	0.059	2.69
$\text{Hg}_1\text{Mn}_7\text{Te}_8$	87.5	35	4.44	0.071	0.061	3.16

Similar qualitative picture has been reported for $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [32].

The partial and total density of states (DOS) of $\text{Hg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ have been computed using the mBJ-GGA approach. Our results are shown in Fig. 5. The spin direction (\uparrow and \downarrow) is taken as the Mn spin direction. We observe that the valence band states which are located between around -5 eV and Fermi energy are mainly originated from Mn-d and Te-p states. We also note that there is an overlap between the Mn-d states and the p states of Te near the energy of -3 eV providing thus a strong interaction between these states (Fig. 5a and b). The Fermi level seems to pass through the DOS of only spin up suggesting that $\text{Hg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ exhibits a semiconducting character. Moreover, it is

Y. Harrache and N. Bouarissa

Solid State Communications 295 (2019) 26–31

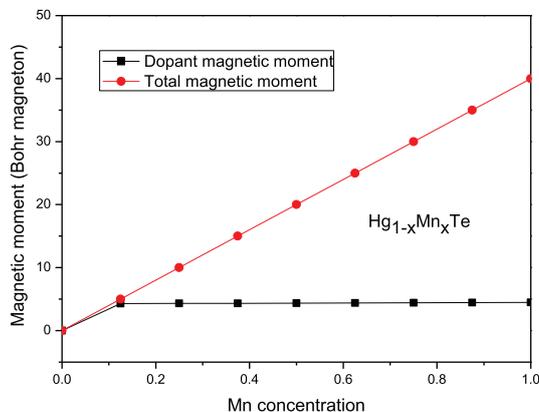


Fig. 7. Total and doping magnetic moments versus Mn concentration in $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

situated in the valence band suggesting a generate p-type material. This is consistent with the Mn acceptor nature. The lowest valence band in the material of interest is essentially formed from Hg s orbitals with a minimum Te s character, whereas the upper valence band in this material has a Mn d and a Te p characteristic. These characteristics differ between spin up and spin down. The Mn-3d bands are occupied in the case of spin up, whereas in the case of spin down they are unoccupied. The contribution of Mn 3d state near Fermi level in the valence band can arise from hybridization with Te 5p states. The tetrahedral environment splits the d state of the Mn atoms into two states, doublet e_g and a triplet t_{2g} and transforms the p state of the anion (Te atom) in a representation t_{2g} . The interactions between the anions and cations of the same symmetry t_{2g} provide a binding state t_b and anti-binding state t_a known as the p-d coupling. The states e_g do not form bonding and remain non-perturbed inside the solid, and stay rather as non-binding states, they are localized in the space and energy (Fig. 5c).

The study of chemical trends of semiconductor materials is an extremely useful part of research in condensed matter physics and materials science [33–36]. For that purpose and in order to confirm our results regarding the DOS (Fig. 5c) we have plotted the electronic valence charge densities of spin majority of $\text{Hg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ at various energies, namely -3.15 eV, -2.87 eV and Fermi energy. Our results are plotted in Fig. 6. The Mn bonding in $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ seems to be essentially due to the coupling of metal s-states with Te p-states, with limited evidence of d-p hybridization [7]. The lowest valence band of spin majority around -3.15 eV is t_{2g} -p binding states, which reflect a p-d bonding of Mn-Te atoms (the lobed of the densities links towards the nearest-neighbors as seen in Fig. 6a). The following bands are formed by e_g states which are located at -2.87 eV, it is a narrow band compared to the t_{2g} band that reflects the nature of non-binding of e_g states (the charge density is strongly localized on the Mn atoms, whereas the amplitude of the Te atom disappears as seen in Fig. 6b). The bands with spin majority near the Fermi energy exhibit the anti-binding nature (the lobed of the densities links between the nearest-neighbor atoms as displayed in Fig. 6c) of p- t_{2g} bonding of Mn-Te atoms.

We have also calculated the total and local magnetic moments within the muffin-tin spheres and in the interstitial sites for zinc blende $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$). Our results are depicted in Table 2. Besides, the variation of the total and Mn doping magnetic moments as a function of the alloy concentration x ($0 \leq x \leq 1$) is drawn in Fig. 7. Our results showed that at the extreme case of zinc blende MnTe ($\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $x = 1$) the Mn doping magnetic moment is $4.47 \mu\text{B}$, whereas the total magnetic moment is $40 \mu\text{B}$. Note that both the total and the Mn doping magnetic moments increase monotonically with increasing the Mn

content x in $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Nevertheless, the Mn doping magnetic moment varies very slowly when going from $x = 0.1$ to $x = 1$ (MnTe). It should be noted that the more important contribution to the total magnetic moment comes from the Mn doping. The total magnetic moment includes also the contribution from the interstitial region. This comes from a less important contribution of Hg and Te sites.

Interestingly, the local magnetic moment of Mn atom varies very slowly with the Muffin-Tin radius of Mn atom, bearing in mind that we cannot vary this radius in a wide range. As a matter of fact, the reduction of the Muffin-Tin radius of Mn atom leads to a loss of charges (leaking) which affects the accuracy of the calculations. On the other hand, increasing largely this radius affects the convergence of the calculations and the computational time reduction.

4. Conclusions

In summary, the structural, electronic and magnetic properties of HgTe alloyed with Mn transition metal were investigated using the FP-LAPW method based on the DFT in the GGA approach. Moreover, the mBJ-GGA exchange potential was used for better accuracy of band-gap energies. The hypothetical zinc blende crystal structure was considered for $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Generally, a reasonably good accord was found between our results and those available in the literature. Other case, our results are predictions which may serve for a reference for future studies. Our findings showed that the lattice parameter of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ does not obey to Vegard's law (a strong deviation from Vegard's law was observed). It was found that the incorporation of Mn atoms into HgTe affects the bulk modulus in such a way that $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ becomes less compressible. The analyses of the electronic band structure and density of states showed that the material system of interest is semiconducting in character. The bonding character of the material system in question was examined and discussed in terms of the electronic valence charge densities. The total magnetic moment was found to become very important when increasing the Mn concentrations x in $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. The present results may be useful for the photodiodes and infrared detectors applications.

References

- [1] Y. Ueda, H. Sato, M. Taniguchi, N. Hoppo, T. Mihara, H. Namatame, T. Mizokawa, A. Fujimori, *J. Phys. Condens. Matter* 6 (1994) 8607.
- [2] U. Neitzel, K. Barner, *Phys. Status Solidi B* 129 (1985) 707.
- [3] J.W. Allen, G. Lucovsky, J.C. Mikkelsen Jr., *Solid State Commun.* 24 (1977) 367.
- [4] M. Krause, F. Bechstedt, *J. Supercond. Nov. Magnetism* 26 (2013) 1963.
- [5] W.D. Johnston, D.E. Sestrich, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 19 (1961) 229.
- [6] P. Djemia, Y. Roussigné, A. Stashkevich, W. Szuszkiewicz, N. Gonzalez Szwacki, P. Dynowska, E. Janik, B.J. Kowalski, G. Karczewski, P. Boguslawski, M. Jouanne, J.F. Morhange, *Acta Phys. Pol. A* 106 (2004) 239.
- [7] A. Rogalski, *New Ternary Alloy Systems for Infrared Detectors*, SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, Washington USA, 1994.
- [8] L.A. Kosyachenko, I.M. Rarenko, S. Weiguo, L.Z. Xiong, *Solid State Electron.* 44 (2000) 1197.
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. LuitzWIEN2K, Karlheinz Schwarz (Ed.), *An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Techn. Universität, Wien, Austria, 2001ISBN-3-9501031-1-2.
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864 B.
- [11] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [12] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [13] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [14] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 1748.
- [15] S.-H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 2340.
- [16] S. Al, N. Arikan, S. Demir, A. Lyigör, *Physica B* 531 (2018) 16.
- [17] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V, and II-VI Semiconductors*, Wiley, Chichester, 2005.
- [18] T.M. Giebulowicz, P. Klosowski, N. Samarth, H. Luo, J.K. Furdyna, J.J. Rhyne, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 12817.
- [19] S. Saib, N. Bouarissa, *Solid State Electron.* 50 (2006) 763.
- [20] S. Saib, N. Bouarissa, *Phys. Status Solidi B* 244 (2007) 1063.
- [21] S. Zerrouf, F. Ali Sahraoui, N. Bouarissa, *Eur. Phys. J. B* 57 (2007) 9.
- [22] S. Zerrouf, A. Gueddim, M.A. Khan, N. Bouarissa, *Superlattice. Microst.* 53 (2013) 155.
- [23] S.T. Murphy, A. Chronos, C. Jiang, U. Schwingenschlög, R.W. Grimes, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 073201.

Y. Harrache and N. Bouarissa

Solid State Communications 295 (2019) 26–31

- [24] N. Bouarissa, *Mod. Phys. Lett. B* 16 (2002) 275.
[25] B. Jobst, D. Hommel, U. Lunz, T. Gerhard, G. Landwehr, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 97.
[26] M. Laradji, D.P. Landau, B. Dünweg, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 4894.
[27] A. Khaldi, H. Ghodbane, N. Bouarissa, S. Daoud, Z. Rouabah, L. Tabourot, *J. Supercond. Nov. Magnetism* 30 (2017) 1533.
[28] K. Kassali, N. Bouarissa, *Mater. Chem. Phys.* 76 (2002) 255.
[29] F. Benmakhlouf, A. Bechiri, N. Bouarissa, *Solid State Electron.* 47 (2003) 1335.
[30] A. Gueddim, M.E. Madjet, S. Zerroug, N. Bouarissa, *Opt. Quant. Electron.* 48 (2016) 551.
[31] F. Long, P. Harrison, W.E. Hagston, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 6939.
[32] N. Bouarissa, S. Zerroug, S.A. Siddiqui, A. Hajry, *Superlattice. Microst.* 64 (2013) 237.
[33] J.P. Walter, M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 26 (1971) 17.
[34] S.L. Richardson, M.L. Cohen, S.G. Louie, J.R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 1177.
[35] N. Bouarissa, *Infrared Phys. Technol.* 39 (1998) 265.
[36] N. Bouarissa, *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000) 107.

Références

- [1] J.K. Furdyna, *Diluted magnetic semiconductors*, J. APPL. PHYS., vol. 64, p. R29 (1988).
- [2] K. Sebald, P. Michler, T. Passow, D. Hommel, G. Bacher, and A. Chel, *Single-photon emission of CdSe quantum dots at temperatures up to 200 K*, J. APPL. PHYS. LETT., vol. 81, p. 2920 (2002).
- [3] I.R. Sellers, V.R. Whiteside, I.L. Kuskovsky, A.O. Govorov, and B.D. McCombe, *Aharonov-Bohm excitons at elevated temperatures in type-II ZnTe/ZnSe quantum dots*, PHYS. REV. LETT., vol. 100, p. 136405 (2008).
- [4] Y. Ueda, H. Sato, M. Taniguchi, N. Happo, T. Mihara, H. Namatame, T. Mizokawa, and A. Fujimori, *Mn 3d states in NiAs-type MnTe studied by means of synchrotron radiation photoemission*, J. PHYS. CONDENS. MATTER, vol. 6, p. 8607 (1994).
- [5] U. Neitzel and K. Barner, *Optical and magnetic investigations of some NiAs-type transition metal compounds*, PHYS. STATUS SOLIDI B, vol. 129, p. 707 (1985).
- [6] J.W. Allen, G. Lucovsky, and J.C. Mikkelsen Jr., *Optical properties and electronic structure of crossroads material MnTe*, Solid State Commun., vol. 24, p. 367 (1977).
- [7] M. Krause and F. Bechstedt, *Structural and magnetic properties of MnTe phases from ab initio calculations*, J. Supercond. Nov. Magnetism, vol. 26, p.

- 1963 (2013).
- [8] W.D. Johnston and D.E. Sestrich, *The MnTe-GeTe phase diagram*, J. Inorg. Nucl. Chem., vol. 19, p. 229 (1961).
- [9] P. Djemia, Y. Roussigné, A. Stashkevich, W. Szuszkiewicz, N. Gonzalez Szwacki, E. Dynowska, E. Janik, B.J. Kowalski, G. Karczewski, P. Boguslawski, M. Jouanne, and J.F. Morhange, *Elastic properties of Zinc Blende MnTe*, ACTA PHYS. POL. A, vol. 106, p. 239 (2004).
- [10] A. Rogalski, *New ternary alloy systems for infrared detectors*, SPIE OPTICAL ENGINEERING PRESS, Bellingham, Washington USA, 1994.
- [11] L.A. Kosyachenko, I.M. Rarenko, S. Weiguo, and L.Z. Xiong, *Charge transport mechanisms in HgMnTe photodiodes with ion etched p-n junctions*, Solid-State Electron., vol. 44, p. 1197 (2000).
- [12] A. Arnoult, *Dopage par modulation d'hétérostructures de semiconducteurs II-VI semimagnétiques en épitaxie par jets moléculaires*, THÈSE DE DOCTORAT EN PHYSIQUE, Université Joseph Fourier, Grenoble, décembre 1998.
- [13] F. Tinjoux, *Mécanismes de formation des boîtes quantiques semiconductrices, application aux nanostructures II-VI et étude de leurs propriétés optiques*, THÈSE DE DOCTORAT EN PHYSIQUE, Université Joseph Fourier, Grenoble, novembre 2003.
- [14] R. Boulkroune, *Elaboration et caractérisation de films de polystyrène dopés par des nanocristaux du semi-conducteur ZnS*, MÉMOIRE DE MAGISTER EN PHYSIQUE, Université Frères Mentouri, Constantine, juillet 2008.
- [15] J. Gaj, R.R. Gatazka, and M. Nawrocki, *Giant exciton faraday rotation in Cd_{1-x}Mn_xTe mixed crystals*, SOLID STATE COMMUN., vol. 25, p. 193 (1978).
- [16] R. Schäfer and A. Hubert, *A new magneto optic effect related to non-uniform magnetization on the surface of a ferromagnet*, PHYS. STAT. SOL. (a), vol. 118, p. 271 (1990).

- [17] F. Baboux, F. Perez, C.A. Ullrich, I. D'Amico, J. Gómez, and M. Bernard, *Giant collective spin-orbit field in a quantum well : Fine structure of spin plasmons*, *PHYS. REV. LETT.*, vol. **109**, p. 166401 (2012).
- [18] G. Karczewski, J. Jaroszyński, A. Barcz, M. Kutrowski, T. Wojtowicz, and J. Kossut, *High mobility 2D electron gas in iodine modulation doped CdTe/CdMgTe heterostructures*, *J. CRYST. GROWTH*, vol. **184-185**, p. 814 (1998).
- [19] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y.M. D'aubigne, and S. Tatarenko, *Observation of ferromagnetic transition induced by two dimensional hole gas in modulation doped CdMnTe quantum wells*, *PHYS. REV. LETT.*, vol. **79**, p. 511 (1997).
- [20] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgonon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, T. Dietl, B. Barbara, and D. Dufeu, *Carrier-induced ferromagnetism in p-Zn_{1-x}Mn_xTe*, *PHYS. REV. B*, vol. **63**, p 085201 (2001).
- [21] D. Soundararajan, D. Mangalaraj, D. Nataraj, L. Dorosinskii, J. Santoyo-Salazar, and M.J. Riley, *Magnetic and magneto-optical studies on Zn_{1-x}Cr_xTe (x=0.05) films grown on glass substrate*, *J. MAGN. MATER.*, vol. **321**, p 4108 (2009).
- [22] Y. Huang, W. Jie, and G. Zha, *First principle study on the electronic and magnetic properties in Zn_{0.75}Cr_{0.25}M (M=S, Se, Te) semiconductors*, *J. ALLOYS. COMPD.*, vol. **539**, p. 271 (2012).
- [23] K. Sato, P.H. Dederichs, and H.K. Yoshida, *Curie temperatures of III-V diluted magnetic semiconductors calculated from first principles*, *EUROPHYS. LETT.*, vol. **61**, p. 403 (2003).
- [24] W. Mac, A. Twardowski, and M. Demianiuk, *s, p-d exchange interaction in Cr-based diluted magnetic semiconductors*, *PHYS. REV. B*, vol. **54**, p. 5528

- (1996).
- [25] K. Ando and A. Twardowski, *Magneto-optic properties of Cr-doped diluted magnetic semiconductors*, in PROCEEDINGS OF THE 23RD INTERNATIONAL CONFERENCE PHYSICS OF SEMICONDUCTORS, Berlin (World Scientific, Singapore), pp. 285-288 (1996).
- [26] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, and Y. Kawazoe, *First-principles study of ferromagnetic coupling in $Zn_{1-x}Cr_xTe$ thin film*, J. APPL. PHYS., vol. 97, p 43904 (2005).
- [27] W.-H. Xie and B.-G. Liu, *Half-metallic ferromagnetism in ternary transition-metal compounds based on ZnTe and CdTe semiconductors*, J. APPL. PHYS., vol. 96, p. 3559 (2004).
- [28] Y. Liu and B.-G. Liu, *First-principles study of half-metallic ferromagnetism and structural stability of $Cr_xZn_{1-x}Te$* , J. PHYS. D : APPL. PHYS., vol. 40, p. 6791 (2007).
- [29] X.-F. Ge, Y.-M. Zhang, *First-principles study of half-metallic ferromagnetism in $Zn_{1-x}Cr_xSe$* , J. MAGN. MAGN. MATER., vol. 321, p. 198 (2009).
- [30] C.-W. Zhang, S. -S. Yan, P. -J. Wang, and Z. Zhan, *Half-metallic ferromagnetism in $Cd_{1-x}TM_xSe$ ($TM = Cr, V$ and Mn) semiconductors*, COMP. MATER. SCI., vol. 43, p. 710 (2008).
- [31] Ch. Bourouis and A. Meddour, *First-principles study of structural, electronic and magnetic properties in $Cd_{1-x}Fe_xS$ diluted magnetic semiconductors*, J. MAGN. MAGN. MATER., vol. 324, p. 1040 (2012).
- [32] S. Nazir, N. Ikram, M. Tanveer, A. Shaukat, Y. Saeed, and A.H. Reshak, *Spin-polarized structural, electronic, and magnetic properties of diluted magnetic semiconductors $Cd_{1-x}Mn_xS$ and $Cd_{1-x}Mn_xSe$ in Zinc Blende Phase*, J. PHYS. CHEM. A, vol. 113, p. 6022 (2009).

- [33] A. Nabi, *The electronic and the magnetic properties of Mn doped wurtzite CdS : First-principles calculations*, COMP. MATER. SCI., vol. 112, p. 210 (2016).
- [34] S. Nazir, N. Ikram, S.A. Siddiqi, Y. Saeed, A. Shaukat, and A.H. Reshak, *First principles density functional calculations of half-metallic ferromagnetism in $Zn_{1-x}Cr_xS$ and $Cd_{1-x}Cr_xS$* , CURR. OPIN. SOLID STATE MATER. SCI., vol. 14, p. 1 (2010).
- [35] Y. Saeed, S. Nazir, A. Shaukat, and A.H. Reshak, *Ab-initio calculations of Co-based diluted magnetic semiconductors $Cd_{1-x}Co_xX$ ($X=S, Se, Te$)*, J. MAGN. MATER., vol. 322, p. 3214 (2010).
- [36] P. Elavarthi, A.A. Kumar, G. Murali, D.A. Reddy, and K.R. Gunasekhar, *Room temperature ferromagnetism and white light emissive CdS :Cr nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation method*, J. ALLOY. COMP., vol. 656, p. 510 (2016).
- [37] L. Kahal, *Etude des propriétés électroniques des matériaux ferromagnétiques*, THÈSE DE DOCTORAT EN PHYSIQUE, USTO, Oran, 2011.
- [38] W. Adli, *d^0 ferromagnétisme dans le CuCl dopé par les éléments légers (azote, oxygène) : étude de premier principe*, THÈSE DE DOCTORAT EN PHYSIQUE, USTO, Oran, 2016.
- [39] G.H. Jonker and J.H. van Santen, *Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*, PHYSICA, vol. 16, p. 337 (1950).
- [40] C. Zener, *Interaction between the d shells in the transition metals*, PHYS. REV, vol. 81, p. 440 (1951).
- [41] P.-G. De Gennes, *Effects of double exchange in magnetic crystals*, PHYS. REV., vol. 118, p. 141 (1960).

- [42] J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnot, and N. Menyuk, *Relationship between crystal symmetry and magnetic properties of ionic compounds containing Mn^{3+}* , PHYS. REV., vol. **124**, p. 373 (1961).
- [43] P. Bruno and C. Chappert, *Oscillatory coupling between ferromagnetic layers separated by a nonmagnetic metal spacer*, PHYS. REV. LETT., Vol. **67**, p. 1602 (1991).
- [44] S. Kouissa, *Matériaux pour détecteurs infrarouges : propriétés et caractérisations*, THÈSE DE DOCTORAT EN PHYSIQUE, Université de Constantine 1, Constantine, avril 2013.
- [45] A. Rogalski, *History of infrared detectors*, OPTO-ELECTRON. REV., vol. **20**, p. 279 (2012).
- [46] N.L. Bazhenov, S.I. Gasanov, V.I. Ivanov-Omskii, K.E. Mironov, and V.F. Movilé, *High performance p-n junctions in the LPE $Mn_x Cd_y Hg_{1-x-y} Te$ layers*, INFRARED PHYS., vol. **33**, p. 169 (1992).
- [47] Photonics Spectra (1988), DETECTOR MINI-MAGAZINE, July 1994.
- [48] P. Becla, *Infrared photovoltaic detectors utilizing $Hg_{1-x} Mn_x Te$ and $Hg_{1-x-y} Cd_x Mn_y Te$ alloys*, J. VAC. SCI. TECHNOL. A, vol. **4**, p. 2014 (1986).
- [49] P. Becla, S. Motakef, and T. Koehler, *Long wavelength HgMnTe avalanche photodiodes*, J. VAC. SCI. TECHNOL. B, vol. **10**, p. 1599 (1992).
- [50] A. Rogalski, *Hg-based alternatives to MCT*, in INFRARED DETECTORS AND EMITTERS : MATERIALS AND DEVICES (ed. Peter Capper and C.T. Elliott), Kluwer Academic Publishers, pp. 377-400 (2001).
- [51] S.H. Shin, J.G. Pasko, D.S. Lo, W.E. Tennant, J.R. Anderson, M.Gorska, M. Fotouhi, and C.R. Lu, *$Hg_{1-x-y} Cd_x Mn_y Te$ alloys for 1.3-1.8 μm photodiode applications*, MAT. RES. SOC. SYMP. PROC., vol. **89**, p. 267 (1987).

- [52] P. Becla, M. Grudzien, and J. Piotrowski, *Uncooled 10.6 μm mercury manganese telluride photoelectromagnetic infrared detectors*, J. VAC. SCI. TECHNOL. B, vol. 9, p. 1777 (1991).
- [53] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, PHYSICAL REVIEW, vol. 136, p. 864B (1964).
- [54] W. Kohn and L. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, PHYSICAL REVIEW, vol. 140, p. 1133A (1965).
- [55] J.P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, *Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system*, PHYS. REV. B, Vol. 54, p.16533 (1996).
- [56] Z. Chafi, *Etude expérimentale et théorique de l'interaction métal-oxyde de cérium*, THÈSE DE DOCTORAT EN PHYSIQUE, Université Mentouri-Constantine, Constantine, août 2009.
- [57] A. Bouabça, *Half-metallic completely compensated ferrimagnets in Cr doped BaP*, THÈSE DE DOCTORAT EN PHYSIQUE, Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbès, janvier 2018.
- [58] A.D. Becke and E.R. Johnson, *A simple effective potential for exchange*, J. CHEM. PHYS., vol. 124, p. 221101 (2006).
- [59] F. Tran and P. Blaha, *Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential*, PHYS. REV. LETT., vol. 102, p. 226401 (2009).
- [60] F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz, *Band gap calculations with Becke-Johnson exchange potential*, J. PHY. CONDENS. MATTER, vol. 19, p. 196208 (2007).
- [61] J. Heyd, J.E. Peralta, G.E. Scuseria, and R.L. Martin, *Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional*, J. CHEM. PHYS., vol. 123, p. 174101 (2005).

- [62] A.D. Becke and M.R. Rouseel, *Exchange holes in inhomogeneous systems : A coordinate-space model*, PHYS. REV. A, vol. **39**, p. 3761 (1989).
- [63] D. Koller, F. Tran and P. Blaha, *Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential*, PHYS. REV. B, vol. **83**, p. 195134 (2011).
- [64] J.C. Slater, *Wave functions in a periodic potential*, PHYS. REV., vol. **51**, p. 846 (1937).
- [65] O.K. Andersen, *Linear methods in band theory*, PHYS. REV. B, vol. **12**, p. 3060 (1975).
- [66] D.J. Singh and L. Nordstrom, *Planewaves, pseudopotentials, and the LAPW Method*, SPRINGER EDITION, 2006.
- [67] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwartz, E. Sjöstedt, and L. Nordstrom, *Efficient linearization of the augmented plane-wave method*, PHYS. REV. B, vol. **64**, p. 195134 (2001).
- [68] P. Blaha, K. Schwartz, G.K. H.Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luittz, *Wien2k, An augmented plane wave local orbitals program for calculating crystal properties*, VIENNA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, Vienna, Austria, 2001.
- [69] A. Barthélémy, M. Bowen, and J. Cibert, *De nouveaux matériaux pour l'électronique de spin*, REFLETS PHYS., **17**, p. 6 (2009).
- [70] A. Rogalski, *Hg_(1-x)Mn_xTe as a new infrared detector material*, INFRARED PHYS., vol. **31**, p. 117 (1991).
- [71] A. Rogalski and J. Rutkowski, *The performance of Hg_{1-x}Mn_xTe photodiodes*, J. INFRARED PHYS., vol. **29**, p. 887 (1987).
- [72] E. Janik and G. Karczewski, *Photovoltaic effect and carrier transport mechanisms in Hg_{1-x}Mn_xTe diodes*, J. ELECTRON. MATER., vol. **16**, p. 381 (1987).
- [73] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, PHYS. REV. LETT., vol. **77**, p. 3865(1996) ; Erratum PHYS. REV. LETT., vol. **78**, p. 1396 (1997).

- [74] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*, PHYS. REV. B, vol. 13, p. 5188 (1976).
- [75] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *"Special points for Brillouin-zone integrations"—a reply*, PHYS. REV. B, vol. 16, p. 1748(1977).
- [76] S-H. Wei and A. Zunger, *Total-energy and band-structure calculations for the semimagnetic $Cd_{1-x}Mn_xTe$ semiconductor alloy and its binary constituents*, PHYS. REV. B, vol. 35, p. 2340 (1987).
- [77] S. Al, N. Arikani, S. Demir, and A. Lyigör, *Lattice dynamic properties of Rh_2XAl ($X=Fe$ and Y) alloys*, PHYSICA B, vol. 531, p. 16 (2018).
- [78] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V, and II-VI Semiconductors*, WILEY, Chichester, 11 February 2005.
- [79] T.M. Giebultowicz, P. Klosowski, N. Samarth, H. Luo, J.K. Furdyna, and J.J. Rhyne, *Neutron-diffraction studies of zinc-blende $MnTe$ epitaxial films and $MnTe/ZnTe$ superlattices : The effect of strain and dilution on a strongly frustrated fcc antiferromagnet*, PHYS. REV. B, vol. 48, p. 12817 (1993).
- [80] S. Saib and N. Bouarissa, *High-pressure band parameters for $GaAs$: first principles calculations*, Solid State Electron., vol. 50, p. 763 (2006).
- [81] S. Saib and N. Bouarissa, *Structural parameters and transition pressures of ZnO : ab-initio calculations*, PHYS. STATUS SOLIDI B, vol. 244, p. 1063 (2007).
- [82] S. Zerroug, F. Ali Sahraoui, and N. Bouarissa, *Structural parameters and pressure coefficients for CdS_xTe_{1-x} : FP-LAPW calculations*, EUR. PHYS. J. B, vol. 57, p. 9 (2007).
- [83] S. Zerroug, A. Gueddim, M.A. Khan, and N. Bouarissa, *Ab initio study of structural parameters and optical properties of $ZnTe_{1-x}O_x$* , SUPERLATTICE. MICROST., vol. 53, p. 155 (2013).

- [84] S.T. Murphy, A. Chroneos, C. Jiang, U. Schwingenschlögl, and R.W. Grimes, *Deviations from Vegard's law in ternary III-V alloys*, PHYS. REV. B, vol. 82, p. 073201 (2010).
- [85] N. Bouarissa, *Positron states in $Si_{1-x}Ge_x$ alloys : deviation from Vegard's law*, MOD. PHYS. LETT. B, vol. 16, p. 275 (2002).
- [86] B. Jobst, D. Hommel, U. Lunz, T. Gerhard, and G. Landwehr, *E_0 band-gap energy and lattice constant of ternary $Zn_{1-x}Mg_xSe$ as functions of composition*, APPL. PHYS. LETT., vol. 69, p. 97 (1996).
- [87] M. Laradji, D.P. Landau, and B. Dünweg, *Structural properties of $Si_{1-x}Ge_x$ alloys : A Monte Carlo simulation with the Stillinger-Weber potential*, PHYS. REV. B, vol. 51, p. 4894 (1995).
- [88] A. Khaldi, H. Ghodbane, N. Bouarissa, S. Daoud, Z. Rouabah, and L. Tabourot, *Zinc-blende $MnTe$ under pressure : structural, mechanical, and optical properties from ab initio calculation*, J. SUPERCOND. NOV. MAGN., vol. 30, p. 1533 (2017).
- [89] K. Kassali and N. Bouarissa, *Composition and temperature dependence of electron band structure in $ZnSe_{1-x}S_x$* , MATER. CHEM. PHYS., vol. 76, p. 255 (2002).
- [90] F. Benmakhlouf, A. Bechiri, and N. Bouarissa, *Zinc-blende ZnS under pressure : predicted electronic properties*, SOLID STATE ELECTRON., vol. 47, p. 1335 (2003).
- [91] A. Gueddim, M.E. Madjet, S. Zerroug, and N. Bouarissa, *First-principles investigations of electronic properties and optical spectra of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ dilute magnetic semiconductors*, OPT. QUANT. ELECTRON., vol. 48, p. 551 (2016).
- [92] F. Long, P. Harrison, and W.E. Hagston, *Empirical pseudopotential calculations of $Cd_{1-x}Mn_xTe$* , J. APPL. PHYS., vol. 79, p. 6939 (1996).

-
- [93] N. Bouarissa, S. Zerroug, S.A. Siddiqui, and A. Hajry, *Lattice properties, energy states and optical spectra of $Mn_x Ga_{1-x} As$ magnetic semiconductors*, SUPERLATTICE. MICROST., vol. 64, p. 237 (2013).
- [94] J.P. Walter and M.L. Cohen, *Electronic Charge Densities in Semiconductors*, PHYS. REV. LETT., vol. 26, p. 17 (1971).
- [95] S.L. Richardson, M.L. Cohen, S.G. Louie, and J.R. Chelikowsky, *Electron charge densities at conduction-band edges of semiconductors*, PHY. REV. B, vol. 33, p. 1177 (1986).
- [96] N. Bouarissa, *Electron valence charge densities in $Hg_{1-x} Cd_x Te$ mixed crystals*, INFRARED PHYS. TECHNOL., vol. 39, p. 265 (1998).
- [97] N. Bouarissa, *The behaviour of electron valence and conduction charge densities in InP under pressure*, MATER. CHEM. PHYS., vol. 65, p.107 (2000).

Résumé de la Thèse de Doctorat en Sciences

Prénom, Nom : Yazid HARRACHE
Discipline : Physique
Spécialité : Physique des Matériaux
Université : Ahmed DRAIA d'Adrar
Date de soutenance : 20/02/2020

*TITRE DE LA THESE : CONTRIBUTION A L'ETUDE AB INITIO DES PROPRIETES
FONDAMENTALES DES CAPTEURS A SEMI-CONDUCTEURS*

RESUME

Dans cette recherche, des calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), pour une gamme large de concentrations de l'alliage ternaire cubique $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. L'approximation du gradient généralisé (GGA) a été utilisée pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation. Pour une meilleure précision des énergies du gap de bandes, nous avons également employé le potentiel d'échange de Beck-Johnson modifié avec GGA. Nos résultats sont en bon accord avec les data provenant de la littérature scientifique. On a constaté que le paramètre de maille du matériau d'intérêt contrevient la loi de Vegard. En dopant le semi-conducteur HgTe avec plusieurs concentrations du métal de transition Mn, l'alliage ternaire $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ devient moins compressible. En outre, le moment magnétique total devient plus important. L'analyse de la structure électronique et de la densité des états a prouvé que l'alliage en question, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, montre un caractère semi-conducteur. Les tendances chimiques du matériau sous investigation sont examinées et discutées par le biais des densités de charge électronique. Les informations tirées de la présente étude pourraient devenir un bon guide pour un éventuel usage de cet alliage dans diverses applications de dispositifs, par exemple, dans les applications des détecteurs photoconducteurs.

MOTS CLES : Structure électronique – Propriétés structurales – Propriétés magnétiques
– $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ – ab initio
