

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

**UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA**  
**FACULTE DES SCIENCES**



## **MEMOIRE**

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER**  
Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : Physique des Rayonnements

Par

**Hadj Mezouar**

Sur le thème

*Etude comparative de caractère demi-métallique dans les semi-conducteurs magnétiques dilués type BP et InP.*

Soutenu le .. /06/2019 devant le jury composé de :

Mr. Zemouli Mostefa	Président	M.C.A	U . Saida
Mr. Boutaleb Miloud	Rapporteur	M.C.A	U . Saida
M. Boutaleb Habib	Examinateur	M.C.A	U . Saida
Melle. Saadaoui Fatiha.	Examinateur	M.A.B	U . Saida

**Année Universitaire 2018 - 2019**

# Remerciement

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ وَالصَّلَاةُ وَالسَّلَامُ عَلَى رَسُولِ اللَّهِ

قَالَ تَعَالَى « فَادْكُرُونِي أَذْكُرْكُمْ وَأَشْكُرُوا لِي وَلَا تَكْفُرُونَ »

---

*Ce travail de recherche a été réalisé au département de physique, à la faculté de Sciences de l'université Dr. TAHAR MOULAY SAIDA.*

*D'abord, je remercié Dieu le tout puissant. C'est grâce à lui que j'ai la force pour accomplir ce travail.*

*J'adresse mes plus vifs sentiments de gratitude à mon encadreur M.BOUTALEB, Maître de conférence à L'université de Saida, pour me proposer le sujet de fin de formation et ensuite accepter la supervision, pour ses Précieux conseils, ses incessants encouragements et Surtout sa grande disponibilité tous au long de la réalisation de ce travail. Je le remercie pour la Confiance qu'il m'a témoignée.*

*Mes remerciements vont également à tous les membres de jury et à tous ceux qui ont participé de prés.*

*A vous mes parent, je dis un immense merci. Je vous Suis infiniment reconnaissent pour votre soutien et vos encouragements. Je remercie également mes frères et sœurs, ainsi que Mes amis, ceux et celles-là que je porte dans mon cœur, Et qui m'ont toujours encouragée supporté moralement ; voilà j'en ai terminé mais si vous n'avez pas tout là, Tout peut se résumer en ces quelques mots : Merci à tous pour votre présence et votre soutien Indéfectible.*

## Dédicace

*Grâce à mon Dieu*

*Je dédié ce travail*

*Aux personnes les plus chères dans ma vie : Aux deux bougies qui éclairées dans ma vie : **ma mère et mon père**, qui m'ont toujours entouré et motivé à sens cesse devenir meilleur.*

*A Mes frères et Mes sœurs.*

*Mes amis qui ont toujours été à ma côté et avec qui j'ai partagé les meilleurs moments, de ma vie « **Salih, Ikram, Zohra,fadila, fettah ,mohammed ,mohammed, maamer** ».*

*A tous les professeurs de l'université de Saida et spécialement mon Encadreur Mr : **Boutaleb Miloud**.*

*A celui qui était avec moi par son encouragement et m'aidé à la réalisation de ce travail.*

*A tous mes collègues la promotion de physique des Rayonnements 2018-2019.*

***Mezouar hadj.***

## Table des matières

Table des matières

Remerciement

Dédicaces

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction général

Bibliographies

### ***CHAPITRE I Les semi-conducteurs III-V à base de phosphore***

I.1 : Introduction.....	5
I.2 : Les différents types des matériaux.....	5
a. Conducteurs.....	5
b. Isolants.....	5
c. Semi-conducteurs.....	5
I.3 : La bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC).....	6
I.4 : Électrons de valence.....	6
I-5 : L'énergie de GaP.....	7
I.6 : Les Cristaux et les types des liaisons.....	8
I.6.1 : Les liaisons covalentes.....	8
I.6.2 : Les liaisons ioniques.....	8
I.6.3 : Les liaisons métalliques.....	9
I.6.4 : Les liaisons de Van-Der-Waals.....	9
I.7 : Les différents types des semi-conducteurs .....	9
I.7.1 : Les semi-conducteurs intrinsèques .....	9
I.7.2 : Les semi-conducteurs extrinsèques.....	9
I.8 : Les différents groupes des semi-conducteurs.....	10
I.8.1 : Les Semi-conducteurs IV.....	10
I.8.2 : Les semi-conducteurs II-VI: .....	10
I.8.3 : Définition des Semi-conducteurs III-V.....	11
I.9 : Les différents types des composés des S/C III-V.....	12
I.9.1 Les composés binaires.....	13
I.9.2 : Les composés ternaires et quaternaires : .....	14
I.10 : D'finitions des matériaux étudiés.....	15

## Table des matières

I.10.1 : Définition de phosphure d'indium InP.....	15
I.10.2 : Définition de phosphure de bore BP .....	15
I.10.3 : Définition de Vanadium (l'élément de dopage) .....	15
I.11 : Propriétés physiques des semi-conducteurs III-V. ....	16
I.11.1 : Le paramètre de maille (a) .....	16
I.11.2 : structure wurtzite : .....	17
I.11.3 : structure Zinc-Blende : .....	17
I.11.4 : Le réseau réciproque et la première zone de Brillouin.....	18
I.11.5 : Les propriétés des deux maille ( ZnS blende et wurtzite ).....	19
I.12 : Propriétés électroniques.....	19
I.12.1 : Structure électronique du phosphore (P) .....	19
I.12.2 : Structure électronique de bore B et indium In.....	20
I.12.3 : L'hybridation des orbitales atomiques .....	21
I.12.4 : Gap direct et indirect.....	22
I.12.5 : Structure de bonde d'énergie.....	22
I.13 : Conclusion.....	23
Bibliographie.....	24

## ***CHAPITRE II Spintronique et semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)s.***

II.1 : Introduction.....	27
II.2 : La Spintronique.....	28
II.2.1 : Le spin.....	28
II.2.1.1 : L'historique de spin.....	30
II.2.1.2 L'injection de spin.....	30
II.2.2 : La spintronique.....	31
II.2.2.1 : L'historique de la spintronique.....	31
II.2.2.2 : Les quatre pierres angulaires de la spintronique.....	32
II.2.3 : La magnétorésistance géante(GMR) : .....	33
II.2.3.1 : Applications de la magnétorésistance géante.....	34
II.2.4 : La magnétorésistance Tunnel (TMR).....	35
II.2.4.1 : Applications de la magnétorésistance Tunnel (TMR) : .....	35
II.3 : Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) .....	36
II.3.1 : Définition : .....	36
II.3.2 : Familles de semi-conducteurs magnétiques.....	36
II.3.3 : Les types de dopage.....	37

## Table des matières

1. .Dopage de Type N.....	37
2. Dopage de Type P.....	37
II.3.4 : Les Atomes donneurs et accepteurs .....	37
II.3.5 : Les déférents groupes de DMS.....	38
II.3.5.1 : Les DMS à basé des semi-conducteurs III-V.....	38
II.3.6 : Champ cristallin.....	39
II.3.6.1 : Levée de dégénérescence.....	40
II.3.6.2 : Champ cristallin octaédrique.....	40
II.3.6.3 : Champ cristallin tétraèdre.....	41
II.3.7 : La température de Curie.....	42
II.4 : Conclusion.....	43
Bibliographie.....	44

## ***CHAPITRE III Méthodes de calcul***

III.1 : Introduction.....	47
III.2 : La théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	47
III.3 : Approximation de Born-Oppenheimer.....	48
III.4 : Approximation de Hartree (Approximation des électrons indépendants).....	49
III.5 : Approximation de Hartree-Fock.....	51
III.5.1. Déterminant de Slater.....	51
III.6 : la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW).....	53
III.6.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	53
III.6.1.1. Historique de la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW).....	53
III.6.1.2 : Principe de la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW).....	54
III.6.2 : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	56
III.6.2.1 : Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW .....	58
III.6.3 : Le principe de la méthode FP-LAPW.....	58
III.7 : Rôles des énergies de linéarisation (El) .....	59
III.8 : Le code WIEN2k.....	60
III.9 : l'approximation du gradient généralisé(GGA) .....	61
III.10 : conclusion.....	62
Bibliographie.....	63

## ***CHAPITRE IV Résultats de calcul et interprétations***

IV.1 : Introduction.....	65
IV.2 : Propriétés structurales.....	65
IV.2.1 : Paramètres d'équilibre.....	67

## **Table des matières**

IV.3 : Propriétés électroniques.....	68
IV.3.1 : Structure de bandes.....	69
IV.3.2 : Densités d'états électroniques (D.O.S) .....	73
IV.4 : Propriétés magnétiques des composés.....	77
IV.4.1 : Magnéton de Bohr.....	77
IV.5 : Conclusion.....	78
Bibliographie.....	79
Conclusion générale.....	81

## Liste des figures

### ***CHAPITRE I Les semi-conducteurs III-V à base de phosphore***

<b>Figure I.1 :</b> Structure en bandes d'énergie des matériaux ; isolants, semi-conducteurs et métaux . .....	7
<b>Figure I.2 :</b> évolutions de l'énergie de bande interdite et du paramètre cristallin des alliages de composés III-V . .....	14
<b>FigureI.3 :</b> la structure de wurtzite. .....	16
<b>Figure I.4 :</b> Structure cristalline de phosphure d'indium et le phosphure de bore dans la maille de zinc blende. .....	17
<b>Figure I.5 :</b> a) première zone de Brillouin d'un cristal Zinc-Blende, b) plans et directions cristallographiques d'un substrat de InP. .....	18
<b>Figure I.6 :</b> L'hybridation des orbitales atomiques de type $\text{SP}^3$ . .....	20
<b>Figure I.7 :</b> La structure des bandes d'énergie: gap direct et gap indirect.....	21
<b>Figure I.8 :</b> structure de bandes du phosphure de bore à gap indirect et le phosphure d'indium à gap direct. .....	22

### ***CHAPITRE II Spintronique et semi-conducteurs magnétique dilué (DMS)s***

<b>Figure II.1:</b> Représentation de : (a) spin up, (b) spin down. .....	29
<b>Figure II.2 :</b> Expérience de Stern et Gerlach. .....	30
<b>Figure II.3 :</b> Les dispositifs de l'électronique de spin .....	32
<b>Figure II.4 :</b> Magnétorésistance géante spin-valve.....	34
<b>Figure.II.5-</b> Principe de la TMR pour une jonction tunnel magnétique . .....	35
<b>Figure II.6 :</b> (a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques(c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une	37

## Liste des figures

manière aléatoire . .....	
<b>Figure II.7 : Structures cristallines . .....</b>	<b>39</b>
<b>Figure II.8: Disposition spatiale des cinq orbitales. .....</b>	<b>40</b>
<b>Figure II.9 : Influence du champ octaédrique sur les cinq niveaux d'énergie des orbitales d . .....</b>	<b>41</b>
<b>Figure II.10 : Influence du champ tétraédrique sur les cinq niveaux d'énergie des orbitales d . .....</b>	<b>42</b>
<b>Figure II.11 : Température de Curie calculée pour différents semi-conducteurs . .....</b>	<b>43</b>

## ***CHAPITRE III Méthodes de calcul***

Figure III .1. Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des Régions sphériques : sphères $\alpha$ et $\beta$ de rayons muffin-tin $R\alpha$ et $R\beta$ , Respectivement. ....	54
<b>FigureIII.2 : Le code Wien2k . .....</b>	<b>61</b>

## ***CHAPITRE IV Résultats de calcul et interprétations***

<b>Figure IV.1 : Préparation de la Structure ternaire <math>In_{0.75}V_{0.25}P</math> et <math>B_{0.75}V_{0.25}P</math>. .....</b>	<b>66</b>
<b>Figure IV-2 : La distribution des électrons sur deux niveaux <math>e_g</math> et <math>t_{2g}</math> en utilisant le champ d'énergie tétraédrique. ....</b>	<b>68</b>
<b>Figure IV.3 : La structure zinc-blende et wurtzits d'indium phosphure . .....</b>	<b>69</b>
<b>Figure IV.4 : Structures de bandes polarisées en spin pour le spin majoritaire (up) et le spin minoritaire (dn) pour <math>B_{0.75}V_{0.25}P</math> Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne pointillée). ....</b>	<b>72</b>
<b>FigureIV.5 : Structures de bandes polarisées en spin pour le spin majoritaire (up) et le spin minoritaire (dn) pour <math>In_{0.75}V_{0.25}P</math> Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne pointillée). ....</b>	<b>72</b>
<b>Figure IV.6 : DOS total et partiel polarisé en spin de (3p) de P et (3d, 3deg, 3dt2g) de V dans la super cellule pour <math>In_{0.75}V_{0.25}P</math>. Le niveau de Fermi est défini à zéro (ligne pointillée), calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC. ....</b>	<b>75</b>

## Liste des figures

**Figure IV.7** : DOS total et partiel polarisé en spin de (3p) de P et (3d, 3deg, 3dt2g) de V dans la super cellule pour B0.75V0.25P. Le niveau de Fermi est défini à zéro (ligne pointillée), calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC. .... 76

## Liste des tableaux

### ***CHAPITRE I Les semi-conducteurs III-V à base de phosphore***

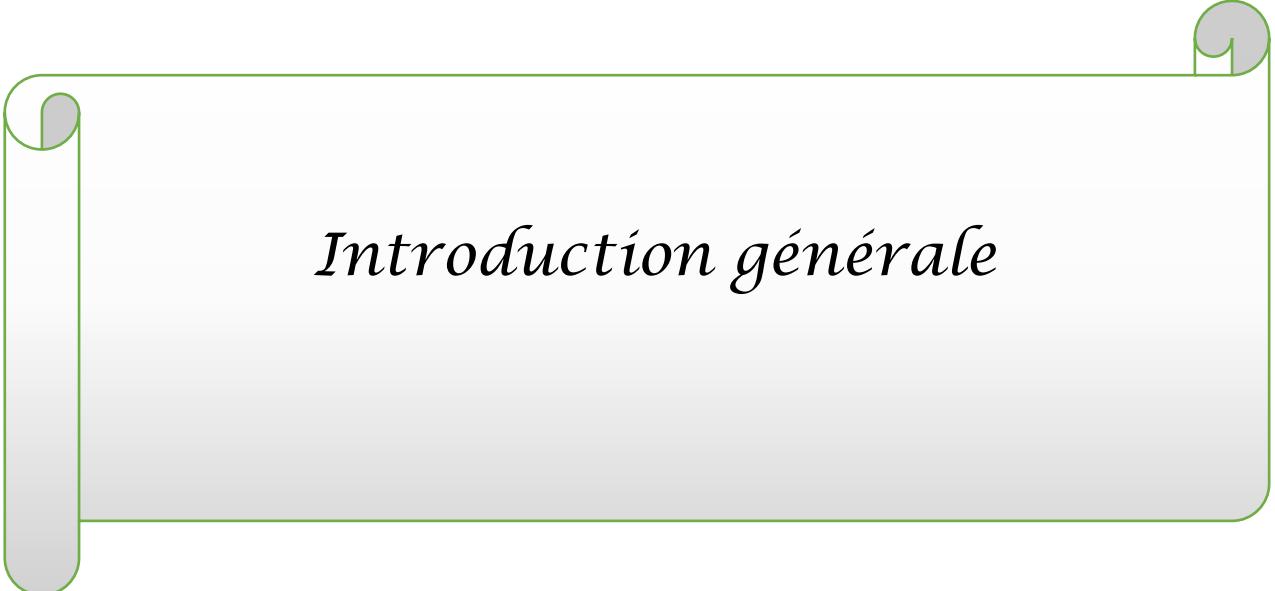
<b>Tableaux I.1 :</b> Conductivité électrique des métaux, des semi-conducteurs et des isolants. ....	6
<b>Tableaux I.2 :</b> Extrait de la classification périodique des éléments. ....	11
<b>Tableaux I.3 :</b> représente quelque caractéristique des éléments de la III colonne. ....	11
<b>Tableaux I.4 :</b> représente quelque caractéristique des éléments de la V colonne. ....	12
<b>Tableaux I.5 :</b> Paramètres caractéristiques pour les principaux composés III-V.....	13
<b>Tableaux I.6 :</b> représenter les paramètres de chaque maille .....	18

### ***CHAPITRE IV Résultats de calcul et interprétations***

<b>Tableau IV. 1 :</b> Calcul de la constante de réseau (a), du module de masse (B) et de sa dérivée de pression (B) pour InP, BP et (B, In) <sub>1-x</sub> V <sub>x</sub> P à concentration (x = 0,25) de vanadium.....	67
<b>Tableaux IV.2:</b> Calcul du caractère half- métallique ferromagnétique du gap Eg et half-métallique du gap Gh des spins minoritaire pour (In,B) <sub>1-x</sub> V <sub>x</sub> P aux concentrations (X=0.25). ....	70
<b>Tableaux IV.3:</b> calcul les constantes d'échanges pour In <sub>1-x</sub> V <sub>x</sub> P ; B <sub>1-x</sub> V <sub>x</sub> P à la concentration (x=0.25) .....	73
<b>Tableaux IV.4 : </b> Moment magnétique totale et local (en magnéton de Bohr uB) pour In <sub>0.75</sub> V <sub>0.25</sub> P et B <sub>0.75</sub> V <sub>0.25</sub> P. ....	78

## *Liste des abréviations*

DMS	Dilutes magnetic semi conductor
CFC	Cubic Face-centered
GMR	Giant Magnetic résistance
TMR	Tunnel magnetic résistance
DFT	Density functional theory
FPLAPW	Full potential- local approximation plane wave
LAPW	Linéaire Augmented plane wave
APW	Augmented plane wave
GGA	Generalized Gradient Approximation
GGA+U	Approximation du gradient généralisée avec la correction de l'Hubbard
LDA	Local Density Approximation.
DOS	Densités d'états
TDOS	Densités d'état total
PDOS	Densités d'état partielles
FM	Ferromagnétique
MT	Muffin-Tin
MRAM	Mémoires magnétiques à accès aléatoires
DRAM	Dynamic Random Access Memory
TC	Température curie
Spin-FET	Spin Field Effect Transistor
Spin-LED	Spin Light Emitting Diode
STT	transfer de spin
TAS	Thermal Assisted Switching
$\mu_\beta$	magnéton de Bohr
HMF	demi-métallique ferromagnétique



## *Introduction générale*

Pendant très longtemps, les scientifiques croyaient que vis-à-vis de la conduction électrique, les matériaux se subdivisaient en deux classes : conducteurs et diélectriques (isolants). Cependant, vers 1830 était la découverte des matériaux dont les propriétés ne permettaient de les classer dans aucune de ces catégories. A l'état pur, ces matériaux étaient à la fois de mauvais conducteurs et de mauvais isolants, or leurs propriétés électriques, notamment la résistivité, variaient très sensiblement sous nuance des facteurs extérieurs de l'environnement (température, pression....), de la présence des impuretés, de la lumière,...etc. En occupant une place intermédiaire entre les conducteurs et les isolants, ces matériaux sont appelés « semi-conducteurs ».

Après les spectaculaires résultats enregistrés dans la technologie « Silicium » dans le domaine de la microélectronique, la recherche de composants électroniques présentant des propriétés de transport supérieures à celles du Silicium a conduit la plupart des laboratoires de recherches à s'intéresser à des nouveaux matériaux et en particulier les composés semi-conducteurs III-V [1]. Ensuite, la recherche dans la fabrication de ces matériaux s'est accélérée. Ces composés sont largement utilisé en vue leur caractéristiques importantes telles que leur conductivité thermique, leur grande stabilité et leur bande interdite ; 2.1 eV, 1.35 eV pour BP, et InP respectivement. Ils sont utilisés aussi en micro et optoélectronique pour réaliser divers dispositifs tels que : les LEDs de couleur ou blanches, pour la signalisation, l'affichage couleur ou l'éclairage, les LEDs bleues ou violettes pour l'impression (laser) ou le stockage optique de données (CD et DVD), les détecteurs UV pour l'identification ou le guidage des missiles, pour la détection des incendies, ou pour des dosimètres UV personnels et les transistors haute-fréquence, haute-puissance pour les radars ou la communication[2].

Les semi-conducteurs dilués sont composés d'un réseau hôte semi-conducteurs généralement de classes II-VI ou III-V dans lequel est réalisé un dopage avec des ions portant un moment magnétique tel que les métaux de transition (V, Mn, Cr, Co ...) [3].

Les métaux de transition, ont plutôt tendance à perdre des électrons. Ils sont moins réactifs que les métaux alcalino-terreux mais peuvent réaliser des combinaisons entre eux ou avec d'autres éléments pour la formation des alliages. Parmi ces éléments, on trouve le vanadium Il fut découvert en 1801 à Mexico par A.M Del Rio contesté, puis redécouvert en 1831 par N.G Selfström à Falun, en suède [4], étymologie du nom: Vient de vanadis, déesse de la beauté dans la mythologie scandinave.

Le vanadium, classé parmi les 2 ème éléments les plus répandus dans toute la lithosphère, est situé à des niveaux de concentrations peu élevés : de 0.07% en moyenne, pouvant aller jusqu'à 2%.

**D**epuis les débuts de la microélectronique et avec la découverte du transistor en 1948, les fonctions de traitement de l'information et de stockage des données sont dissociées. Cette séparation s'est imposée naturellement pour des raisons technologiques. Les composants utilisant des transistors à base de matériaux semi-conducteurs, dans lesquels l'information est véhiculée par des courants de charges dans des canaux de conduction, assurent la fonction de calcul et de traitement de l'information. Alors que, la fonction de stockage des données est réalisée par des composants magnétiques. Dans ce cas, l'information est contenue dans l'aimantation des matériaux magnétiques. Dans ces matériaux, les propriétés de conduction des électrons ne sont pas mises à profit et les propriétés de spin des porteurs ne sont pas utilisées dans les unités de calculs et de traitement de l'information. La mise en évidence expérimentale en 1988 d'un transport électrique dépendant du spin dans des multicouches Fe/Cr était le point de départ d'une nouvelle discipline de la physique de l'état solide : l'électronique de spin ou spintronique. L'utilisation d'un nouveau degré de liberté, qui est fourni par le spin en plus de la charge de l'électron, a permis à de nouveaux dispositifs de voir le jour dans le domaine du transport et du traitement de l'information et d'envisager une diminution de la consommation en énergie et une amélioration des performances.

**L**'expression "électronique de spin" ou "spintronique" désigne à la fois un ensemble des phénomènes liés à la polarisation en spin de la conduction électrique dans les matériaux ferromagnétiques et la famille des dispositifs basés sur ces phénomènes. La base générale des effets d'électronique de spin ; les électrons de spin haut et ceux de spin bas conduisent le courant en parallèle avec des conductivités différentes. Les deux effets principaux de la spintronique étudiés jusqu'à présent sont la magnétorésistance géante (GMR) [5] et la magnétorésistance tunnel (TMR) [6]. L'impact de cette nouvelle branche est déjà considérable, dans la mesure où toutes les têtes de lecture des disques durs actuels sont à base de TMR. Cet effet est également exploité dans des Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM). Nous espérons bien sûr que nos matériaux seront de bons candidats pour les applications spintroniques.

Les méthodes ab-initio, ou du premier principe ont été largement utilisées. Elles forment un outil puissant pour la prédition et l'étude des matériaux, et cela sous l'effet de différentes conditions où l'expérience devient impossible ou dangereuse, destructive ou polluante. Parmi les méthodes ab-initio, on trouve la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), basée sur la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Waves) développée par Andersen [7]. Elle est fondamentalement une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées APW (Augmented Plane Waves), élaborée par Slater [8,9]. Elle reste la méthode la plus précise actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), présentée par Hohenberg et Kohn 1964 [10], Kohn et Sham 1965 [11].

Le but de notre travail est l'étude théorique par les méthodes ab-initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du InP et BP dopé au vanadium. La présentation de ces travaux va s'articuler autour de plusieurs chapitres.

Le premier chapitre est consacré à la présentation des généralités sur nos matériaux semi-conducteurs III-V à base du phosphore, les alliages et leurs propriétés.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons un historique de la découverte de spin et la spintronique, et les DMS à base semi-conducteurs III-V.

Le troisième chapitre concerne la description de la méthode de calcul ab-initio qui représente le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que la méthode de FP-LAPW de premier principe avec fonction d'approximation de GGA, implémentée dans le code Wien2k.

Le quatrième chapitre représente la partie résultats et interprétations de ce travail. Nous exposerons nos résultats correspondant aux propriétés structurales des composés binaires phosphure d'indium et de bore ; composé ternaire phosphure de vanadium-indium ; phosphure de vanadium-bore et les propriétés électroniques (densités d'états et structures de bande), et les propriétés magnétiques du  $(In,B)_{1-x}V_xP$  à la concentration  $X= 0.25$ .

## **Bibliographies**

- [1]: A. P. Zhang and K. P. S. J. Pearton, F. Ren. Fabrication and performance of GaN electronic devices, Mat. Sci. Eng.p55, 212 (2000).
- [2]: J. Y. Duboz, C. R. Acad. GaN as seen by the industry, Sci. Paris, t. 1, Série IV, p71, 80 (2000).
- [3]: W. C. Jhonson, J. B. Parsons and M. C. Crew. J. Phys. Chem, 234 2651, (1932).
- [4]: D.VOLUER, article (vanadium et composés).
- [5]: G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, “Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange”. Phys. Rev. B 39 7 4828-4830(1989).
- [6]: G.Binasch, P.Grünberg, F. Saurenbach and W.Zinn, Phys. Rev. B39, 4828 (1989).
- [7]: O. K. Anderson, Phys. Rev. B12, 3600 (1975).
- [8]: J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [9]: M. P. Surch, S.G. Louie and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 43, 9126 (1991).
- [10]: P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B136, 367 (1964)
- [11]: W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, 1133 (1965)



*Chapitre I*

*Les semi-conducteurs III-V à base de phosphore*

## I.1 : Introduction

L'importante croissance des semi-conducteurs au niveau mondial est liée au fait que ces matériaux forment la base de la révolution technologique de ces quarante dernières années dans le domaine de l'électronique qui, au sens large représente le marché mondial le plus important à l'heure actuelle en même temps que celui qui bénéficie de la croissance la plus rapide.

L'utilisation des propriétés des semi-conducteurs a révolutionné nos vies. Littéralement, on entendu souvent : "Le nouveau processeur de telle marque contient x millions de transistors"**[1]**. Eh bien, un transistor est fabriqué à base de matériaux semi-conducteurs. Donc, sans semi-conducteurs, pas de transistors, pas de processeur, pas d'ordinateur, de téléphone, de tablettes, de télévision. On évoque les processeurs, mais tous les circuits actifs actuels (analogiques comme numériques) sont fabriqués à base de semi-conducteurs. Toute l'électronique moderne les utilise.

Une grande partie des semi-conducteurs présentant un intérêt pratique appartient aux groupes de type IV, III-V, II-IV, et leur champ d'application est très vaste et tous les dispositifs de ces semi-conducteurs peuvent être caractérisés et identifiés plus ou moins précisément.

Ce chapitre a pour but de rappeler des propriétés physiques et électroniques des semi-conducteurs inorganiques BP et InP de classe III-V à l'état massif.

## I.2 : Les différents types des matériaux

Selon les propriétés électriques, les matériaux sont classés en trois catégories, conductrices, isolantes et semi-conductrices.

**a. Conducteurs** : Les métaux tels que le fer (fe), le cuivre (Cu), l'or (Au), l'argent (Ag) et l'aluminium (Al) sont des conducteurs de courant électrique. La présence d'électrons libres dans la couche périphérique (densité  $n = 10^{22}$  à  $10^{23}$  é/cm<sup>3</sup>) est à l'origine de la conductivité électrique. A température ambiante, la résistivité  $\rho$  des conducteurs est très faible ( $\rho \leq 10^{-5}$  Ω.cm).

**b. Isolants** : Les matériaux qui ont une résistivité  $\rho$  supérieure à  $10^8$  Ω.cm sont des isolants (matériaux non conducteurs de courant électrique). Parmi ces matériaux ; le verre, le mica, la silice (SiO<sub>2</sub>) et le carbone (Diamant)...La conductivité des isolants est donc très faible.

**c. Semi-conducteurs** : Cette classe de matériaux se situe entre les métaux (conducteurs) et les isolants (non conducteurs). La résistivité des semi-conducteurs varie de  $10^{-3}$  à  $10^4$  Ω.cm. Les électrons libres et les trous mobiles sont les porteurs de charges

responsables de la conductivité électrique. Un semi-conducteur peut être soit intrinsèque (pur) ou extrinsèque (dopé) par des impuretés [2].

Le Semi-Conducteur est un matériau qui peut être soit un conducteur ou un isolant électrique selon la température et selon la tension d'excitation. Les dispositifs électroniques comme la diode, le transistor sont fabriqués à base de semi-conducteur. Parmi les matériaux les plus utilisés dans la fabrication de ses dispositifs, il y'a le Silicium (Si) et le germanium (Ge).

**Tableau I.1 :** Conductivité électrique et la résistivité des métaux, des semi-conducteurs et des isolants [3].

Métaux	$\rho \leq 10^{-5} \Omega.cm$ .	$\sigma = 10^6 \text{ à } 10^4 \Omega^{-1}.cm^{-1}$
Semi-conducteurs	$10^{-3} \leq \rho \leq 10^4 \Omega.cm$ .	$\sigma = 10^2 \text{ à } 10^{-10} \Omega^{-1}.cm^{-1}$
Isolants	$\rho > 10^8 \Omega.cm$	$\sigma = 10^{-14} \text{ à } 10^{-16} \Omega^{-1}.cm^{-1}$

### I.3 : La bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC)

Rappelons-nous que la couche de valence d'un atome représente une bande d'un certain niveau énergétique et que les électrons de valence sont confinés à cette bande. Lorsqu'un électron acquiert assez d'énergie additionnelle d'une source externe, il peut quitter la couche de valence, devenir un électron libre et exister dans ce que l'on désigne comme étant la bande de conduction [4].

Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure (par exemple, l'absorption d'un photon). La bande interdite correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur est l'électronvolt.

Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction du courant. La conduction du courant peut être considérée de façon tout à fait équivalente en termes de trous d'électron se déplaçant dans la bande de valence

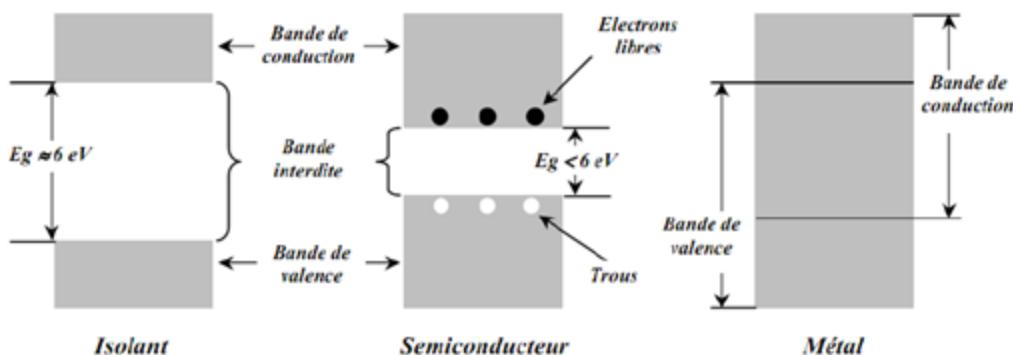
### I.4 : Électrons de valence

Les électrons sur les orbites plus éloignées du noyau ont une énergie plus grande et sont moins fortement liés à l'atome que ceux situés plus près du noyau. Ceci s'explique du fait que la force d'attraction entre les charges positives du noyau et les charges négatives des électrons diminue à mesure qu'on s'éloigne du noyau. Les électrons avec les niveaux d'énergie les plus élevées existent dans la couche la plus éloignée d'un atome et sont relativement moins liés à cet atome. La couche la plus éloignée est connue sous le nom de couche de valence et les

électrons dans cette couche sont appelés électrons de valence [5]. Ces électrons de valence contribuent aux réactions chimiques et aux liaisons à l'intérieur de la structure d'un matériau, déterminant ses propriétés électriques.

### I-5 : L'énergie de Gap

En terme d'énergie, la différence entre la bande de valence et la bande de conduction est appelée un écart énergétique [6]. Il s'agit en fait de la quantité d'énergie que doit avoir un électron pour sauter de la bande de valence vers la bande de conduction. Une fois dans la bande de conduction, l'électron est libre de se déplacer à travers le matériau et n'est plus lié à aucun atome particulier.



**Figure I.1 :** Structure en bandes d'énergie des matériaux ; isolants, semi-conducteurs et métaux [6].

Pour savoir si un matériau est isolant, conducteur ou semi-conducteur, il faut s'intéresser aux remplissages des bandes de valence et de conduction et à la taille du gap, à l'état fondamental de la matière.

- Si la bande de conduction est partiellement remplie, quel que soit la taille du gap, des électrons au sein du matériau participent à la conduction électrique : le matériau est conducteur.
- Si la bande de conduction est vide :
  - si le gap est grand, aucun électron du matériau ne peut participer à la conduction : le matériau est isolant ;
  - si le gap est suffisamment petit, le matériau est, au repos, « isolant ». Mais la moindre excitation, thermique ou électrique, permet à certains électrons de la bande de valence de franchir le gap et le matériau devient conducteur. On parle alors de matériau semi-conducteur.

Une autre définition : lorsqu'un électron quitte la bande de valence pour la bande de conduction, on dit qu'il y a création d'un trou : c'est une lacune en charge négative, assimilable à une charge positive.

## **I.6 : Les Cristaux et les types des liaisons**

Les cristaux sont classés selon la nature des liaisons établies entre les différents atomes ou molécules. Il existe quatre types de liaisons différentes :

### **I.6.1 : Les liaisons covalentes**

Ces liaisons s'établissent entre les éléments de la colonne IV de la classification périodique (C, Si, Ge, Sn...) et forment ainsi des cristaux covalents. Les éléments de la colonne IV possèdent quatre électrons périphériques appelés électrons de valence. Ces électrons de valence forment quatre liaisons avec quatre autres atomes voisins.

Les cristaux covalents sont aussi formés par la liaison de métalloïdes (éléments non métalliques ; B, C, N...) ou par un métalloïde et un autre élément peu électropositif (BN, AlN, SiC, SiO<sub>2</sub>....). En conséquence, les cristaux formés ont une grande dureté résultante de fortes liaisons covalentes et conductibilités électrique et ionique faibles. En générale, ce type de liaison est trouvé entre deux atomes proches en valeurs d'électronégativités. Alors, les deux électrons sont mises en orbital hybride pour former une liaison covalente. Ils ont de spin différent et ils sont tous deux partagés entre les deux noyaux de deux atomes considérés d'une façon symétrique.

### **I.6.2 : Les liaisons ioniques**

Elles sont responsables de la formation des cristaux ioniques. L'association de l'un des éléments alcalins de la colonne I de la classification périodique (élément fortement électropositif ; Li, Na, K, Rb, Cs) avec l'un des éléments halogènes de la colonne VII de la classification périodique (élément fortement électronégatif ; F, Cl, Br) permet la formation par attraction coulombienne de cristaux ioniques tels que LiF, NaCl et KBr. La propriété physique la plus importante de ce type de cristaux résulte de l'importante énergie de liaisons entre atomes, elle forme des cristaux durs. Cette liaison est formée essentiellement entre les ions mais pas les atomes, cette liaison possède un caractère de polarité puissant. Le nuage électronique entre les deux noyaux est très asymétrique, il est attiré beaucoup plus vers le noyau le plus électronégatif. Ce type de liaison est souvent présent entre les éléments de l'extrême gauche et l'extrême droite de tableau périodique.

### I.6.3 : Les liaisons métalliques

Ces liaisons forment les métaux, elles sont formées par des éléments électropositifs ayant un seul électron périphérique. Dans ce type de métaux conducteur, l'électron périphérique, électron libre, est responsable de la conduction électrique. Parmi les métaux, le cuivre (Cu), l'argent (Ag) et l'or (Au) sont des meilleurs conducteurs de courant. En générale, les métaux sont moins durs et fondent à basse température

### I.6.4 : Les liaisons de Van-Der-Waals

Ces liaisons sont responsables de la formation des cristaux moléculaires. Dans ce type de cristaux, les forces d'interaction sont importantes à l'intérieur de la molécule mais très faibles entre elles (force de type Van der Waals). En conséquence, ces cristaux sont peu résistants et leurs températures de fusion et d'ébullition sont très basses.

**Remarque :** Le graphite est un matériau solide formé par des liaisons mixtes (les liaisons de van der Waals et les liaisons covalentes)

## I.7 : Les différents types des semi-conducteurs :

Par son habilité à conduire le courant, un semi-conducteur est un matériau se situant entre le conducteur et l'isolant. Un semi-conducteur à l'état pur (intrinsèque) n'est pas un bon conducteur ni un bon isolant. Les éléments uniques les plus utilisés pour les semi-conducteurs sont le silicium, le germanium et le carbone [7].

Il existe deux types de semi-conducteurs, l'un pur dit intrinsèque et l'autre dopé appelé extrinsèque.

### I.7.1 : Les semi-conducteurs intrinsèques :

Ce sont des semi-conducteurs très purs et très bien cristallisés présentant un réseau cristallin parfaitement périodique tout en ayant un taux d'impuretés très faible (moins de 1 atome d'impureté pour 10<sup>13</sup> atomes de l'élément semi-conducteur). Ils se comportent comme des isolants à très basse température et leur conductivité augmente avec la température, la figure ci-dessous donne un résumé global des semi-conducteurs intrinsèques du point de vu structure de bandes et distributions des charges [8].

### I.7.2 : Les semi-conducteurs extrinsèques

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques, tout en gardant le degré de pureté initial nettement supérieur au taux du dopage, lui conférant des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, etc...) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc...) [9].

## **I.8 : Les différents groupes des semi-conducteurs:**

Les semi-conducteurs sont classés selon leur composition chimique. Il existe des semi-conducteurs élémentaires tels que le silicium (Si), le germanium (Ge) et l'étain gris ( $\alpha$ -Sn), qui appartiennent tous au groupe IV du tableau périodique. Il existe également des semi-conducteurs composites, binaires, ternaires, quaternaires, voire quinaires, respectivement constitués de deux, trois, quatre ou cinq espèces chimiques différentes. Ces éléments peuvent être du groupe IV, comme dans le cas carbure de silicium, mais il est plus courant qu'il s'agisse d'éléments d'autres groupes, les plus courants étant les semi-conducteurs III-V, constitués d'éléments du groupe III (aluminium, gallium, indium, etc.) et d'éléments du groupe V (azote, phosphore, arsenic, antimoine, etc.), et aussi il existe d'autre semi-conducteur composites , binaire , ternaire .....des type II-VI constitués d'éléments du groupe II et d'autre éléments du groupe VI .

### **I.8.1 : Les Semi-conducteurs IV :**

Les éléments du groupe IV sont exceptionnels dans le tableau périodique en ce sens que l'enveloppe extérieure des atomes individuels est exactement à moitié remplie par un échange de quatre électrons de la coque extérieure avec un autre atome de Si, une structure cristalline tridimensionnelle sans direction préférentielle peut être réalisée. On peut aussi combiner deux différents groupes semi-conducteurs IV pour obtenir un matériau composé tel que le SiC (carbure de silicium). SiC est une matière proche de la ligne frontière entre les semi-conducteurs et des isolants avec une constante de réseau de 0,436 nm et un écart d'énergie de 3,0 eV (413 nm).

### **I.8.2 : Les semi-conducteurs II-VI:**

Les composés II-VI constituent une classe de matériaux semi-conducteurs qui, par certaines de leurs propriétés, peuvent se comparer aux semi-conducteurs III-V (GaAs-InP). Jusqu'à présent leur développement s'est trouvé principalement lié aux besoins de la détection et de l'imagerie infrarouge dans les fenêtres de transmission atmosphérique à 8–12  $\mu\text{m}$  et 3–5  $\mu\text{m}$ , et plus récemment dans les longueurs d'onde correspondant aux transmissions optiques. Matériaux difficiles à fabriquer par des méthodes classiques, ils profitent cependant aujourd'hui des très importants progrès réalisés dans les techniques d'épitaxie. On peut ainsi penser pouvoir mieux mettre à profit tout un ensemble de propriétés remarquables pour la réalisation de nouveaux dispositifs.

### I.8.3 : Définition des Semi-conducteurs III-V

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la III<sup>ème</sup> colonne et d'un élément de la V<sup>ème</sup> colonne de la classification périodique de Mendeleïev.

Ces matériaux sont principalement utilisés en microélectronique pour des circuits intégrés, dans les cellules photovoltaïques et dans les dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes [10]. Ces composés sont stables dans la structure zinc-blende, et parfois ce cristallisent dans la structure wurtzite [11].

Les semi-conducteurs III-V à base de phosphore (p) sont des semi-conducteurs III-V formés à partir d'un élément de la III<sup>ème</sup> colonne de la classification périodique de Mendeleïev et l'atome de phosphore.

Les liaisons chimiques entre les atomes sont fortement covalentes avec une mise en commun d'électrons entre les atomes d'éléments III<sup>ème</sup> et ceux d'éléments V<sup>ème</sup> [12]. Cependant, il existe aussi un faible caractère ionique dans les liaisons en raison de la différence d'électronegativité entre les éléments III et V.

Le tableau I.2 : regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut et bas représentent respectivement la masse atomique et le nombre atomique).

**Tableau I.2 :** Extrait de la classification périodique des éléments [13].

Colonne III	Colonne V
${}^1_5\text{B}$	${}^{14}_7\text{N}$
${}^{27}_{13}\text{Al}$	${}^{31}_{15}\text{P}$
${}^{70}_{31}\text{Ga}$	${}^{75}_{33}\text{As}$
${}^{115}_{49}\text{In}$	${}^{122}_{51}\text{Sb}$

**Tableau I.3 :** Caractéristique des éléments de la III colonne [14.15.16.17]

	B	Al	Ga	In
<b>Nom systématique</b>	Bore	Aluminuim	Gallium	Indium
<b>Configuration électronique</b>	[He]2S <sup>2</sup> 2P <sup>1</sup>	[Ne] 3S <sup>2</sup> 3P <sup>1</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4S <sup>2</sup> 4P <sup>1</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5S <sup>2</sup> 5P <sup>1</sup>
<b>Electronégativité (sur l'échelle de Pauling)</b>	2.04	1.61	1.81	1.78
<b>Conductivité électrique (s.m<sup>-1</sup>)</b>	$1.10^{-4}$	$37,7.10^6$	$6,78.10^6$	$11,6.10^6$
<b>Masse volumique (kg/m<sup>3</sup>)</b>	2460	2700	5904	7310
<b>Electron de valence</b>	3	3	3	3

**Tableau I.4 :** Caractéristique des éléments de la V colonne [14.15.16.17]

	N	P	As	Sb
<b>Nom systématique</b>	Azote	phosphore	Arsenic	Antimoine
<b>Configuration électronique</b>	[He]2S <sup>2</sup> 2 <sup>3</sup>	[Ne]3S <sup>2</sup> 3P <sup>3</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4S <sup>2</sup> 4P <sup>3</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5S <sup>2</sup> 5P <sup>3</sup>
<b>Electronégativité (sur l'échelle de Pauling)</b>	3.04	2.19	2.18	2.05
<b>Conductivité électrique (s.m<sup>-1</sup>)</b>		1.10 <sup>-9</sup>	3,45.10 <sup>6</sup>	2,88.10 <sup>6</sup>
<b>Masse volumique (kg/m3)</b>	1251	1823	5727	6697
<b>Electron de valence</b>	5	5	5	5

Lorsque l'électronégativité de phosphore est supérieure (électronégativité est de 2.19 sur l'échelle de Pauling) que le Bore et Indium (électronégativité est de 2.04 et 1.78 respectivement sur l'échelle de Pauling) l'atome de phosphore attire les électrons de Bore et d'indium [15].

De ce fait, dans les matériaux III-V, les liaisons atomiques ne sont pas simplement covalentes comme dans le silicium. Elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V sur ceux du groupe III. Dans le cas du phosphure d'indium, le phosphore possède cinq électrons périphériques et l'indium trois. Dans le cristal, chaque atome de phosphore est entouré de quatre atomes d'indium, et chaque atome d'indium est entouré de quatre atomes de phosphore. Il se produit alors un échange d'électrons, et le cristal se construit avec les ions **P<sup>-3</sup>** et **In<sup>+3</sup>**, qui ont tous quatre électrons périphériques. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement ionique et partiellement covalent des liaisons (semi-conducteurs polaires), qui sont orientées dans l'espace suivant les axes de symétrie d'un tétraèdre régulier [18].

Les matériaux semi-conducteurs de la colonne III de la classification de Mendeleïev possèdent trois électrons de valence sur leurs dernières orbitales **s** et **p**. On prend l'exemple de l'indium qui a la structure électronique **5S<sup>2</sup>5P<sup>1</sup>** par contre les éléments de la colonne V ont cinq électrons de valence sur leurs dernières orbitales **nS<sup>2</sup>nP<sup>3</sup>**. L'arrangement des atomes forme des orbitales atomiques hybrides de type **SP<sup>3</sup>**.

## I.9 : Les différents types des composés des S/C III-V

Certains cristaux composés de différents éléments peuvent également présenter des propriétés semi-conductrices. Il existe notamment des semi-conducteurs dits III-V et II-VI.

Dans cette catégorie, le semi-conducteur est constitué d'au moins deux types d'atomes différents. Les semi-conducteurs III-V sont classés en trois types de composés ; les composés binaires, ternaires et les composés quaternaires.

### I.9.1 Les composés binaires :

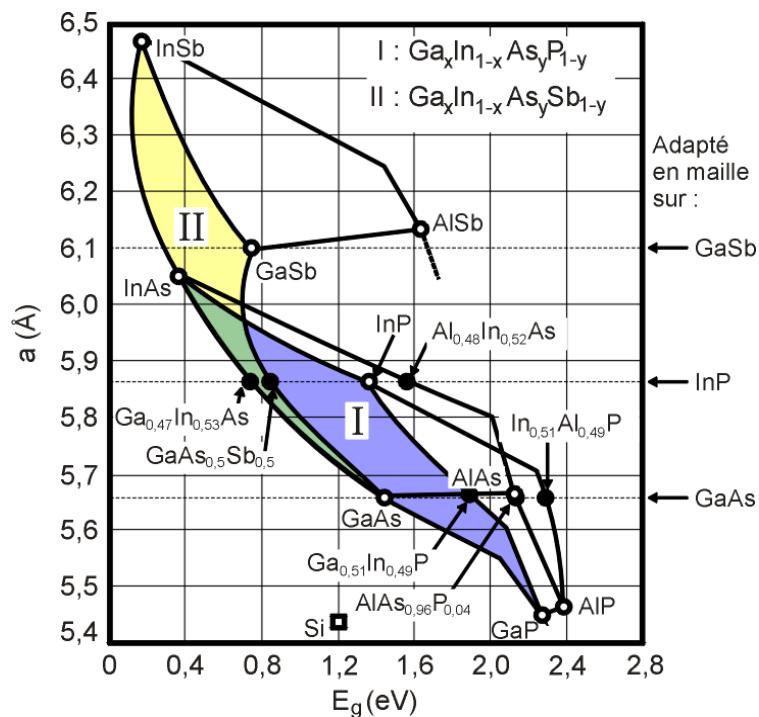
Les semi-conducteurs binaires de la classe (III-V) sont composés d'un élément de la colonne III et d'un autre élément de la colonne V de la classification périodique c'est-à-dire Les semi-conducteurs binaires sont composés de deux atomes dont la somme d'électrons de valence des deux atomes égale à huit.

Parmi tous les composés binaires possibles, tous n'ont pas le même intérêt potentiel. L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bandes, montre que les éléments les plus légers donnent des composés à large bande interdite dont les propriétés se rapprochent de celles des isolants.

Les composés incluant le bore, l'aluminium, ou l'azote, entrent dans cette catégorie ; Ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide [19]. qui demande des semi-conducteurs, à forte mobilité de porteurs, ou pour l'optoélectronique où une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces [20].

**Tableau I.5 :** Paramètres caractéristiques pour les principaux composés III-V [21.22.23].

Composé III-V	Nomenclature	Maille	Dir/indir	Gap (eV)	a (Å <sup>0</sup> )
<b>AlN</b>	Nitrate d'aluminium	Wurtzite	dir	6.28	4.380
<b>AlP</b>	Phosphure d'aluminium	zinc-blende	dir	2.45	5.463
<b>AlAs</b>	Arséniate d'aluminium	zinc-blende	indir	2.16	5.661
<b>AlSb</b>	Antimoniure d'aluminium	zinc-blende	indir	1.58	6.135
<b>GaN</b>	Nitrate de gallium	Wurtzite	dir	3.36	4.520
<b>GaP</b>	Phosphure de gallium	zinc-blende	indir	2.26	5.449
<b>GaAs</b>	Arséniate de gallium	zinc-blende	dir	1.42	5.653
<b>GaSb</b>	Antimoniure de gallium	zinc-blende	dir	0.72	6.095
<b>InN</b>	Nitrate d'indium	Wurtzite	dir	1.2	3.548
<b>InP</b>	Phosphure d'indium	zinc-blende	dir	1.35	5.868
<b>InAs</b>	Arséniate d'indium	zinc-blende	dir	0.36	6.058
<b>InSb</b>	Antimoniure d'indium	zinc-blende	dir	0.17	6.479
<b>BP</b>	Phosphure de bore	zinc-blende	indir	2.1	4.548



**Figure I.2 :** Evolutions de l'énergie de bande interdite et du paramètre cristallin des alliages de composés III-V [24].

Le diagramme de la figure I.2 représente les variations de l'énergie de bande interdite en fonction du paramètre cristallin  $a$  qui varie lui-même avec la composition. Les points du graphe figurent la position des composés binaires stœchiométriques, et les lignes représentent l'évolution du gap  $E_g$  et du paramètre cristallin  $a$ , en fonction de la composition des alliages ternaires. Certaines lignes présentent un point anguleux qui dénote une transition entre un gap direct et un gap indirect. Ce diagramme est donc très important parce qu'il permet de connaître la composition de tout alliage ternaire susceptible d'être déposé en couche mince, par épitaxie, sur un substrat binaire comme GaAs ou InP. Les matériaux III-V offrent donc une grande variété de compositions permettant de modifier leurs propriétés électroniques.

### I.9.2 : Les composés ternaires et quaternaires :

L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par un autre élément de la même colonne. On sait par exemple obtenir des alliages ternaires ou quaternaires qui sont identifiés de la façon suivante [25] :

**Composés ternaires :** S'il y a substitution de 2 atomes sur l'un des sous réseaux, soit  $A_{1-x} A_x B$  Exemple:  $In_{1-x} Mn_x P$ , lorsque la composition exacte compte peu, on

écrit tout court InMnP

**Composés quaternaires (1+3) :** S'il y a substitution de 3 atomes sur des sous réseaux soit :

$A_x A'_y A''_{(1-x-y)} B$ . Exemple Ga In Al P.

**Composés quaternaires (2+2):** S'il y a substitution de 2 atomes sur chacun des deux sous Réseaux, soit  $A_x A_{(1-x)} B_y B_{(1-y)}$ . Exemple  $Ga_x In_{(1-x)} P_y As_{(1-y)}$ .

## I.10 : D'definitions des matériaux étudiés

### I.10.1 : Définition de phosphure d'indium InP :

Le phosphore d'indium est un composé inorganique de formule InP. C'est un semi-conducteur binaire de type III-V, constitué d'indium et de phosphore utilisé en micro-électronique. [26.27] Le phosphure d'indium est utilisé dans les applications électroniques à haute fréquence et à haute puissance, à cause de sa plus grande mobilité électronique (mobilité électronique de InP est :  $0,46 \text{ m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  et la mobilité de trou est :  $0,015 \text{ m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ) comparée à celles des semi-conducteurs plus communs, comme le silicium et l'arsénure de gallium. Il possède un gap direct (l'énergie de bande interdite de InP est : 1.344 eV à 300 K), ce qui le rend apte à utilisation en optoélectroniques, comme dans la fabrication des diodes laser [28].

### I.10.2 : Définition de phosphure de bore BP :

Le phosphure de bore (ou monophosphure de bore) est un composé inorganique de phosphore et de bore. C'est un semi-conducteur III-V avec un gap direct (l'énergie de bande interdite de BP est : 2,1 eV) qui adopte une structure de type blende [26]. Le phosphure de bore est utilisé, entre autres, en tant que matériau dans des diodes électroluminescentes (LED) particulières (Le phosphure de bore est utilisé, entre autres, en tant que matériau dans des diodes électroluminescentes (LED) particulières).

### I.10.3 : Définition de Vanadium (l'élément de dopage)

Le vanadium fut découvert en 1801 à Mexico par A.M Del Rio contesté, Puis redécouvert en 1831 par N.G Selfström à Falun, en suède [29], étymologie du nom: Vient de vanadis, déesse de la beauté dans la mythologie scandinave. Le vanadium, classé parmi les 2 ème éléments les plus répandus dans toute la lithosphère, est situé à des niveaux de Concentrations peu élevés : 0.07% en moyenne, pouvant aller jusqu'à 2%. Le vanadium se rencontre dans la nature sous forme de composés chimiques présents dans plus de 65 espèces de minéraux, l'en trouvé également dans les gisements de pétrole. Le vanadium est l'élément chimique de symbole V, de numéro atomique 23 et de configuration électronique [Ar] 3d<sup>3</sup> 4s<sup>2</sup> situé à la 5 ième colonne du tableau de Mendeleïev. Le vanadium est un élément mono

isotopique, mais pas un élément mono-nucléidique. Sa masse atomique standard est de 50,9415 a.u, très proche de la masse isotopique de 51V. Le vanadium dans la nature est formé de 2 isotopes : l'isotope 50V à 0,24 %, très faiblement radioactif dû à sa demi-vie extrêmement longue de  $1,5 \times 10^{17}$  Ans ; et l'isotope 51V à 99,76 %, stable [30]. Dans le cristal les atomes de vanadium occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées, sous sa structure cristalline l'oxyde de vanadium est un semi-conducteur [29].

### I.11 : Propriétés physiques des semi-conducteur III-V

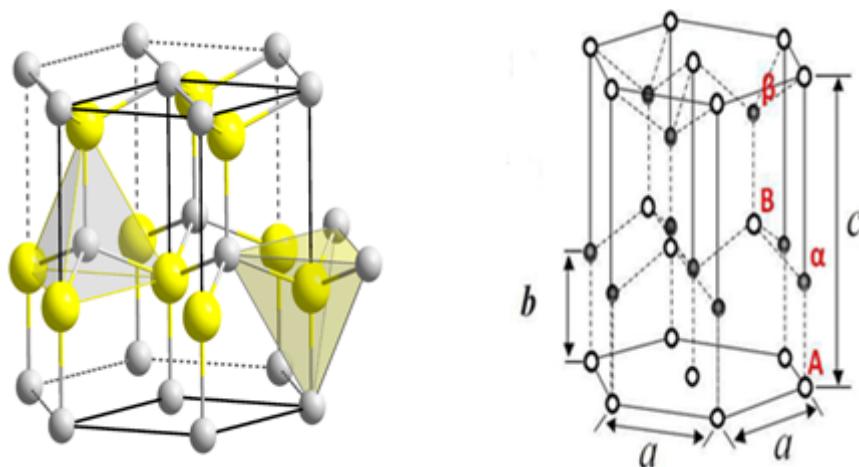
Les matériaux semi-conducteurs sont exclusivement des solides cristallins. Leurs propriétés électroniques, optiques, mécaniques et thermiques sont donc liées à la géométrie particulière qui représente l'arrangement des atomes au sein du matériau : le réseau cristallin.

#### I.11.1 : Le paramètre de maille (a) :

Le paramètre de maille d'une telle structure dépend de la nature des éléments chimiques mis en jeu. Une maille cristalline est d'autant plus grande que le numéro atomique des éléments la constituant est grand et inversement. [31]

#### I.11.2 : structure wurtzite :

La structure cristalline wurtzite, nommée d'après le minéral wurtzite, est la structure cristalline de nombreux composés binaires. Elle fait partie du système cristallin hexagonal. Le prototype chimique adopté par convention est le sulfure de zinc ZnS, bien que le minéral wurtzite soit un composé poly-atomique (à cause des impuretés). Parmi les composés qui peuvent adopter la structure wurtzite, en dehors de la wurtzite elle-même, on peut citer : AgI, ZnO, CdS, CdSe,  $\alpha$ -SiC, GaN, AlN, BN et d'autres semi-conducteurs. Dans la plupart de ces composés, la wurtzite n'est pas la forme préférentielle du cristal ordinaire, mais cette structure peut être favorisée dans les formes nanocristallines du matériau.

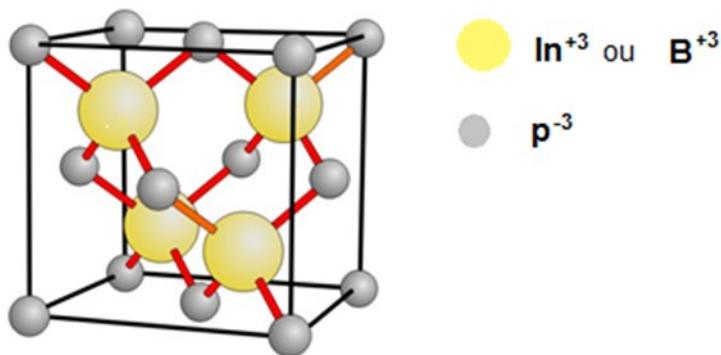


**Figure I.3 :** la structure de wurtzite

### I.11.3 : Structure Zinc-Blende :

Le phosphure d'indium et de bore possède comme la plupart des semi-conducteurs III-V (GaAs, InAs, etc.) une structure de type « blende » dite aussi sphalérite [32].

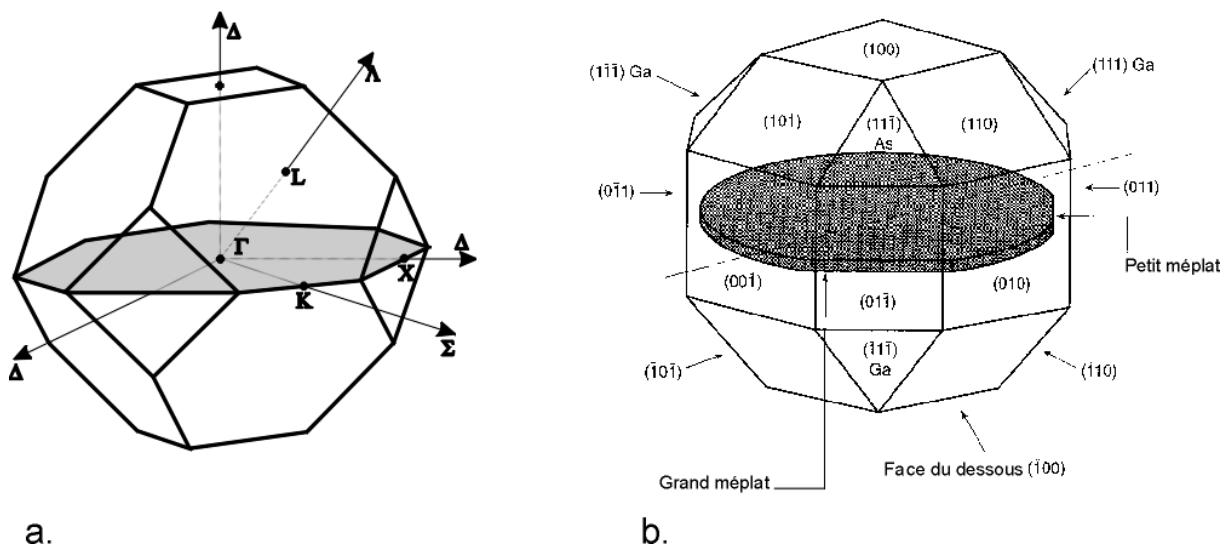
C'est-à-dire deux mailles cubiques faces centrées (c.f.c) de chacun des deux composants imbriquées et décalées d'un vecteur ( $1/4; 1/4; 1/4$ ), ou d'un autre point de vue, une maille c.f.c de l'un des constituants dont quatre des huit sites tétraédriques sont occupés par l'autre constituant. Il possède donc une géométrie tétragonale où chaque ion indium ou bore est lié à quatre ions phosphore, et vice-versa [18].



**Figure I.4 :** Structure cristalline de phosphure d'indium et le phosphure de bore dans la maille de zinc blende [33].

### I.11.4 : Le réseau réciproque et la première zone de Brillouin

Le réseau réciproque du réseau de Bravais correspondant à la structure blende de zinc est un réseau cubique centré. La première zone de Brillouin du réseau réciproque a la forme octaèdre tronqué (voir figure I.5) par les six faces d'un cube. Elle présente un centre de symétrie à l'origine noté  $\Gamma$  et les axes de symétrie  $\Delta$ ,  $\lambda$ , et  $\zeta$ . Les points de croisement de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin sont les points de haute symétrie, et ils jouent un rôle primordial dans la structure de bande [33].



**Figure I.5 :** a) première zone de Brillouin d'un cristal Zinc-Blende, b) plans et directions cristallographiques d'un substrat de InP [34].

### I.11.5 : Les propriétés des deux maille (ZnS blende et wurtzite)

**Tableau I.6** : Paramètres de chaque maille [35.36]

	ZnS blonde	ZnS wurtzite
<b>La maille</b>	Cubique à face center (fcf)	Hexagonal
<b>Paramètre de maille</b>	$a = 5.409 \text{ \AA}^0$ $Z = 4 \quad \rho = 4.1 \text{ g.cm}^{-3}$	$a = 3.811 \text{ \AA}^0 \quad b = 6.234 \text{ \AA}^0$ $Z = 6 \quad \rho = 3.98 \text{ g.cm}^{-3}$
<b>Motif périodique</b>	ZnS	Zn <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
<b>Position atomique</b>	Zn <sup>2+</sup> : (0, 0, 0) Zn <sup>2+</sup> : (1/2, 1/2, 0) Zn <sup>2+</sup> : (1/2, 0, 1/2) Zn <sup>2+</sup> : (0, 1/2, 1/2) S <sup>-2</sup> : (1/4, 1/4, 1/4)	Zn <sup>+2</sup> : (0, 0, 0) : (2/3, 1/2, 1/2) S <sup>-2</sup> : (0, 0, 5/8) : (2/3, 1/3, 1/8)
<b>Distance interatomique</b>	D <sub>Zn-S</sub> = 2.342 Å <sup>0</sup>	D <sub>Zn-S</sub> = 2.342 Å <sup>0</sup> r <sub>Zn+2</sub> = 0.60 Å <sup>0</sup> R <sub>s-2</sub> = 1.84 Å <sup>0</sup>
<b>Coordinence</b>	[Zn <sup>+2</sup> ] = 4 [S <sup>-2</sup> ] = 4	[Zn <sup>+2</sup> ] = 4 [S <sup>-2</sup> ] = 4
<b>Compacité</b>	0.74	0.74
<b>Le nombre de voisin</b>	1	2

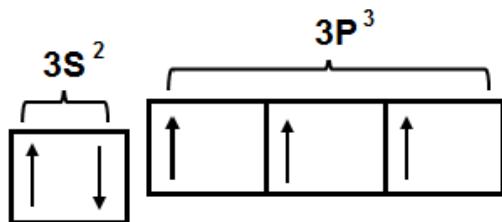
## I.12 : Propriétés électroniques

La famille des matériaux semi-conducteurs, peut être divisée en deux groupes : les matériaux à gap direct, comme la plupart des composés issus des colonnes III et V du tableau périodique des éléments chimiques, et les matériaux à gap indirect, comme le silicium (colonne IV).

### I.12.1 : Structure électronique du phosphore (P) :

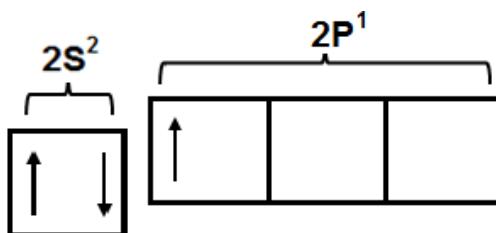
Dans l'atome du phosphore (P) il y a 15 électrons, la configuration électronique du phosphore est donnée par la forme condensée suivante : P: [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>3</sup>

La distribution des électrons obéie au principe d'exclusion de Pauli et à la règle de Hund.



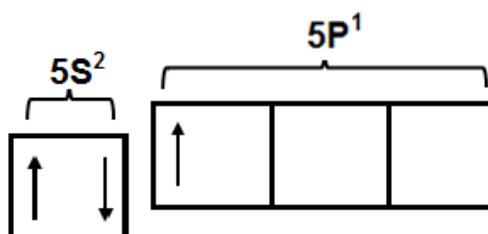
### I.12.2 : Structure électronique de bore B et indium In :

L'atome de bore possède 5 électrons, la configuration électronique de bore est donnée par la forme condensée suivante : B : [He]2S<sup>2</sup> 2P<sup>1</sup>



L'atome d'indium possède 49 électrons, la configuration électronique d'indium est donnée par la forme condensée suivante : In : [Kr] 4d<sup>10</sup> 5S<sup>2</sup> 5P<sup>1</sup>

La distribution des électrons obéie au principe d'exclusion de Pauli et à la règle de Hund.



### I.12.3 : L'hybridation des orbitales atomiques :

La théorie d'hybridation a été développée au cours des années 1930, notamment par le chimiste américain Linus PAULING, prix NOBEL de Chimie en 1954 [37].

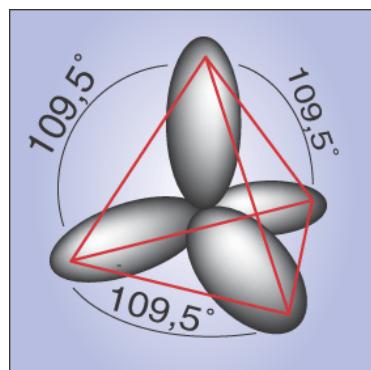
L'hybridation est la transformation des orbitales de l'atome pour les adapter à une meilleure description de la géométrie moléculaire.

L'hybridation consiste en le mélange d'orbitales d'un atome de manière à former des nouvelles orbitales hybrides qui permettent de mieux décrire qualitativement les liaisons entre atomes. Les orbitales hybrides résultantes sont très utiles pour expliquer la forme des orbitales moléculaires des molécules [38]. Les orbitales hybrides ou mixtes ne sont pas des pures orbitales atomique S ou P (ou d) comme dans le cas des atomes isolés, mais elles sont obtenues par recombinaisons pondérées entre orbitales S et P (éventuellement d) par activation de l'atome (passage de l'état fondamental à l'état excité).

L'opération mathématique qui permet d'obtenir les orbitales hybrides, s'appelle hybridation des orbitales. Il existe divers types d'hybridations. Parmi les principaux on a :

- I. Hybridation tétragonale ou tétraédrique  $\text{SP}^3$
- II. Hybridation trigonale  $\text{SP}^2$ .
- III. Hybridation diagonale  $\text{SP}$
- IV. Hybridation des orbitales d.

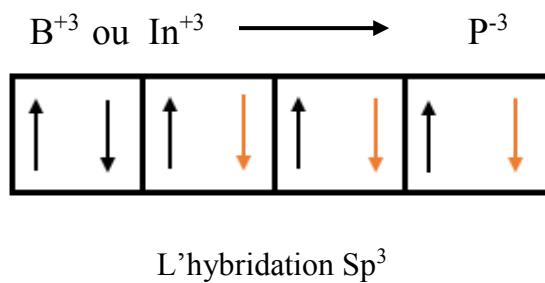
Les semi-conducteurs III-V provoquent une hybridation de type  $\text{SP}^3$  qui a la géométrie tétraédrique suivante :



**Figure I.6 :** L'hybridation des orbitales atomiques de type  $\text{SP}^3$

Les atomes III-V ne possèdent que III électrons de valence sur leurs dernières orbitales s et p contre V sur les orbitales s et p. La liaison III-V résulte donc de l'hybridation  $\text{sp}^3$  des orbitales atomiques (liaison covalente). L'hybridation  $\text{sp}^3$  met en jeu le mélange d'une OA s et de trois

OA p. La combinaison de ces quatre OA donne lieu à quatre hybrides sp<sub>3</sub> orientées à 109,5° l'une de l'autre.

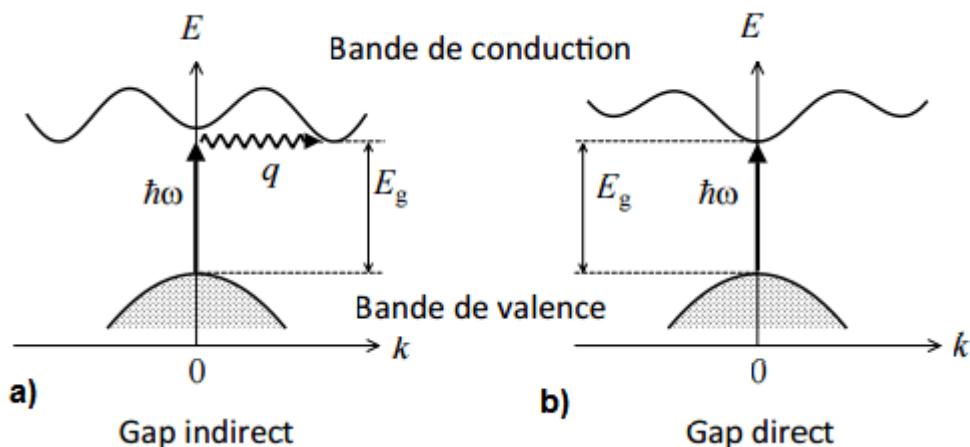


#### I.12.4 : Gap direct et indirect :

En physique des semi-conducteurs, on appelle gap la largeur de la bande interdite, laquelle est l'intervalle d'énergies situé entre l'état de plus basse énergie de la bande de conduction et l'état de plus haute énergie de la bande de valence [6].

On parle de gap direct lorsque ces deux extrêmes correspondent au même quasi-moment et de gap indirect lorsque la différence entre les vecteurs d'onde de ces deux extrêmes est non nulle [39]

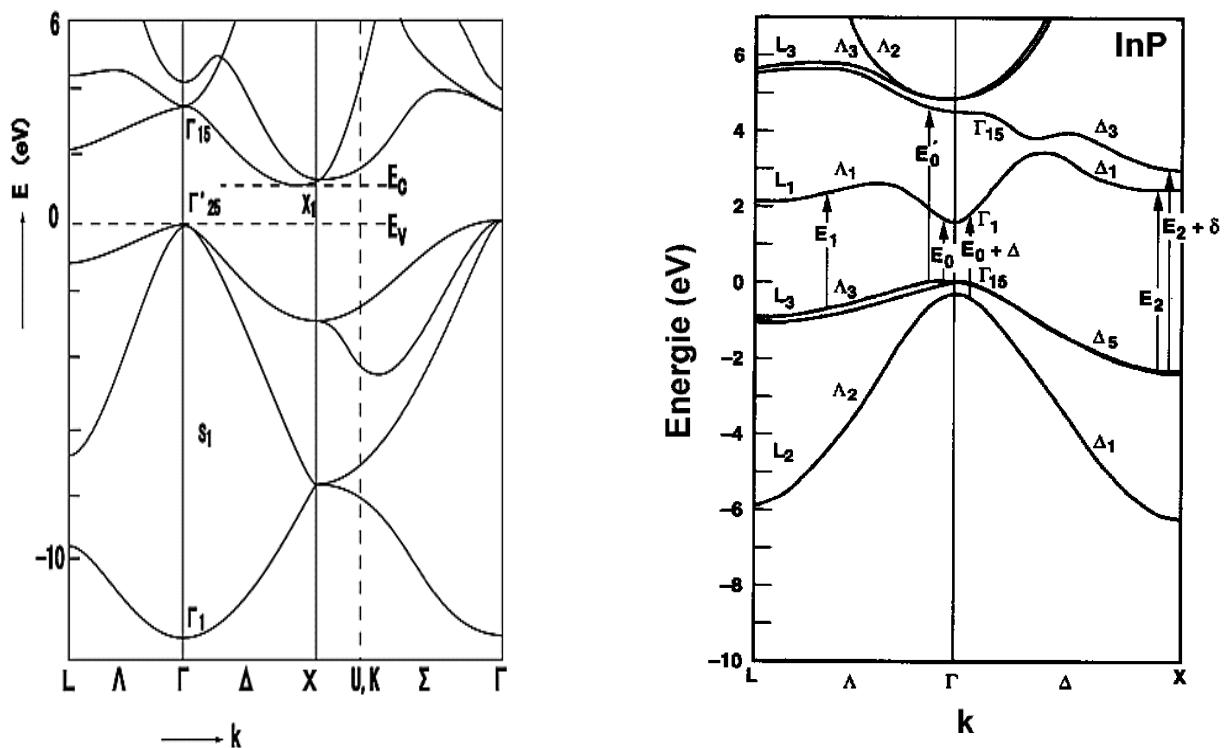
Un certain nombre de semi-conducteurs III-V sont à gap direct, comme le phosphure d'indium **InP**, tandis que d'autres sont à gap indirect, comme le phosphure de bore **BP**.



**Figure I.7 :** La structure des bandes d'énergie: gap direct et gap indirect [39].

### I.12.5 : Structure de bande d'énergie :

La description la plus significative des surfaces d'énergie offertes aux électrons s'effectue dans l'espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde  $k$ . On simplifie généralement cette description en considérant les variations de l'énergie  $E$  en fonction de  $k$  selon les directions de plus haute symétrie de cet espace. Dans ces directions, et en se limitant à la première zone de Brillouin, la structure des bandes dans les composés III-V, qui nous intéressent, présente l'allure typique de la figure I-8 représentant la structure de bandes du phosphure d'indium et le phosphure de bore .



**Figure I.8 :** structure de bandes du phosphure de bore à gap indirect et le phosphure d'indium à gap direct.

### I.13 : Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés physiques des matériaux III-V ainsi que les structures cristallines, les bandes d'énergie. L'utilisation des matériaux composés apporté de nombreux avantages en termes des propriétés des matériaux. En effet, le but de leur fabrication est de profiter des bonnes propriétés de chaque matériau afin d'en former un qui sera mieux adapté à certaines application. La combinaison de deux matériaux ou plus, permet donc d'améliorer les propriétés d'un matériau. Cela a fait l'objet de plusieurs études et l'intérêt de plusieurs chercheurs.

Par conséquent, à travers ce chapitre nous avons conclu que :

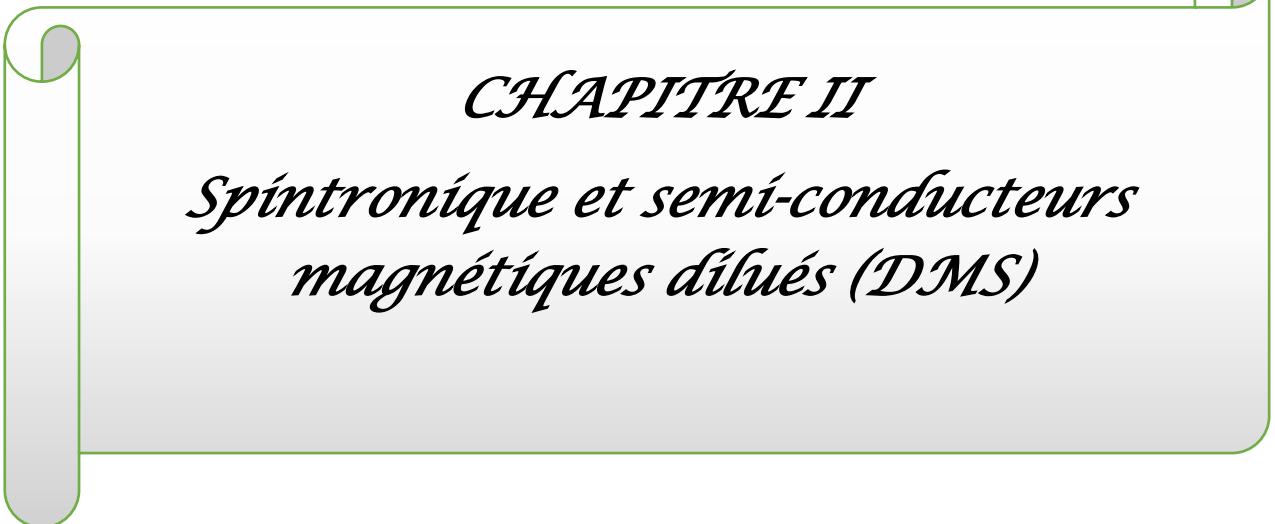
- Ces composés sont stables dans la structure zinc-blende, et parfois se cristallisent dans la structure wurtzite.
- Dans les composés des semi-conducteur III-V, l'arrangement des atomes forme des orbitales atomiques hybrides de type SP3.
- Dans les composés III-V, les liaisons atomiques ne sont pas simplement covalentes.
- Les composés des semi-conducteurs III-V Ils possèdent une géométrie tétragonale où chaque ion de 3<sup>eme</sup> colonne est lié à quatre ions de la 5<sup>eme</sup> colonne, et vice-versa.
- Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde.

## Bibliographies

- [1]: S. Datta et B. Das, Appl. Phys. Lett, 56 (7) (1990)
- [2]: évolution du paramètre exciton de Bohr en fonction des propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs III-V. thèse doctorat. (2013).
- [3]: M.Thierry, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, (2001).
- [4]: Théorie des bandes sur futura-sciences.com, consulté le (22 juillet 2016)
- [5]: P.Martin et Charles E. Swenberg, Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers, 2nd ed., Oxford Science Publications, Oxford University Press, New York, (1999)
- [6]: G.MARTEL, documentation I.D.I.L, l'Université de Rouen, (2003).
- [7]: T.L. Floyd « Electronique : Composants et systèmes d'application », Ed Reynald Goulet inc, (2004).
- [8]: N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, « Physique des solides », Ed EDP Science, France, (2002).
- [9]: F. Lévy, « Physique et technologie des semi-conducteurs », Ed PPUR presses polytechniques, (1995).
- [10]: K.S.A. Butcher et T.L. Tansley, Superlattices and Microstructures 38, 1 (2005).
- [11]: J.Bolinsson, Philippe Caroff, Bernhard Mandl, Kimberly A Dick, « Wurtzite–zincblende superlattices in InAs nanowires using a supply interruption Method », Nanotechnology, vol. 22, n° 26, (2011)
- [12]: H. Mathieu, H. Fanet «Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques», Ed Dunod, Paris, (2009).
- [13]: « IUPAC Periodic Table of the Elements » 28 novembre 2016 (consulté le 26 décembre 2016).
- [14]: A.Marie Helmenstine, Ph.D. (1-4-2018), "List element - Names, atomic numbers, element Symbol" [www.thoughtco.com](http://www.thoughtco.com), Retrieved (31-8-2018).
- [15]: [www.atomer.fr /1/1b\\_electronégativité-elements.html](http://www.atomer.fr/1/1b_electronégativité-elements.html).
- [16]: "Electronegativity," in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 91st Edition (Internet Version 2011), W. M. Haynes, ed., CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL., p. 9-77
- [17]: "Electronegativity," in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 91st Edition (Internet Version 2011), W. M. Haynes, ed., CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL., p. 9-77
- [18]: L.I. Berger, Semiconductor Materials CRC Press, (1996), p. 116 (ISBN 978-0-8493-8912-2)
- [19]: R. Castagné et all. Circuits Intégrés en arsénure de Gallium. Physique, technologie et règles de conception. Masson et CINET ENST Paris, (1989).

- [20]: S.Laval .Physique des semi-conducteurs III-V, Ecole d'été d'optoélectronique(2002).
- [21]: S.Adachi. Properties of Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors. Department of Electronic Engineering. Gumma University, Japon, (2005).
- [22]: C.Klingshirn .semiconductor optics.seconde edition .springer
- [23]: fouad haj Hassan. Contribution a l'étude des propriétés électronique et structurales des composés a base de Bore et de cuivre. These doctoral (2000)
- [24]: H John. Davies, The physics of low-dimensional semiconductors, Cambridge University Press, (1998).
- [25]: B.Sabrina. Etude des états électroniques et posittonique de l'alliage AlInN dans la phase Zinc-Blinde (2002).
- [26]: Masse molaire calculée d'après « Atomic weights of the elements (2007) », sur [www.chem.qmul.ac.uk](http://www.chem.qmul.ac.uk)
- [27]: M. Kutz, Handbook of Materials Selection (John Wiley & Sons, NewYork), Chap.43, p. 1307
- [28]: I.Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans,« Evaluations Globales de la Cancérogénicité pour l'Homme, Groupe 2A : Probablement cancérogènes pour l'homme », sur <http://monographs.iarc.fr>, CIRC, 16 janvier 2009(consulté le 22 août 2009)]
- [29]: D.VOLUER, article (vanadium et composés).
- [30]: R.David. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, 2009, 90e éd., 2804 p., Relié (ISBN 978-1-420-09084-0)
- [31]: D. Bordel, thèse Doctorat, Univ Lyon, (2007).
- [32]: B.Sabrina. Etude des états électroniques et positronique de L'alliage AlInN dans la phase Zinc-Blinde (2002).
- [33]: C. Kittel, « Physique de l'état solide », Ed Dunod, Paris,(1998)
- [34]: Ph.Agnès, Caractérisation électrique et optique du nitrure de gallium hexagonal et cubique en vue de l'obtention d'émetteurs bleus (Thèse) : Institut national des sciences appliquées de Lyon, (1999).
- [35] : C.Kittel. Introduction à la physique de l'état solide, Dunod (1972)
- [36]: J.Bolinsson, Philippe Caroff, Bernhard Mandl, Kimberly A Dick, « Wurtzite–zinc blende superlattices in InAs nanowires using a supply interruption method », Nanotechnology, vol. 22, n° 26, (2011).
- [37]: H. A. Bent, Chem. Rev.; 68, 587-648 (1968)
- [38]: L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 53 1367, (1931)

[39]: J.Marc Frigerio Institut des NanoSciences de Paris. Ecole d'automne "MODELISATION" (2004).



## *CHAPITRE II*

### *Spintronique et semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)*



## **II.1 : Introduction**

Les matériaux Semi-conducteurs ont des propriétés électriques, entre les deux matériaux, les conducteurs et les isolants. Ils ne sont pas de bons conducteurs, ni de bons isolants (d'où leur nom de «semi -conducteurs»). Ils ont très peu de «électrons» parce que leurs atomes sont étroitement regroupés dans un modèle cristallin (réseau cristallin). Cependant, leur capacité à conduire l'électricité peut être grandement améliorée par l'ajout de certains «impuretés» à cette structure cristalline ainsi, produisant des électrons plus libres que trous ou vice versa.

Ce procédé d'addition d'atomes d'impuretés à des atomes de semi-conducteur que s'appelle « le dopage ».

Dans le domaine des semi-conducteurs, le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure.

Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Ces porteurs sont les électrons ou les trous. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage de trous ou d'électrons.

L'électron porte non seulement une charge mais aussi un spin et un moment magnétique associé ; ce moment magnétique de chaque électron est sensible à l'application d'un champ magnétique, mais les énergies mises en jeu sont faibles devant les fluctuations thermiques à température ambiante.

Dans un matériau ferromagnétique, l'interaction entre les spins individuels permet de les associer dans des domaines magnétiques stables à haute température.

Les propriétés magnétiques de tels matériaux sont utilisées depuis longtemps comme support pour le stockage de l'information. Plus récemment, la découverte d'assemblages artificiels de matériaux présentant des propriétés de magnétorésistance géante a suscité le développement d'une électronique de spin à base de métaux magnétiques. Ainsi, des têtes de lecture compactes et sensibles sont déjà commercialisées et on attend un nouveau type de mémoire vive d'ordinateur, la M-RAM, qui combinerait les avantages des mémoires vives actuelles (rapidité d'accès des composants à semi-conducteurs) et des mémoires de masse magnétiques (mémoire non volatile et insensible aux rayonnements).

Cette électronique de spin reste cependant difficile à intégrer dans l'électronique traditionnelle. Pour cela, il faut fabriquer des structures et des composants hybrides, associant métaux magnétiques et semi-conducteurs et cela pose des difficultés à la fois techniques et de principe.

Il y a quelques décennies, l'intérêt des DMS a été suscité, il y a quelques décennies, par les travaux sur les semi-conducteurs II-VI et III-V. L'effort récent a été concentré essentiellement sur les études de semi-conducteurs III-V dopés en V. Les DMS à base de semi-conducteurs III-V dopés au V présentent des caractéristiques importantes:

- ❖ La concentration de V peut s'élever jusqu'à une dizaine de pourcents (en utilisant des techniques d'épitaxie par jets moléculaires, MBE).
- ❖ La concentration de porteurs peut-être contrôlée dans une large gamme et permet de choisir entre des dopages de type n ou de type p.
- ❖ Des couches ferromagnétiques épitaxies de haute qualité ont été obtenues avec des températures de Curie atteignant 110 K [1].

La spintronique des semi-conducteurs vise à combiner le potentiel des semi-conducteurs classiques avec celui de la spintronique. La spintronique des matériaux à base de carbone (graphène, nanotubes de carbone ou molécules organiques) a permis d'augmenter le temps de vie et la longueur de diffusion de spin par rapport aux métaux et aux semi-conducteurs classiques. La spintronique à simple électron (utilisée en informatique quantique) et les neurones spintroniques inspirés de la bio-informatique apparaissent également comme étant des applications émergentes.

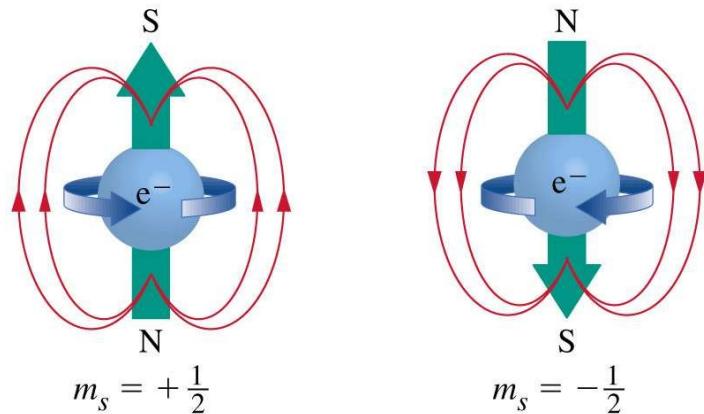
## **II.2 : La Spintronique**

### **II.2.1 : Le spin**

Le spin est une propriété quantique d'une particule qui, d'une manière imagée pourrait être décrite comme un moment cinétique dû à la rotation de cette particule sur elle-même. Le spin est l'équivalent quantique du moment cinétique en physique classique [2]. Le moment cinétique quantique a ceci d'étonnant qu'il est responsable du moment magnétique que porte une particule possédant un spin. D'une manière encore imagée, une particule possédant un spin serait un minuscule aimant [3].

Quand on lui applique un champ magnétique approprié, le spin de l'électron bascule d'une orientation à l'autre. On peut le représenter comme une minuscule aiguille de boussole

fixée sur chaque électron. Les deux valeurs qu'il peut prendre sont appelées spin haut (up) et spin bas (down) : si la rotation se fait d'ouest en est alors le spin est haut (figure II.1.a), et si la rotation est, d'est en ouest alors le spin est bas (figure II.1.b)



**Figure II.1:** Représentation de : (a) spin up, (b) spin down [4].

Les dispositifs spintroniques exploitent cette propriété, qui permet de stocker de l'information : le support matériel est divisé en minuscules zones correspondant à autant de bits d'information, et un champ magnétique est appliqué bit par bit pour orienter les spins des électrons des atomes.

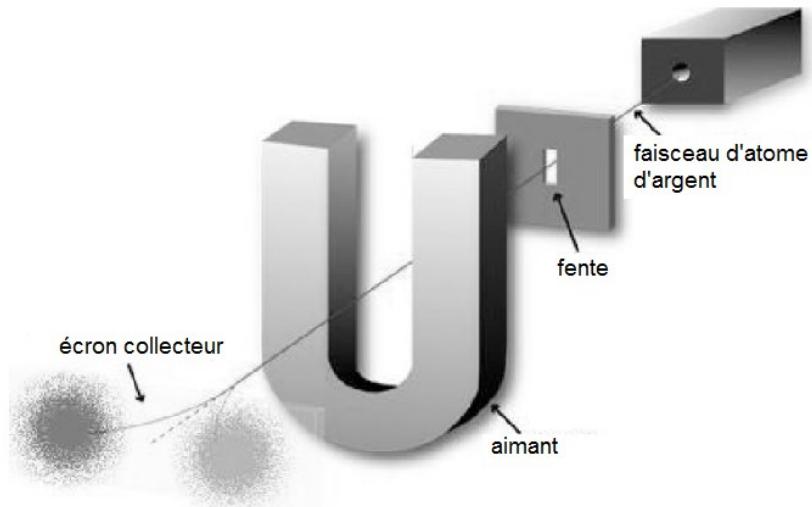
Les particules sont classées selon la valeur de leur nombre quantique de spin (aussi appelé communément le spin) : les bosons qui ont un spin entier ou nul, et les fermions pour lesquels le spin est demi-entier ( $1/2$ ,  $3/2$ ,  $5/2$ ...). Fermions et bosons se comportent différemment dans des systèmes comprenant plusieurs particules identiques ; le fait que l'électron soit un fermion est ainsi la cause du principe d'exclusion de Pauli et des irrégularités de la table périodique des éléments [5].

La manipulation des spins nucléaires par des champs radiofréquences conduit au phénomène de résonance magnétique nucléaire utilisé dans la spectroscopie RMN et l'imagerie médicale (IRM). Le spin du photon – ou plus exactement son hélicité – est associé à la polarisation de la lumière.

L'interaction spin-orbite conduit à la structure fine du spectre atomique. Le spin de l'électron joue un rôle important dans le magnétisme. La manipulation des courants de spins dans des nano-circuits conduit à un nouveau champ de recherche : la spintronique.

### II.2.1.1 : L'historique de spin

La genèse du concept de spin fut l'une des plus difficiles de l'histoire de la physique quantique aux années 1920[6]. L'effet Zeeman anomal, la structure hyperfine des raies spectrales observées, ou encore l'expérience de Stern et Gerlach (1922)( Cette expérience consistait à faire passer un faisceau d'atomes d'argent dans une région où règne un fort champ magnétique. Deux tâches distinctes sont alors apparues sur l'écran fluorescent. Ceci prouvait donc que le moment magnétique d'un atome ne peut prendre que deux valeurs distinctes. Le spin de l'électron correspond au moment magnétique de la rotation de l'électron sur lui-même) posèrent à cette époque de grosses difficultés d'interprétation. La découverte du concept de spin par Samuel Goudsmit et George Uhlenbeck, en septembre 1925[7], a été révolutionnaire. Immédiatement après la publication, un problème de facteur 2 dans la structure fine du spectre de l'hydrogène, identifié par Heisenberg, fut résolu par les deux physiciens et publié en décembre 1925[8]. Leur interprétation incorporait la nouvelle notion de spin.



**Figure II.2 :** Expérience de Stern et Gerlach [4].

### II.2.1.2 L'injection de spin

Rapidement après les débuts de l'électronique de spin, la problématique de la création de courants polarisés en spin dans un semi-conducteur s'est imposée comme un point clé pour les développements futurs de la discipline. Pour générer un déséquilibre entre les populations de porteurs de spin up et down dans un semi-conducteur, on peut distinguer deux approches : l'injection par pompage optique et l'injection électrique. Une troisième approche consiste à générer directement dans le semi-conducteur un pur courant diffusif de spin par effet Hall de spin [9].

## II.2.2 : La spintronique

La recherche en spintronique couvre aujourd’hui de nombreux domaines prometteurs, la spintronique est un nouveau domaine de recherche qui exploite la propriété quantique du spin de l’électron et de son moment magnétique associé, en plus de sa charge électronique fondamentale, en dispositifs à l’état solide [10].

La spintronique est fondamentalement différente de l’électronique traditionnelle en ce qu’en plus de l’état de charge, les spins électroniques sont exploités comme un degré de liberté supplémentaire, ce qui a des conséquences sur l’efficacité du stockage et du transfert des données [11].

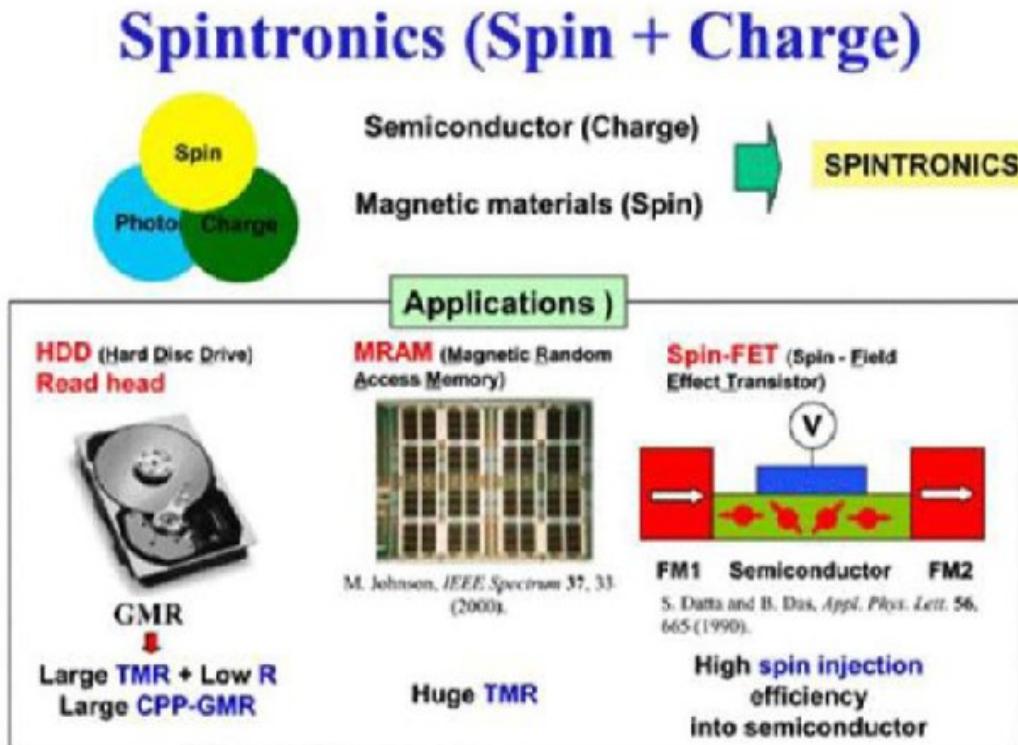
Son application la plus connue est la magnétorésistance géante (GMR) qui a permis d’améliorer par un facteur 1 000 la capacité de stockage des disques durs. Dans une expérience de transfert de spin, on peut manipuler la magnétisation d’un aimant sans appliquer de champ magnétique, ceci par transfert de moment angulaire de spin à partir d’un courant polarisé en spin

La prochaine génération de mémoires magnétiques appelées STT-MRAM utilisera par exemple cette propriété. En effet, les STT-MRAM ne requérant pas d’alimentation pour maintenir leur mémoire, une réduction importante de la consommation en énergie des ordinateurs est à prévoir [12].

Les systèmes spintroniques sont le plus souvent réalisés dans des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) et présentent un intérêt particulier dans le domaine de l’informatique quantique et de l’informatique neuromorphique.

### II.2.2.1 : L’historique de la spintronique

La spintronique est née des découvertes faites dans les années 1980 concernant les phénomènes de transport d’électrons dépendant du spin dans les dispositifs à l’état solide. Cela inclut l’observation de l’injection d’électrons à polarisation de spin d’un métal ferromagnétique à un métal normal par Johnson et Silsbee (1985) [13] et la découverte de la magnétorésistance géante de façon indépendante par Albert Fert et al. et Peter Grünberg et al. (1988) [14]. L’origine de la spintronique peut être attribuée aux expériences de tunnel ferromagnétique / supraconducteur initiées par Meservey et Tedrow et aux expériences initiales sur les jonctions tunnel magnétiques réalisées par Julliere dans les années 1970 [15]. L’utilisation de semi-conducteurs pour la spintronique a débuté avec la proposition théorique d’un transistor à effet de champ de spin par Datta et Das en 1990 [16].



TMR : tunnel magnétorésistance

CPP-GMR : current perpendiculaire to plane- géante magnétorésistance

**Figure II.3 :** Les dispositifs de l'électronique de spin [17].

### II.2.2.2 : Les quatre pierres angulaires de la spintronique

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

Dans un métal, le mouvement des électrons est freiné par la diffusion due aux impuretés du réseau, aux défauts (dislocations, joints de grain, ...) et aux excitations collectives (phonons, magnons) : c'est l'origine de la résistance électrique. En première approximation, lors des collisions et autres diffusions subies par les électrons lors du passage du courant, la probabilité de diffusion avec retournement du spin est négligeable. En d'autres termes, le spin des électrons

est, en première approximation, conservé. On peut donc considérer que les deux espèces électroniques (électrons de spin up et de spin down) conduisent le courant en parallèle : C'est l'approximation de Mott, la deuxième brique de base de la spintronique.

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

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

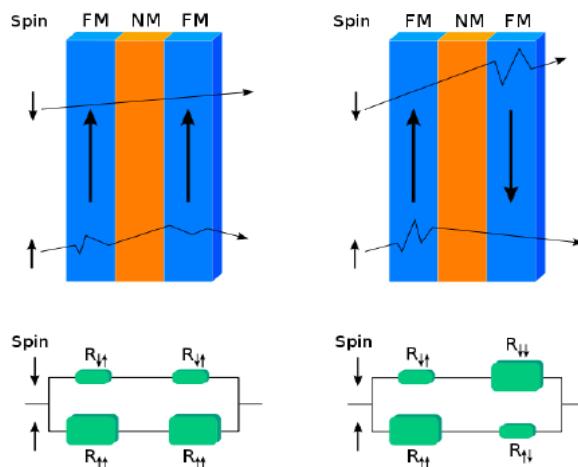
L'asymétrie de spin, la diffusion dépendante du spin, l'approximation de Mott et l'accumulation de spin sont à l'origine des propriétés originales observées dans les hétérostructures alternant métaux magnétiques, métaux non magnétiques, isolants et semi-conducteurs.

### **II.2.3 : La magnétorésistance géante (GMR) :**

C'est en 1988 que deux physiciens du solide, le Français Albert Fert et l'Allemand Peter Grünberg - ils ont depuis reçu le prix Nobel de physique 2007 [18] ont découvert qu'une alternance de couches ultramince de fer et de chrome, d'une épaisseur de quelques atomes pour chaque couche, présentait une très forte chute de sa résistivité sous l'action d'un champ magnétique. L'effet était déjà connu depuis longtemps mais pas avec une telle amplitude, c'est pourquoi il a été baptisé magnétorésistance géante ou GMR. L'origine de ce phénomène est profondément quantique [19].

La magnétorésistance géante est un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques communément appelées multicouches [20,21]. Elle se manifeste sous forme d'une baisse significative de la résistance observée sous l'application d'un champ magnétique externe. Dans la découverte initiale, les deux couches ferromagnétiques adjacentes ont en l'absence de champ magnétique appliqué une aimantation antiparallèle qui résulte d'un couplage antiferromagnétique.

Un champ magnétique externe induit un renversement d'aimantation : les aimantations respectives des deux couches s'alignent et la résistance de la multicouche décroît brutalement. L'effet se produit parce que le spin des électrons du métal non magnétique se répartit équitablement de façon parallèle et antiparallèle, et subit ainsi une diffusion magnétique moins importante lorsque les couches ferromagnétiques sont aimantées de façon parallèle.



**Figure II.4 :** Magnétorésistance géante spin-valve [22]

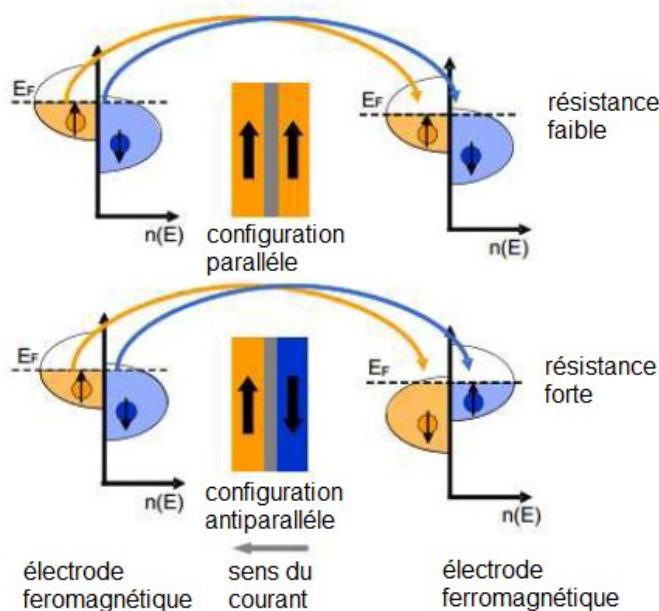
### II.2.3.1 : Applications de la magnétorésistance géante

Grâce à lui, d'infimes variations d'intensité de champs magnétiques devenaient mesurables. Les applications pratiques furent quasi immédiates avec la technologie de l'enregistrement et de la lecture magnétique d'informations sur des disques durs. En effet, c'est en magnétisant une petite région de ces disques qu'une alternance d'aimantations dans un sens perpendiculaire « haut » ou « bas » permet d'enregistrer une série d'informations binaires. Plus ces régions sont petites, plus la densité d'informations, et donc la capacité de stockage des disques durs, est importante. En contrepartie, l'aimantation est de plus en plus faible et il devient difficile de la lire. En utilisant l'effet GMR, la capacité de stockage a été multipliée par 100.

### II.2.4 : La magnétorésistance Tunnel (TMR) :

La magnétorésistance à effet tunnel a été découverte en 1975 par Michel Jullière (INSA de Rennes, France) [23]. En physique la magnétorésistance tunnel (TMR) est une propriété qui apparaît dans une jonction tunnel. Une jonction tunnel est, sous sa forme la plus simple, une mince barrière isolante entre deux électrodes conductrices. Le passage du courant se fait par effet tunnel à travers cette barrière. Pour qu'un courant tunnel soit possible l'épaisseur de cette barrière ne doit pas excéder 1 à 2 nanomètres. Puisque ce phénomène est interdit en physique classique, la magnétorésistance à effet tunnel est une propriété dérivant strictement de la mécanique quantique [24].

La forte variation de magnétorésistance à température ambiante, trois fois supérieure à la magnérorésistance géante, soit une variation relative proche de 50%, associée l'impédance élevée (de 0.1 à 100kW), proche de l'impédance caractéristique des composants semi-conducteurs usuels



**Figure.II.5-** Principe de la TMR pour une jonction tunnel magnétique [25].

#### II.2.4.1 : Applications de la magnétorésistance Tunnel (TMR) :

L'amélioration des procédés de fabrication des multicouches magnétiques, passant de l'épitaxie à jet moléculaire (dépôt lent impossible à utiliser pour une production de masse) à un dépôt par technique de pulvérisation, a permis d'utiliser une telle technologie à des fins de commercialisation. Les têtes inductives de lecture des disques durs modernes fonctionnent à

partir de jonctions magnétiques à effet tunnel qui se comportent comme des vannes de spin. Celles-ci sont également à l'origine des MRAM [26], un nouveau type de mémoire non volatile. La première génération de technologies repose sur la création au niveau de chaque bit d'une interaction de champs magnétiques, cette approche a néanmoins une échelle limitée d'application de 90 à 130 nm. Il y a deux technologies de seconde génération en cours de développement : transfert de spin (STT) et Thermal Assisted Switching (TAS).

Les jonctions magnétiques à effet tunnel sont aussi utilisées dans l'instrumentation industrielle et la conception de capteurs. Par exemple, les capteurs à magnétorésistance géante peuvent mesurer des angles dans des girouettes modernes de haute précision, utilisées dans l'industrie énergétique éolienne [27].

### **II.3 : Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)**

#### **II.3.1 : Définition :**

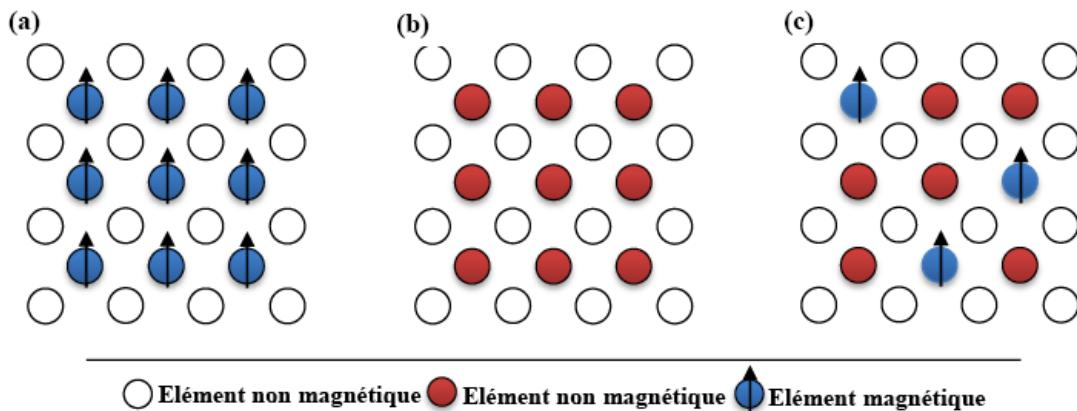
Dans le domaine des semi-conducteurs, le dopage est l'action d'ajouter des impuretés magnétique en petites quantités à une substance pure.

Le dopage, c'est une technique qui vise à modifier l'énergie nécessaire pour rendre le semi-conducteur plus ou moins conducteur, c'est-à-dire il ajouter quelques propriétés physiques, électronique chimiques, thermiques et surtout les propriétés magnétiques.

Ces impuretés sont appelés accepteurs ou donneurs selon qu'ils produisent des trous ou des électrons respectivement.

#### **II.3.2 : Familles de semi-conducteurs magnétiques**

On peut distinguer trois types de semi-conducteur : les semi-conducteurs non magnétiques, constitués de cations et d'anions diamagnétiques (spin nul S=0), les semi-conducteurs magnétiques, dans lesquels les cations diamagnétiques ont été remplacés par des cations magnétiques (spin non nul S ≠ 0), et enfin les DMS, encore appelés semi-conducteurs semi-magnétiques, dans lesquels une fraction seulement des cations diamagnétiques est remplacée par des cations magnétiques de façon aléatoire (voir illustration figure II.6). Les semi-conducteurs magnétiques dilués se notent  $A_{1-x}M_xB$ , avec AB est le semi-conducteur hôte, l'élément magnétique, et  $0 < x < 1$  donne la proportion d'éléments magnétiques dilués [28]. Cette notation se voit parfois simplifiée par AB:M, où la proportion d'éléments magnétiques dilués ne figure plus.



**Figure II.6 :** (a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques(c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire [29].

### II.3.3 : Les types de dopage :

Il existe deux types de dopage :

#### 1. Dopage de Type N :

Un semi-conducteur dopé N (charge négative) est un semi-conducteur dans lequel on a inséré des atomes (les impuretés) qui ont un électron de plus que les atomes "normaux" du matériau. Ces électrons-là ont plus de facilité à bouger, ce qui fait qu'un semi-conducteur dopé N n'est plus un isolant (ou si peu) : il a des électrons libres en permanence

#### 2. Dopage de Type P :

Dans un semi-conducteur dopé P (charge positive), on a remplacé quelques atomes par des atomes qui ont un électron de moins. Bref, on a introduit des trous dans le semi-conducteur ! Du coup, il se comporte comme un conducteur et plus comme un isolant. Quand un électron et un trou se rencontrent, l'électron peut combler le trou.

### II.3.4 : Les Atomes donneurs et accepteurs :

L'atome d'impureté provoque des effets qui dépendent de la colonne qu'il occupe dans la classification périodique de Mendeleïev, par rapport à la colonne de l'atome qu'il remplace.

1. Si l'atome dopant appartient à la même colonne que l'atome qu'il remplace, ils sont isovalents (ou isoélectriques). Les électrons de valence de l'atome d'impureté remplacent exactement les électrons de l'atome initial. Les propriétés de conduction électrique du matériau ne sont pas modifiées.

2. Si l'atome dopant appartient à la colonne précédente, il manque alors un électron périphérique pour rétablir l'ensemble des liaisons covalentes initiales. Il apparaît alors une carence en électron, autrement dit un trou. L'atome inséré est dit accepteur (d'électron), car il est capable de recevoir un électron supplémentaire, provenant de la bande de valence. C'est un dopage P.
3. Si l'atome dopant appartient à la colonne suivante, il possède un électron supplémentaire par rapport à l'atome initial. Les liaisons covalentes initiales sont restaurées, mais un des électrons n'est pas utilisé dans ces liaisons. Il est donc sur un état libre du système. L'atome inséré est dit donneur (d'électron). C'est un dopage N.

Un même atome dopant peut être à la fois donneur et accepteur : il est alors dit amphotère. C'est par exemple le cas du silicium (Si, colonne IV), qui est un dopant de l'arséniure de gallium (GaAs) : si le Si se met en substitution d'un atome de gallium (colonne III), il est donneur d'électron. S'il est en substitution d'un atome d'arsenic (colonne V), il est accepteur.

### II.3.5 : Les différents groupes de DMS

Les semi-conducteurs magnétiques dilués sont des composés qui combinent les propriétés semi-conductrices et magnétiques et présentent un certain nombre de nouveaux phénomènes, tels que la mémoire non volatile, le calcul quantique et la mémoire magnéto-optique. Ils sont utilisés dans les dispositifs spin-électronique et spin-photonique [30]

On peut classer les DMS en fonction de leurs matrice semi-conductrice hôte en plusieurs type : Les III-V ou l'on trouve entre autre le InVP et le BVP, les IV, les IV-VI comme le Pb<sub>1-x-y</sub>Sn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Te et les II-VI, par exemple ZnTMO et Cd(TM) Te.

#### II.3.5.1 : Les DMS à basé des semi-conducteurs III-V

Les DMS III-V font l'objet de nombreux travaux. Le premier composé étudié en couche mince fut l'arséniure d'indium dopé au Mn. Le groupe de H.Ohno a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène ferromagnétique [31], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [32]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semi-conducteurs magnétique dilué de type III-V.

La substitution d'une petite proportion de vanadium (de configuration : [Ar] 3d<sup>3</sup> 4s<sup>2</sup>) sous forme d'atomes magnétiques aux sites de cation B ou In des semi-conducteurs hôtes BP et InP pourraient modifier les propriétés de ces composés en alliages ternaires DMS. La nature de la liaison chimique et la force du caractère ionique de cette liaison sont bien liées à la caractéristique ferromagnétique des alliages DMS [33].

À cet égard, nous étudierons les propriétés structurelles, électroniques et magnétiques des composés ternaires ( $\text{In}_{1-x}\text{V}_x\text{P}$  ou  $\text{In}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ ) ( $\text{B}_{1-x}\text{V}_x\text{P}$  ou  $\text{B}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ ) dopés au vanadium en tant qu'impureté de métal de transition à concentrations ( $x = 0,25$ ).

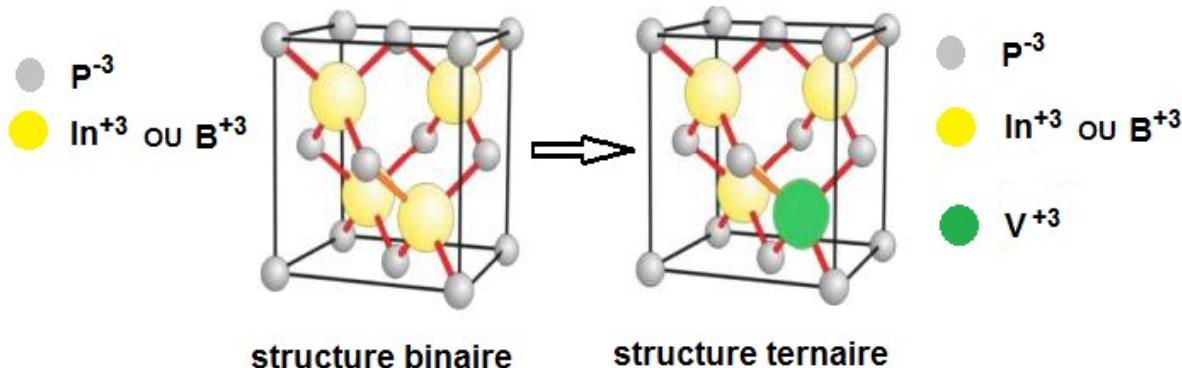


Figure II.7 : Structures cristallines [34].

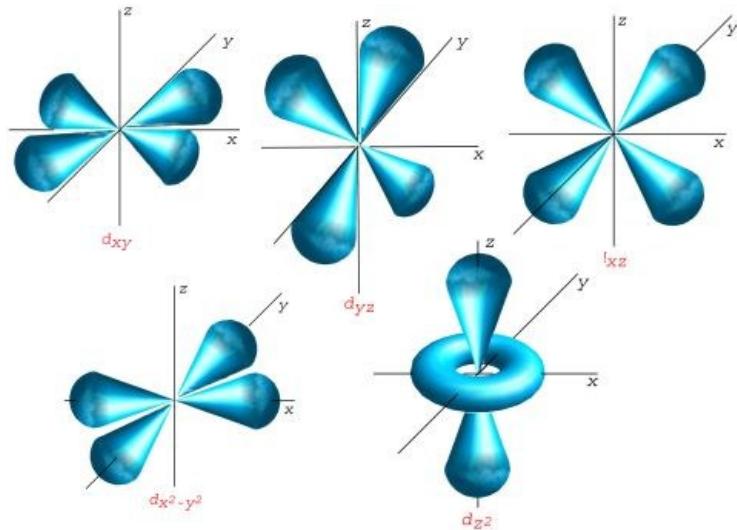
### II.3.6 : Champ cristallin

La théorie du champ cristallin est une théorie qui décrit la structure électronique des complexes de métaux de transition. Ces composés sont pour la plupart des complexes de coordination ou des complexes organométalliques [35]. Dans la théorie du champ cristallin, les orbitales voisines sont modélisées comme des charges ponctuelles négatives

Cette théorie est hybride et emprunte à la théorie classique de l'électrostatique ainsi qu'à la théorie quantique. Les interactions sont ainsi décrites en termes de répulsion des électrons présents dans les orbitales d de l'élément chimique de transition et des doublets d'électrons des ligands. Les ligands sont considérés comme des charges ponctuelles et l'élément chimique de transition par ses seuls niveaux d et les électrons qu'ils contiennent. Son objet est de décrire la configuration électronique, ou structure électronique, d'un complexe en la limitant aux seuls électrons présents dans les orbitales d.

Les orbitales d sont notées  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  entre les axes,  $d_x^2 - y^2$  et  $d_z^2$ , en référence aux axes Oxyz, ou  $d_{-2}$ ,  $d_{-1}$ ,  $d_0$ ,  $d_1$  et  $d_2$  sur les axes en référence au nombre quantique magnétique  $m_l$  ( $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$ )

Le paramètre du champ cristallin permet de rendre compte de la différence entre les différents ligands qui, du point de vue de cette théorie, ne sont pas distingués. Tous les ligands sont, en effet, modélisés de la même façon, par le seul doublet d'électrons engagé dans la liaison avec le complexe. Le paramètre du champ cristallin est un paramètre empirique, inaccessible à cette théorie, qui se mesure par spectroscopie électronique.



**Figure II.8:** Disposition spatiale des cinq orbitales. [36]

### II.3.6.1 : Levée de dégénérescence

La levée de dégénérescence des cinq orbitales d est due à l'abaissement de la symétrie entre un état formel de l'ion métallique considéré sans ligand, donc de symétrie sphérique, ce qui s'appelle l'ion libre, et l'état complexé de symétrie octaédrique, tétraédrique. En symétrie sphérique, les 5 orbitales d (qui ne se différencient que par leur nombre quantique magnétique m) sont dégénérées puisque l'énergie d'un atome polyélectronique<sup>2</sup> ne dépend que des nombres quantiques principal n et secondaire l. Il en est tout autre pour une symétrie plus basse [36].

### II.3.6.2 : Champ cristallin octaédrique

Ce modèle est fondé sur une interaction purement électrostatique entre le métal central et les ligands, c'est à dire une interaction ionique (atome central à charge positive  $\Leftrightarrow$  ligand avec doublet libre à charge négative).

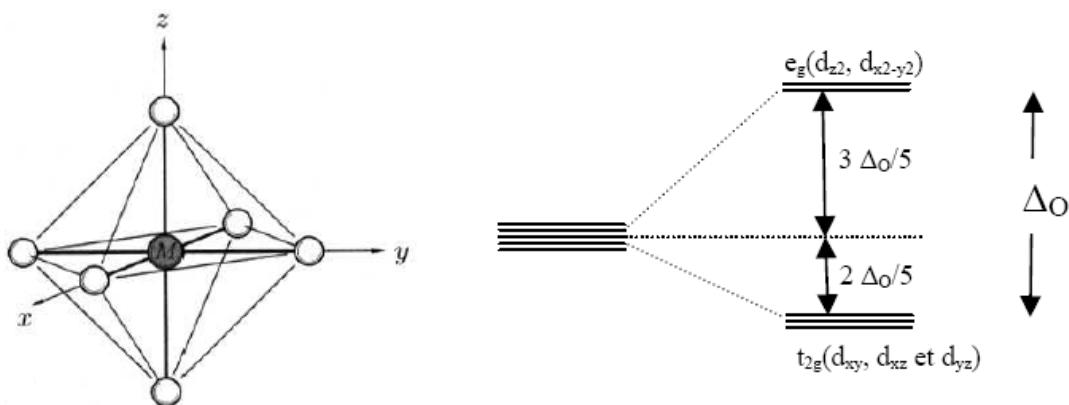
Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3d sont dégénérés. Sous l'effet d'un champ électrique sphérique, les orbitales sont déstabilisées d'une quantité  $\Delta E$ . Maintenant, si le cation (atome central) est placé au centre d'un environnement octaédrique, les six ligands vont créer un champ électrostatique dont l'influence sur les 5 orbitales d du cation dépendra de l'orientation de celles-ci. Les cinq orbitales d ne sont donc plus équivalents vis-à-vis des six ligands : il y a levée de dégénérescence [37].

En symétrie octaédrique, les cinq orbitales d se retrouvent dans deux niveaux appelés t<sub>2g</sub> qui contient les orbitales d<sub>xy</sub>, d<sub>xz</sub> et d<sub>yz</sub>, et e<sub>g</sub> qui contient les orbitales d<sub>x^2-y^2</sub> et d<sub>z^2</sub>.

Les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  sont stabilisées, elles pointent entre les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les ligands donc l'énergie de ces orbitales est abaissée [38]

Cela se démontre formellement par la théorie des groupes (à qui sont empruntées les étiquettes  $t_{2g}$  et  $e_g$ ) et se comprend intuitivement en considérant la forme des orbitales d

Le diagramme d'énergie des niveaux d de l'ion métallique (et donc du complexe puisque dans cette théorie seuls ces niveaux sont considérés) est donc réduit au niveau triplement dégénéré  $t_{2g}$  (niveau inférieur) et au niveau doublement dégénéré  $e_g$  (niveau supérieur).



**Figure II.9 :** Influence du champ octaédrique sur les cinq niveaux d'énergie des orbitales d [39]

### II.3.6.3 : Champ cristallin tétraèdre

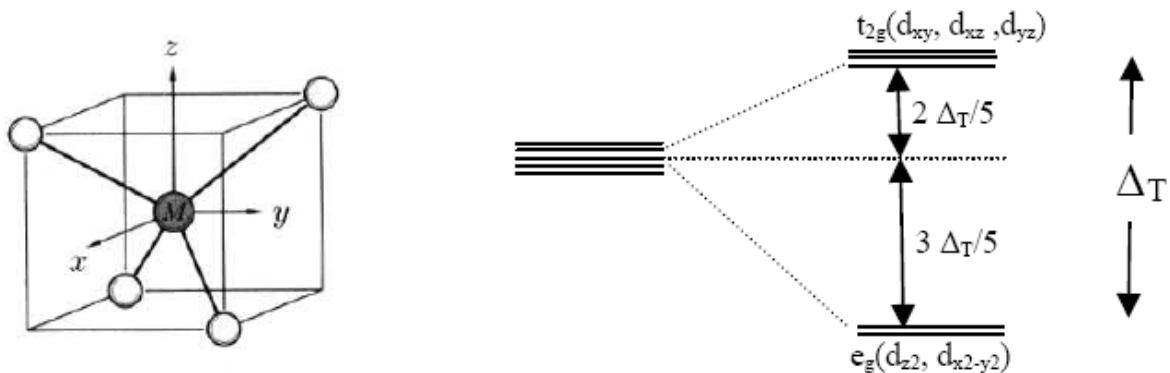
La symétrie tétraédrique est, comme la symétrie octaédrique, une symétrie cubique, mais qui ne possède pas de centre d'inversion.

Dans la coordination tétraédrique, les cinq niveaux d'énergie des orbitales d éclatent en 2 niveaux d'énergie e pour les orbitales  $dx_2-y_2$  et  $dz_2$  et t2 pour les trois autres  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ . Cette coordination est liée de près à la géométrie cubique qui constitue ainsi un point de départ commode pour obtenir le diagramme de dédoublement des orbitales par le champ cristallin pour le complexe tétraédrique [40].

Dans la disposition tétraédrique (on enlève un ligand sur deux des sommets du cube), les ligands ne s'approchent directement d'aucune des orbitales d du métal, mais ils viennent plus près des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{zx}$ ) que celles qui sont dirigées vers le centre des faces ( $dz_2$  et  $dx_2-y_2$ ).

Le niveau d'énergie  $e$  est inférieur au niveau  $t_2$  puisque les ligands ne pointent pas suivant les axes comme c'est le cas en symétrie octaédrique. Les orbitales déstabilisées sont donc  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$  et les orbitales stabilisées sont  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  [41].

Le diagramme d'énergie en symétrie tétraédrique est donc l'inverse de celui en symétrie octaédrique



**Figure II.10 :** Influence du champ tétraédrique sur les cinq niveaux d'énergie des orbitales d[39].

### II.3.7 : La température de Curie :

La température de Curie (ou point de Curie) d'un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique est la température  $T_C$  à laquelle le matériau perd son aimantation permanente. Le matériau devient alors paramagnétique [1]. Ce phénomène a été découvert par le physicien français Pierre Curie en 1895.

L'aimantation permanente est causée par l'alignement des moments magnétiques. La susceptibilité magnétique au-dessus de la température de Curie peut alors être calculée à partir de la loi de Curie-Weiss, qui dérive de la loi de Curie. Lorsque la température monte, la fluctuation de température provoque une rupture progressive de l'ordre de spin. Arrivé à la température de Curie, l'ordre s'effondre complètement parce que l'énergie thermique est devenue plus importante que l'énergie de l'interaction magnétique.

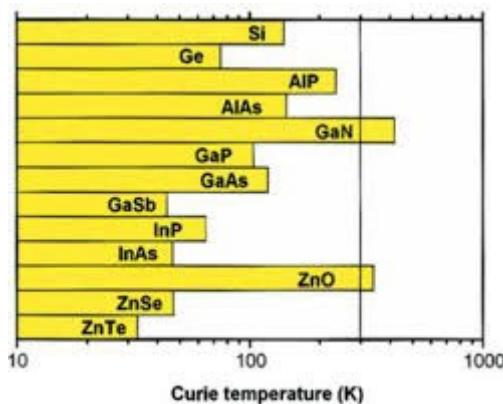
Le point de Curie caractérise donc la transition de phase entre deux états magnétiques :

- Au-dessous de  $T_C$  le matériau peut donc posséder une aimantation permanente ; cet état se caractérise par une interaction des moments magnétiques leur permettant de garder une même orientation à grande échelle
- Au-dessus de  $T_C$  le matériau est paramagnétique et ne peut donc posséder qu'une aimantation temporaire, générée par un champ magnétique extérieur ; cet état se

caractérise par un désordre d'orientation en l'absence de champ extérieur, dû à l'agitation thermique.

Il est difficile de mesurer exactement la température de Curie. Premièrement, le champ magnétique permanent qui se trouve autour du matériau ne disparaît que progressivement. Deuxièmement, la température de Curie dépend fortement des petites impuretés dans le matériau.

Par analogie, on parle également de température de Curie pour un matériau ferroélectrique. Elle désigne alors la température à laquelle le matériau perd sa polarisation permanente. Cette température est habituellement marquée par un maximum de la constante diélectrique



**Figure II.11 :** Température de Curie calculée pour différents semi-conducteurs [42].

#### II.4 : Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons définis la spintronique comme une nouvelle discipline qui exploite à la fois la charge et le spin de l'électron, et nous avons présenté les principales applications de la spintronique : les mémoires magnétiques (MRAM), la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR). Nous avons ensuite exposé les principaux types de semi-conducteurs magnétiques dilués. Et donne aussi la description des comportements magnétiques des DMS à base de phosphure. L'InP dopé semble être un candidat prometteur pour l'élaboration des semi-conducteurs magnétiques dilués Parce qu'il a de bonnes propriétés électriques Contrairement au composé BP.

Des travaux expérimentaux et théoriques réalisées jusque-là portant sur les propriétés magnétiques d'InP et BP dopé aux différents métaux de transition et spécialement le vanadium ont été cités.

## Bibliographies

- [1]: point de Curie , sur le site larousse.fr, consulté le (16 avril 2016)
- [2]: G.Dupuis, « Résonance magnétique nucléaire- Lycée Faidherbe de LILLE - » sur www.faidherbe.org (consulté le 5 décembre 2016).
- [3]: Des ondes de spin pour l'électronique, Dossier Pour la Science n°79, (avril-juin 2013)
- [4]: H.Hamida : Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des super-réseaux à base des composés XN et YN (X=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe) et (Y= Al, Ga, In) (2014)
- [5]: R. Wentzcovitch, K.J. Chang and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 34, 107 1 (1986).
- [6]:S.A.Goudsmit, «La découverte du spin de l'électron », Journal De Physique, vol. 28, p. 6 (DOI 10.1051/jphys:01967002801012301(1967).
- [7]: G. E. Uhlenbeck, S. Goudsmit, « Ersetzung der hypothese vom unmechanischen Zwang durch eine forderung bezglich des inneren Verhaltens jedes einzelnen elektrons », Naturwissenschaften, vol. 13, p. 953 (1925).
- [8]: S.Goudsmit, G.E. Uhlenbeck, « Spinning Electrons and the Structure of Spectra », Nature, vol. 117, p. 264-265 (DOI 10.1038/117264a0, (20 février 1926).
- [9]: Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, Observation of the Spin Hall Effect in Semiconductors, Science, 306 (2004), pp. (1910\_1913).
- [10]: G. A Prinz, J. Magn. Mater, 200 (1-3) 57-68(1999)
- [11]: D. A, Thompson, J. S. Best, IBM Journal of Research and Development, 44 (3) (2000) 311-322
- [12]: G.Binasch,; Grünberg, P.; Saurenbach, F.; Zinn, W. . "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange". Physical Review B. 39 (7):4828. Bibcode:PhRvB..39.4828B. doi:10.1103/PhysRevB.39.4828(1989).
- [13]: M.Julliere,. "Tunneling between ferromagnetic films". Physics Letters A. 54 (3): 225–226. Bibcode:1975PhLA...54..225J. doi:10.1016/0375-9601(75)90174-7(1975).
- [14]: Datta, S. & Das, B. "Electronic analog of the electrooptic modulator". Applied Physics Letters. 56 (7): 665–667. Bibcode:1990ApPhL..56...665D. Doi:10.1063/1.102730(1990).
- [15]: E. I. Rashba, Cyclotron and combined resonances in a perpendicular field, Sov. Phys. Solid State 2, 1109 -1122 (1960).
- [16]: <http://www.Futura. Science .com./science /actualités/physique en mémoire plastique grâce à la spintronique>.
- [17]: M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Atienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett 61, 2472 (1988).

- [18]: M.N. Baibich, J. M. Broto , A. Fert , F. N.Van dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet A. Friederich, J. Chazelas, "Giant magnetoresistance of (001)fe/(001)Cr magnetic superlattices", Phys. Rev. Lett. 61 21 2472-2475(1988).
- [19]: G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange". Phys. Rev. B 39 7 4828-4830(1989).
- [20]: M.marins de castro suza, "Commutation précessionnelle de mémoire magnétique avec polariseur à anisotropie perpendiculaire", Thèse de doctorat, Université de Gronoble (2011).
- [21]: Baibich, M. N.; Broto, J. M.; Fert, A.; Nguyen Van Dau, F. N.; Petroff, F.; Etienne, P.; Creuzet, G.; Friederich, A.; Chazelas, J. "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices" (PDF). Physical Review Letters. 61 (21): 2472–2475. Bibcode:1988PhRvL.61.2472B. doi:10.1103/PhysRevLett.61.2472. PMID 10039127 (1988).
- [22]: Y.ZHANG ; modélisation compacte et conception de circuit hybride pour les dispositifs spintroniques basés sur la commutation induite par le courant, thèse de doctorat. (11 juillet 2014).
- [23]: M. Julliere. "Tunneling between ferromagnetic films", Phys. Lett. A, 54 3, 225-226 (1975).
- [24]: G.Binasch, P.Grinberg, F. Saurenbach and W.Zinn, Phys. Rev. B39, 4828 (1989).
- [25]: A.Fert, Thin Solid Films 517 2–5(2008).
- [26]: M. Jullière, *Physics Letters A* 54 225 (1975).
- [27]: W.J. Gallagher and S. P. P. Parkin, "Development of the magnetic tunnel junction MRAM at IBM: From first junctions to a 16-Mb MRAM demonstrator chip", IBM J. Res. & Dev. 50 1-5(2006).
- [28]: J.S. Moodera et .al.,« Large Magnétorésistance at. Room Température in Ferromagnétic Thin Film Tunnel Jonctions»,Phys.Rev.Lett.; Vol.74, p.3273- 3276(1995).
- [29]: magnetovision.in/download/material science/.../c1-dms-n.pdf
- [30]: H. Ohno, Science 281, 951 (1998).
- [31]: G.Pei, Q., Xia, C.T., Dong, Y.J., Wu, B., Wang, T., Xu, J.: Scr.Mater. 58, 943 (2008)
- [32]: H.Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L.L. Chang, L. Esaki, "Diluted magnetic III-V semiconductors", *Phys. Rev. Lett.* 63 1849-1852(1989).
- [33]: H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, L.L. Chang, "Magnetotransport Properties of p-type (In,Mn)As Diluted Magnetic III-V semiconductors", *Phys. Rev. Lett.* 68

2664- 2667(1992).

[34]: L.Fabian, « mémoire de physique sur la haute conductivité de l'InN »

[35]:W.NOUARI: Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de phosphure d'aluminium dopé en vanadium et chrome (2018).

[36]: J.H.Van Vleck, «Theory of the variation in paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group» physical Review, Vol.41, n°2, 1932, P.208-215(DOI 10.1103/physRev.41.204).

[37]: LC 205 – Chimie Inorganique – Ch. III.P.99-100.

[38]: von Zelewsky, A. "Stereochemistry of Coordination Compounds" John Wiley: Chichester, (ISBN 0-471-95599-X) (1995).

[39]: A.F Wells. Structural Inorganic Chemistry, Oxford: Clarendon Press. (ISBN 0-19-855370-6) (1984).

[40]: F. Tinjoux, Thèse de doctorat, université Joseph Fourier, Grenoble I (2003).

[41]: J.H. Van Vleck, « Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group », Physical Review, vol. 41, n° 2, 1932, p. 208-215 (DOI 10.1103/PhysRev.41.208)

[42]: T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, “Zener model description of ferromagnetism in Zinc-blende magnetic semiconductors” Science 287 1019-1022 (2000)



*CHAPITRE III*

*Méthodes de calcul*

### III.1: Introduction

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

Dans ce chapitre, nous nous proposons de décrire la théorie sur laquelle repose le code WIEN2K utilisé tout au long de cette thèse. Nous donnerons tout d'abord les principes de base des calculs de premier principe puis nous présenterons les méthodes d'approximation utilisées : l'approximation du gradient généralisé GGA. Après, on présente la méthode des ondes planes augmentés linearisées et les différentes améliorations de cette méthode. Nous présenterons enfin une brève description du code WIEN2K.

#### III.1 : La théorie de la Fonctionnelle de la Densité

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [2]. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. D'un point de vue microscopique, le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique.

$$\hat{\mathbf{H}} \cdot \Psi = \mathbf{E} \cdot \Psi \quad (\text{III.1})$$

Ou :

$\mathbf{E}$  : est l'énergie totale du système.

$\Psi$  : sa fonction d'onde (fonction propre).

$\hat{\mathbf{H}}$  : Son hamiltonien.

Dans le cas simple, l'Hamiltonien se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux.

$$\hat{H} = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{Ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) \quad (\text{III.2})$$

Avec :

$$\hat{T}_N(\mathbf{R}) = - \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2M_K} \nabla_{\mathbf{k}}^2 \quad \text{est l'énergie cinétique de noyaux.}$$

$$\hat{T}_e(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad \text{est l'énergie cinétique des électrons.}$$

$$\hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{l>k} \frac{Z_k Z_l}{R_{ij}} \quad \text{est le potentiel d'interaction noyau- noyau.}$$

$$\hat{V}_{Ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_i \sum_{\mathbf{k}} \frac{Z_k}{d_{ik}} \quad \text{est le potentiel d'interaction noyau-électron.}$$

$$\hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) = \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{R_{kl}} \quad \text{est le potentiel d'interaction électron - électron.}$$

L'équation (III.1), équation d'Erwin Schrödinger (1926) avec  $\hat{H}$  s'est révélée être extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Effectivement, lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés du calcul augmentent de façon exponentielle. Ainsi, lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons N, leurs fonctions d'ondes dépendent de leurs N coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale dépend de  $3N$  variables. Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations.

### III.2 : Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation est basée sur le rapport de masse entre le noyau et l'électron [3]. Ce rapport varie pour le noyau le plus léger entre 1836 et 20000, pour le noyau le plus typique.

Ainsi, les noyaux se déplacent beaucoup plus lentement que les électrons et par conséquent, on peut dire que les électrons se déplacent dans le domaine des noyaux fixes. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer. Dans ce cas, on peut considérer que l'énergie cinétique des noyaux est nulle et l'énergie potentielle due à la répulsion noyau-noyau n'est qu'une constante [3,4].

Ainsi, l'hamiltonien complet donné dans l'équation (III.2) se réduit à ce qu'on appelle l'Hamiltonien électronique :

$$\vec{H} = \vec{V}_e + \vec{T}_{n-e} + \vec{V}_{e-e} \quad (\text{III.3})$$

$$H_{el}\Psi_{el}^{\vec{R}_i}(\vec{r}_i) = E_{el}\Psi_{el}^{\vec{R}_i}(\vec{r}_i) \quad (\text{III.4})$$

Du moment que le mouvement des noyaux est devenu indépendant de celui des électrons, la fonction d'onde globale du système s'écrit comme un produit des fonctions d'ondes électroniques  $\Psi_{el}^{R^{-1}}(\vec{r}_i)$  et celle des noyaux  $\Psi_{noy}(R^{-1})$  ( $\Psi_{noy}(R^{-1}) = \Psi_{el}^{R^{-1}}(\vec{r}_i) \times \Psi_{noy}(R^{-1})$ ). Cette dernière étant indépendante des position  $\vec{r}_i$  des électrons d'où l'emploi de  $\Psi_{el}^{R^{-1}}(\vec{r}_i)$  dans l'équation (III.4). L'énergie totale  $E_{tot}$  du système est donnée par :

$$E_{tot} = E_{el} + E_{nuc}$$

tel que :

$$E_{nuc} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq j}^N \frac{Z_I Z_J}{\vec{R}_I - \vec{R}_J} \quad (\text{III.5})$$

A ce niveau, on est toujours dans un problème à N corps et donc d'autres approximations sont encore nécessaires d'où l'approximation de Hartree.

### III.3 : Approximation de Hartree (Approximation des électrons indépendants)

Dans cette approximation, on considère que les électrons sont indépendants, sans corrélations et sans spin [5]. Chaque électron se déplace dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système et il est traité individuellement [6]. Ainsi, l'équation de Schrödinger à "n" électrons se ramène à "n" équations de Schrödinger à un seul électron :

$$H_{eff}\Psi(\vec{r}_i) = E\Psi(\vec{r}_i) \quad (\text{III.6})$$

Tel que :

$$H_{eff} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}_j) + \hat{V}_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (\text{III.7})$$

Où :

- $V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$  représente l'interaction attractive entre l'électron de coordonnée  $\vec{r}_i$  et les noyaux de coordonnées  $\vec{R}_j$ .
- $V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$  est le potentiel d'Hartree issu de l'interaction coulombienne répulsive entre un électron de coordonnée  $\vec{r}_i$  plongé dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées  $\vec{r}_j$

$$\hat{V}_H(\vec{r}_i \vec{r}_j) = \sum_{i=1}^n \int d\vec{r}_i \frac{|\Psi_i(\vec{r}_i)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{III.8})$$

La fonction d'onde électronique employé avec ce Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique, tel que :

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{III.9})$$

L'énergie totale E se compose de deux parties :

- La première partie  $E^{(1)}$  est due au mouvement d'une seule particule en interaction avec les noyaux du système :

$$E^{(1)} = \sum_{i=1}^n E_{ii} \quad (\text{III.10})$$

$$E_{ii} = \int \Psi_i(\vec{r}_i) \left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \right) \Psi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \quad (\text{III.11})$$

- La deuxième partie  $E^{(2)}$  de l'énergie totale inclut la contribution de deux électrons i et j (c'est l'énergie de Hartree) :

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq 1}^n J_{ij} \quad (\text{III.12})$$

$J_{ij}$  : est appelée l'intégrale de Coulomb.

$$J_{ij} = \iint \frac{|\Psi_i(\vec{r}_i)|^2 |\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (\text{III.13})$$

Pour résoudre ce système d'équations différentielles de Hartree, on procède par itérations successives. Par le biais des fonctions d'ondes individuelles  $\Psi_1^{(1)}(\vec{r})$ ,  $\Psi_2^{(1)}(\vec{r})$ ...  $\Psi_n^{(1)}(\vec{r})$ , on calcule le potentiel effectif  $V_H^{(1)}$ . On réinjecte ce dernier dans le système que l'on résout, ce qui nous donne une autre série d'orbitales  $\Psi_1^{(2)}(\vec{r})$ ,  $\Psi_2^{(2)}(\vec{r})$ ...  $\Psi_n^{(2)}(\vec{r})$ , ce qui nous donne un autre potentiel  $V_H^{(2)}$ , et ainsi de suite. On itère la procédure jusqu'à obtenir un potentiel  $V_H^{(n)}$  qui est identique au potentiel de l'étape précédente  $V_H^{(n-1)}$ .

L'hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions, c.à.d, ils sont considérés sans spin. Par conséquent, les solutions ne sont pas antisymétriques et ne vérifient pas le principe de Pauli, d'où l'approximation de Hartree-Fock.

### III.4 : Approximation de Hartree-Fock

#### III.4.a. Déterminant de Slater

C'est un déterminant introduit par Slater pour remédier au problème de l'antisymétrie de la fonction d'onde (la fonction d'onde change de signe si on intervertit les électrons i et j) et donc satisfaire le principe d'exclusion de Pauli [7]. La nouvelle interaction électron-électron résultant de l'anti-symétrisation est appelée interaction d'échange. Ce déterminant est appelé déterminant de Slater et s'écrit comme suit :

$$\Psi_{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_n) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & & \Psi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \Psi_n(\vec{r}_2) & & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{III.14})$$

$$\Psi_{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det |\Psi_1(\vec{r}_1) \quad \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \quad \Psi_n(\vec{r}_n)| \quad (\text{III.15})$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{n!}}$  est un facteur de normalisation.

Fock [8] a employé le déterminant de Slater dans sa méthode, méthode de Hartree-Fock (HF), et qui stipule que pour chercher les fonctions d'ondes spin-orbitales nanoélectroniques  $\Psi_i(\vec{r}_i)$ , (orthonormées) minimisant l'énergie, on résout l'équation de Schrödinger en insérant  $\Psi_{HF}(\vec{r})$  sous la forme du déterminant de Slater avec un Hamiltonien H comportant quatre termes d'énergie ; ainsi nous aurons :

$$\left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_X(\vec{r}) \right) \Psi_{HF}(\vec{r}) = E \Psi_{HF}(\vec{r}) \quad (\text{III.16})$$

Où  $V_X(\vec{r})$  est le potentiel d'échange exprimé par :

$$\hat{V}_X(\vec{r}) = \sum_j^n \int \frac{\Psi_i(\vec{r}_i) \Psi_j(\vec{r}_j) \Psi_j(\vec{r}_i) \Psi_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d_{\vec{r}_j} \quad (\text{III.17})$$

Donc, l'énergie totale est donnée par la formule suivante [9] :

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^n \epsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{III.18})$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_i = \Psi_i(\vec{r}) \left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) \mathbf{d}_{\vec{r}} \quad (\text{III.19})$$

Où  $K_{ij}$  est appelée l'intégrale d'échange, avec :

$$K_{ij} = \int \int \frac{\Psi_i(\vec{r}_i) \Psi_j(\vec{r}_j) \Psi_j(\vec{r}_i) \Psi_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \mathbf{d}_{\vec{r}_i} \mathbf{d}_{\vec{r}_j} \quad (\text{III.20})$$

Les intégrales sont toutes réelles :  $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$ .

Nous avons la propriété :  $J_{ii} = K_{ii}$ .

Dans la méthode de Hartree-Fock, chaque orbitale est soumise à un champ moyen électrostatique, et l'opérateur d'échange traduit la modification de l'énergie due au principe d'exclusion de Pauli.

Pour la résolution auto-cohérente de l'équation (III.16), on procède de la manière suivante :

1. Un ensemble de spin-orbitale d'essai, généralement construit sur des orbitales atomiques ou des ondes planes, est utilisé pour construire les potentiels  $V_H(\vec{r})$  et  $V_X(\vec{r})$ .
2. La résolution de ces équations fournit des nouveaux fonctions mono-électroniques d'où les termes  $V_H(\vec{r})$  et  $V_X(\vec{r})$  sont réévalués.
3. On réitère ce processus jusqu'à ce que l'on obtienne des fonctions monoélectroniques et des valeurs propres qui n'évoluent pas.
4. Finalement, on calcule l'énergie totale et on ajuste la distribution du système de façon à minimiser cette énergie totale.

En examinant attentivement l'Hamiltonien de Hartree-Fock, on peut clairement constater que le potentiel due à la corrélation des électrons n'est pas pris en compte. Même pour des systèmes simples (atomes ou molécules simples), ce terme ne peut être négligé alors qu'en est-il pour les cristaux (un très grand nombre de particules). Par conséquent l'énergie calculée par Hartree Fock est surestimée et donc d'autres approches demeurent encore nécessaires.

### III.5 : la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [10], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) élaborée par Slater [11,12].

Dans cette approche, l'espace de la matière est divisé en deux régions : une région sphérique proche du noyau des atomes dite sphère MT « muffin-tin », et une région intersticielle (voir la figure (III .1)). Dans la méthode LAPW, on doit avoir la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT. Le potentiel atomique s'écrit sous la forme suivante :

$$V_{(r)} = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K(r) e^{iK r} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{III.21})$$

Ce qui est l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW ». Ainsi, avant décrire la méthode FP-LAPW, et d'exposer leur principe, nous allons voir les différents aspects de la méthode APW. Nous rappellerons les bases de cette dernière.

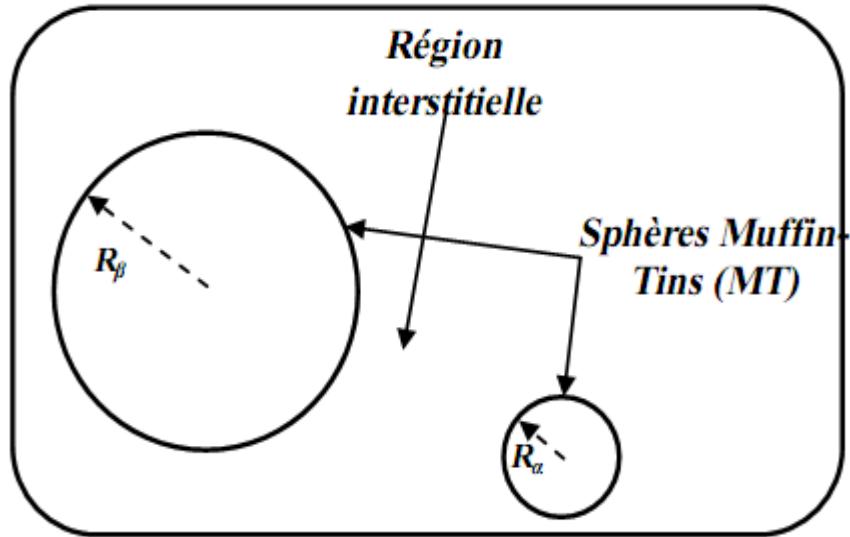
#### III.5.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

##### III.5.1.1. Historique de la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

À la recherche d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, Slater a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique, c'est une fonction radiale. En 1937, Slater expose la méthode des ondes planes augmentées APW (en anglais : Augmented Plane Wave). Dans ses articles [13,14], il a supposé qu'au voisinage du noyau atomique le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux que dans un atome isolé. Certainement, ils varient fortement, mais ils sont presque sphériques, alors que les électrons qui sont loin du noyau considérés comme libres, d'où leur comportement est représenté par des ondes planes. La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le potentiel cristallin qui s'appelle le potentiel « Muffin-Tin » [15].

### III.5.1.2 : Principe de la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

Selon cette approximation, la cellule unitaire se divise en deux régions, illustrées sur la figure(III.1).



**Figure** Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des Régions sphériques : sphères  $\alpha$  et  $\beta$  de rayons muffin-tin  $R\alpha$  et  $R\beta$ , Respectivement.

- La première région décrit les sphères appelées les sphères « Muffin-tin» [16] qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome  $\alpha$  de rayon  $R\alpha$  (les sites atomiques) dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées.
- La seconde décrit la région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (voir la figure III .1)), où le potentiel est lisse ou varie très lentement. Dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :
  - ✓ Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région I).
  - ✓ Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes  $\phi_I$  et  $\phi_S$  qui sont écrites sous la forme suivante :

$$\begin{cases} \emptyset_I = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K} + \vec{G})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \emptyset_s(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.22})$$

$\emptyset(r)$  : La fonction d'onde.

$\Omega$  : Le volume de la cellule unitaire de simulation.

$U_l^\alpha(r, E_l)$  : La fonction radiale.

$Y_{lm}(r)$  : L'harmonique sphérique.

$C_G, A_{lm}$  : Les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique.

$K$  : Le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin(ZIB).

$G$  : Le vecteur de réseau réciproque.

$r$  : Les positions à l'intérieur des sphères  $\alpha$  et  $\beta$ .

$R_\alpha, R_\beta$  : Les sphères Muffin tin  $\alpha$  et  $\beta$ .

$U(r) V(r)$  est la solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(R) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III.23})$$

$V(r)$  est la composante sphérique du potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par l'équation (III.23) sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît à la frontière de sphère comme le montre l'équation de Schrödinger suivante [17]:

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{III.24})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement construit en utilisant l'équation (III.24) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que :

- Les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- Les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel Sphérique, lorsque  $E_l$  est correspond à la valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubiques à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\Psi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$ , doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions Interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}| R_\alpha) Y_{lm}^* \quad (\text{III.25})$$

Où  $j_l$  sont les fonctions sphérique de Bessel, provient de la surface des sphères Muffin-Tin. [15].

A partir de l'équation (III.24), les  $A_{lm}$  coefficients sont déterminées à partir de ceux des ondes planes  $C_G$  et  $E_l$  (les paramètres d'énergie). Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (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  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées au problème de l'asymptote, car les coefficients donnés par l'équation contiennent (III.24) le terme  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels la valeur  $U_l(R_\alpha)$  s'annule à la limite de la sphère. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Donc, afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [17] et par Andersen [18].

### III.5.2 : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode LAPW constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul solides cristallins, et comme nous avons déjà mentionné dans les paragraphes précédents que cette dernière utilise une description du potentiel de type Muffin-Tin et correspond à une

amélioration de la méthode APW développée par Andersen [19.20], Koelling et Arbman [19.21] basé sur l'idée de Marcus.

Dans la méthode LAPW les fonctions de base dans MT sont des combinaisons linéaires des fonctions r adiales  $U_l(r)y_{lm}$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)y_{lm}$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  comme dans la méthode APW (III.23) et la fonction  $U_l(r)y_{lm}$  doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = 0 \quad (\text{III.26})$$

Les fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW [22] :

Avec ce développement, la forme explicite des fonctions de base est :

$$\phi = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i[(\vec{K} + \vec{G})] \vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_0) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_0)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.27})$$

Où  $E_l$  est l'énergie de linéarisation,  $B_{lm}$  sont les coefficients qui correspondent à la fonction  $\dot{U}_l(r)$  et de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Ces derniers sont déterminés pour assurer la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin tin ».

Dans la méthode LAPW, on utilise uniquement des ondes planes dans la zone interstitielle comme dans la méthode APW. Alors que à la région des Sphères « Muffin-tin » les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les Fonctions APW.

Par conséquent, les fonctions radiales obéissent à l'équation de linéarisation suivante qui se base sur la série de Taylor [19] où la fonction  $U_l(r)$  peut être développée en fonction de dérivée  $\dot{U}_l(r)$  et de l'énergie  $E_l$  :

$$U_1(r, E) = U_1(r, E_1) + (E, E_0) \dot{U}_1(r, E_0) + O((E - E_1)^2) \quad (\text{III.28})$$

Où

$$\dot{U}_1(r, E_0) = \frac{\partial U_1(r)}{\partial E} \quad (\text{III.29})$$

Où  $((E - E_l)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique. La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde

très correctement, tandis que la méthode LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ .

Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec une seule valeur de  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser la fenêtre énergétique en deux parties, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW.

En général, si  $U_l(r)$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l(r)$  sera différente de zéro.

### **III.5.2.1 : Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW**

On peut les résumer en quelques points :

- ❖ Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes (au K-point donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation. Alors que dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- ❖ Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas
- ❖ dans LAPW c.-à-d. suite à l'introduction de la dérivée de la fonction Radiale (la continuité) assure le non d'écoulement des ondes planes et les Orbitales locales ;
- ❖ Les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté vibrationnelle au contraire de l'APW où le paramètre d'énergie est pris fixe au lieu d'être Variation.
- ❖ Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement Réduit et la convergence rapidement atteinte.

### **III.5.3 : Le principe de la méthode FP-LAPW**

La méthode des ondes planes augmentées linéarités à potentiel total combine le choix de groupe de base LAPW avec le traitement complet de Potentiel et la densité de charge [24].

Aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de Charge. Il n'existe pas d'approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des Muffin Tins, i.e. le potentiel n'est pas contraint d'être sphérique dans les sphères et il est constant entre elles [19,25].

Le potentiel et la densité de charge sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potentiel ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT qui se développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_K V_K(r) e^{ikr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.30})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme suivante :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_K \rho_K(r) e^{ikr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III. 31})$$

FP-LAPW est une méthode qui présente un double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

### III.6 : Rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est pas toujours remplie dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états semi-cœur avec les états de valence [27]. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même.

### III.7 : Le code WIEN2k

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FPLAPW. Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz [28] (Vienna University of Technology, Austria). Le code WIEN2k est formé de plusieurs programmes indépendants (**figure(III.2)**) qui sont liés par C. Shell Script :

**NN:** C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère MT.

**LSTART:** Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales.

**SYMMETRY:** Il 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:** Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

**DSTART:** Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

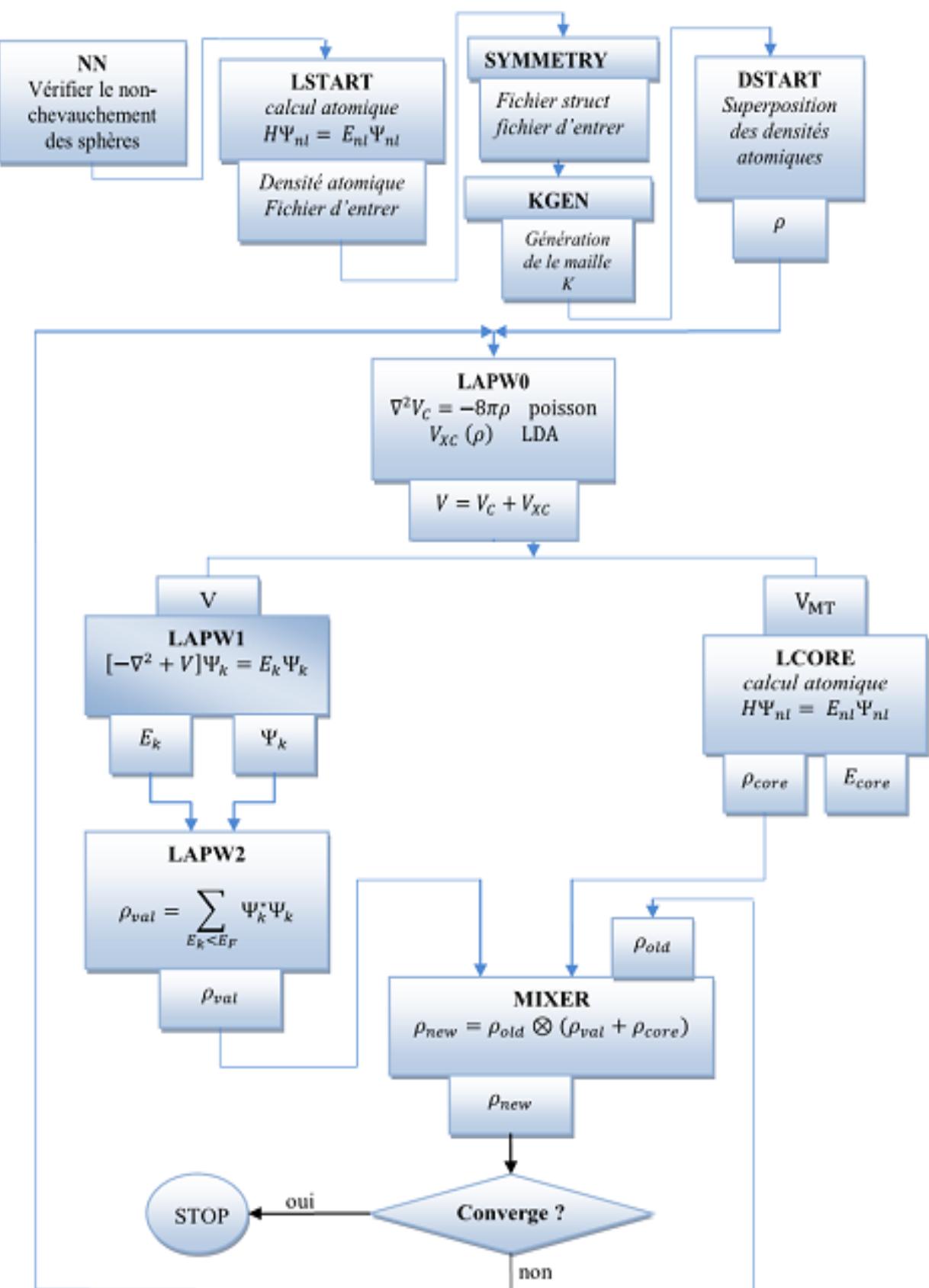
**LAPW0:** Génère le potentiel à partir de la densité.

**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 du coeur et les densités.

**MIXER:** Mélange les densités d'entrée et de sortie.



figureIII.2 : Le code Wien2k [29].

### III.8 : l'approximation du gradient généralisé(GGA) :

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA. Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$  mais aussi de son gradient de cette densité  $|\nabla\rho(r)|$  pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons [30].

Donc l'énergie  $\epsilon_{xc}$  s'écrit comme suit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f[(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))] d^3\mathbf{r} \quad (\text{III.32})$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles celle de Perdew et ses Collaborateurs.

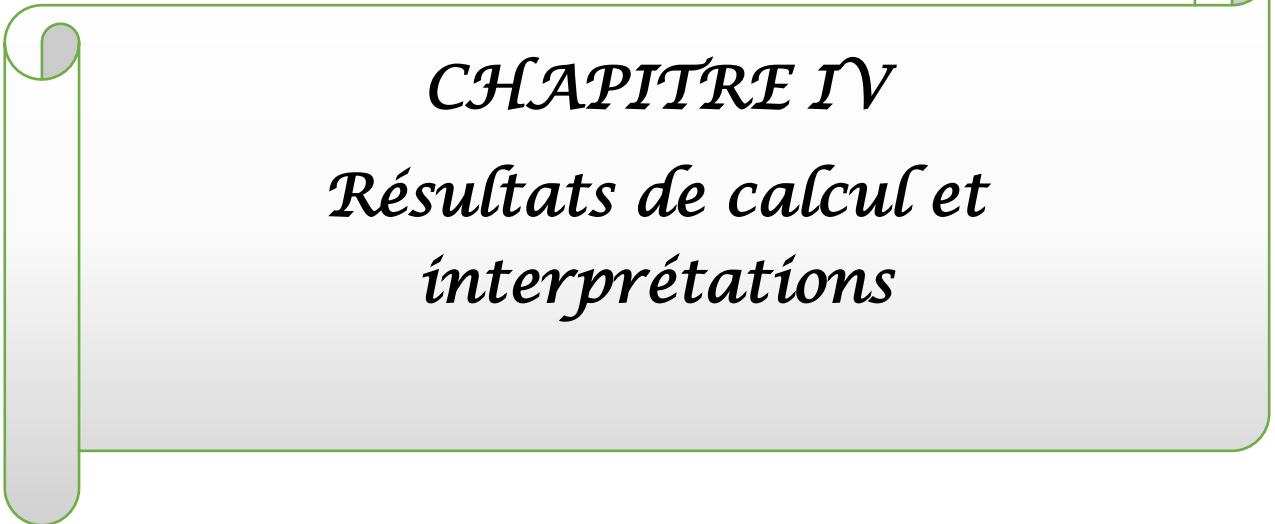
### III.9 : conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Sa mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul wien2k. Comme nous l'avons vu dans l'exposé de ce chapitre, cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations. On a les choisis comme notre base de travail dans toute la suite des calculs qui sera présenté dans le chapitre suivant.

## Bibliographies

- [1]: O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [2]: K. Endo, K. Yamamoto, and K. Deguchi, J. Phys. Chem. Solids 54, 15 (1993).
- [3]: M. Born, Oppenheimer J R, Ann. d. Physik. 84 (1927) 457-484.
- [4]: W. Koch, Max C. Holthausen, "A Chemist's Guide to Density Functional Theory". Second Edition, (2001), ISBNs: 3-527-30372-3.
- [5]: D. Hartree R. Proc. Camb. Phil. Soc 24 (1928) 89-110.
- [6]: M.Guymont, "Structure de la matière : Atomes, liaisons chimiques et cristallographie", (2003), ISBN : 978-2-7011-3631-8.
- [7]: T.Tsuneda, "Density Functional Theory in Quantum Chemistry", First Edition, (2014), ISBN: 978-4-431-54824-9.
- [8]: V.Fock, Z. Phys. 61 (1930) 126-148.
- [9]: G.Robert. Parr, Yang Weitao, "Density-functional theory of atoms and molecules", (1989), ISBN: 0-19-504279-4.
- [10]: A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 39, 1760 (1989).
- [11]: R. Wentzcovitch, K.J. Chang and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 34, 107 1 (1986).
- [12]: J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [13]: R.M.Martin, "Electronic Structure" (Cambridge university press, 2004)
- [14]: P.Adrain. Sutton, electronic Structure of Materials, Clarendon Press. Oxford (1992).
- [15]: J.S Slater Wave function in a peridodic potential, phy.Rev.51:846-851. (1937).
- [16]: D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [17]: O. K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", Phys. Rev. B 12: 3060, (1975).
- [18]: S.Blugel et G.Bihlmayer, "Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method" (John von Neumann Institute for Computing, (2006))
- [19]: O. K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", Phys. Rev. B 12: 3060, (1975).
- [20]: D. D. Koelling et G. O. Arbman, "Use of Energy Derivative of the Radial Solution in an Augmented Plane Wave Method: Application to Copper", J. Phys. F (Metal Phys.) 5: 2041, (1975).
- [21]: J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [22]: P. Hohenberg and W. Kohn, «Inhomogeneous electron gas », Phys. Rev.B 136: 864, (1964).

- [23]: F. Birch, “Finite Elastic Strain of Cubic Crystals”, Phys. Rev. 71 (1947) 809.
- [24]: F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244.
- [25]: D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [26]: A. Canning, W. Mannstadt, A.J. Freeman, Computer Physics Communications 130, 233–243 (2000).
- [27]: I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5815.
- [28]: S. Geller. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. IV. Rare earth scandates, vanadites, galliates, orthochromites. Acta Crystallographica, 10:243, (1957). • [91] T. N
- [29]: P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [30]: R.G.PARR ET W. YANG .Density-Functional Theory of atoms and Molecules. OXFORD UNIVERSITY PRESS, (1989).



**CHAPITRE IV**

*Résultats de calcul et  
interprétations*

## IV.1 : Introduction

Au cours des dernières années, les matériaux semi-conducteurs III-V ont été largement étudiés en tant que candidats potentiels pour de nouvelles applications de la spintronique [1. 2]. Les matériaux semi-conducteurs utilisés dans les dispositifs électroniques sont dopés dans des conditions précises pour contrôler la concentration et les régions de dopants.

À cet égard, nous étudierons les propriétés structurelles, électroniques et magnétiques de composés ternaires ( $In, B$ ) $_{1-x}V_xP$  à la concentration ( $x = 0,25$ ). Selon la méthode de calcul de l'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet (FP-LAPW) avec l'approximation de gradient généralisée proposée par Wu et Cohen (WC-GGA), nous attendons à obtenir le caractère ferromagnétique demi-métallique dans le cas de  $In_{1-x}V_xP$  mais pas dans les DMS  $B_{1-x}V_xP$  et à découvrir que les compositions ternaires de phosphure d'indium semblent être de bons candidats pour la spintronique applications.

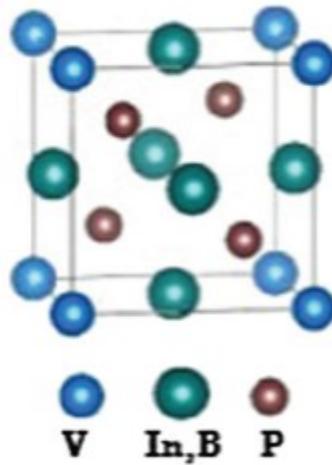
## IV.2 : Propriétés structurales

Cette première partie qui concerne les propriétés structurales de nos matériaux constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent, car les autres propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé.

Nous rappelons que Le BP et l'InP cristallisent dans une structure de zinc blende avec un groupe d'espace de F43m (T d), où les cations  $B^{+3}$  ou  $In^{+3}$  occupaient un système cubique à faces centrées, il est situé à la position (0,0,0) et les anions  $P^{-3}$  situés à la moitié des sites tétraédriques de ce système cristallin, de sorte qu'il se situe à (0,25, 0,25, 0,25) de la cellule cubique. On construit la super maille  $In_3VP_4$  ou  $B_3VP_4$  de 8 atomes par substitution d'un cation d'indium ou de bore par le vanadium (V) à la position (0, 0,0). On obtient la super maille de  $In_{0.75}V_{0.25}P$  et  $B_{0.75}V_{0.25}P$  de maille élémentaire de 8 atomes avec la concentration  $x = 0.25$ , et de nombre de coordination 4–4.

Leurs paramètres de réseau sont 5.868 et 4.538 Å, respectivement, pour InP et BP. L'InP a une distance de 0,254 nm comme voisin le plus proche et une énergie de bande interdite directe de 1,344 eV à 300 K [3]. Il possède également l'un des phonons optiques les plus anciens de tous les composés possédant la structure cristalline en phase zinc blende [4]. Il a été utilisé avec l'arséniure d'indium gallium pour réaliser un transistor bipolaire à hétéro-jonction pseudomorphe, capable de fonctionner à 604 GHz [5]. Bien que le semi-conducteur InP soit considéré comme un candidat possible comme matériau DMS selon le rapport théorique et les résultats expérimentaux de J. Hollingsworth et al [6]. Le phosphure de bore a une bande interdite indirecte de 2,1 eV à 300 K; il est utilisé comme composant essentiel dans les diodes

électroluminescentes (LED) et il trouve des applications dans les diodes laser [7]. BP est également un conducteur de chaleur très efficace avec une conductivité thermique à la température ambiante de 400 W (m K)<sup>-1</sup> [8].



**Figure IV.1 :** Préparation de la Structure ternaire  $\text{In}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$  et  $\text{B}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ .

Cette étude consiste à déterminer le paramètre du réseau à l'équilibre ( $a_0$ ), le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ , c'est la raison pour laquelle nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental. Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [9] donnée par:

$$\mathbf{E}(\mathbf{V}) = \mathbf{E}_0 + \frac{\mathbf{B}_0}{\mathbf{B}'(\mathbf{B}'-1)} \left[ \mathbf{V} \left( \frac{\mathbf{V}_0}{\mathbf{V}} \right)^{\mathbf{B}} - \mathbf{V}_0 \right] + \frac{\mathbf{B}_0}{\mathbf{B}'} (\mathbf{V} - \mathbf{V}_0) \dots \dots \dots \text{(IV.1)}$$

Où  $E_0$ ,  $V_0$ ,  $B$  et  $B'$  sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par:

$$\mathbf{B} = -\mathbf{V} \left( \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{V}} \right)_T \dots \dots \dots \text{(IV.2)}$$

Ou

$$\mathbf{B} = - \left( \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{V}} \right)_S \dots \dots \dots \text{(IV.3)}$$

$$\mathbf{B} = -\mathbf{V} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial \mathbf{V}^2} \dots \dots \dots \text{(IV.4)}$$

### IV.2.1 : Paramètres d'équilibre

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe E (V). Les courbes donnant la variation de l'énergie en fonction du volume pour les différents matériaux. Les résultats numériques obtenus pour les paramètres du réseau et les modules de compressibilité sont présentés dans le tableau IV.1. Pour valider nos résultats, ce tableau contient également des résultats expérimentaux et théoriques obtenus par d'autres méthodes.

En ajustant la variation des énergies totales et des volumes d'équilibre avec l'équation d'état empirique de Murnaghan [9], nous optimisons les paramètres structurels tels que la constante de réseau (a), le module de masse (B) et son dérivé de pression (B') pour la phase de zinc blende binaire BP, InP et les alliages ternaires de 8 atomes comme (B, In)  $_{0.75}V_{0.25}P$  avec 0.25 concentration d'impureté de vanadium dopé.

**Tableau IV. 1 :** Calcul de la constante de réseau (a), du module de masse (B) et de sa dérivée de pression (B') pour InP, BP et (B, In)  $_{1-x}V_xP$  à concentration (x = 0,25) de vanadium

Composé	Concentration (x)	a (A) °	B(GPa)	B'	méthode
Ce travail					
InP	0.00	5.893	66.55	4.86	WC-GGA
In $_{1-x}$ V $_x$ P	0.25	5.751	74.61	4.77	WC-GGA
BP	0.00	4.533	167.99	3.89	
B $_{1-x}$ V $_x$ P	0.25	4.785	145.40	3.01	
Autre calcul					
InP	0.00	5.890[10]	67.40[10]		WC-GGA
		5.869[6]	72.00[11]		WC-GGA
Bp	0.00	4.538[12]			experimental
In $_{1-x}$ V $_x$ P	0.25	5.888[13]	61.14 [13]	5.11 [13]	WC-GGA

Nous notons que nos résultats sont cohérents avec les données mentionnées. La constante de réseau (a) dans la structure binaire, définie comme les distances entre les cellules élémentaires voisines dans un réseau tridimensionnel, est en bon état. Conformément à l'expérience [14,15], la différence de calcul n'excède pas un pour cent et est presque similaire aux autres calculs théoriques [16, 17]. Le paramètre de maille pour les structures ternaires dans les deux composés se change. Il diminue légèrement avec le phosphure d'indium dopé alors qu'avec le phosphure de bore il augmente, ceci revient à la différence de structure et de la nature de la liaison et son caractère créé entre les deux atomes formant ces deux composés.

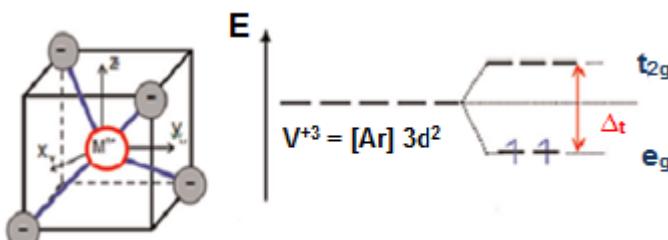
Le paramètre de maille a pour la structure d' $\text{In}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$  est inférieur par rapport à celui du InP binaire vu la différence en rayon ionique de vanadium et d'indium. Le rayon ionique de vanadium est supposé être inférieur à celui d'indium. Mais dans le cas de  $\text{B}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ , le paramètre de réseau augmente que celui de la structure binaire, ce qui justifié que l'atome de bore présente une exception et le caractère covalent de la liaison bore-phosphore intervient pour augmenter le paramètre a de la structure dopé et peut être aussi en raison du petit noyau de bore et de l'absence des électrons p de cœur dans le noyau de l'atome de bore.

Globalement, nous pouvons dire que cette approximation choisie nous a donné des résultats concordant bien avec les mesures expérimentales et les résultats théoriques obtenus par d'autres travaux utilisant différentes méthodes DFT.

### IV.3 : Propriétés électroniques

La répartition des électrons de l'impureté magnétique dans le cas de l'atome de vanadium V qui possédant 23 électrons  $23\text{V} \equiv 18 \text{ [Ar]} 4\text{S}^2 3\text{d}^3$  en respectant la règle de Hund, dans la liaison chimique ils apparaissent comme cation  $\text{V}^{+3} \equiv 18 \text{ [Ar]} 4\text{S}^0 3\text{d}^2$ . Les éléments de transitions présentent une couche 3d incomplète, qui a pour conséquence l'existence de moments magnétiques localisés. Les électrons 3d des ions magnétiques ne forment pas de bande séparée à cause de leur manque de recouvrement. Par contre, ils peuvent modifier les propriétés électroniques des bandes du fait de leur hybridation avec les états p de la bande de valence.

La substitution d'atome de métal de transition de vanadium dans la structure binaire de phosphure de bore et d'indium pour avoir les formes ternaires de  $(\text{B}, \text{In})_{1-x}\text{V}_x\text{P}$  obéit à l'hybridation de SP<sub>3</sub>, ceci sous l'effet de l'entourage de quatre anions phosphore qui forme la géométrie tétraédrique. Les états 3d du vanadium initialement dégénéré ( $\text{V}^{+3} \text{ [Ar]} 4\text{S}^0 3\text{d}^2$ ) doivent être séparés en deux niveaux d'énergie totalement différente ( $\text{e}_g$  et  $\text{t}_{2g}$ ). Le niveau de la plus basse énergie  $\text{e}_g$  est composée de deux états dégénérés ( $3\text{d}_{x^2-y^2}$  et  $3\text{d}_{z^2}$ ) soit complètement rempli; cependant, le niveau de  $\text{t}_{2g}$  caractérisés par l'énergie la plus élevée est formé par trois états dégénérés ( $3\text{d}_{xy}$ ,  $3\text{d}_{xz}$  et  $3\text{d}_{yz}$ ) qui sont complètement vides.



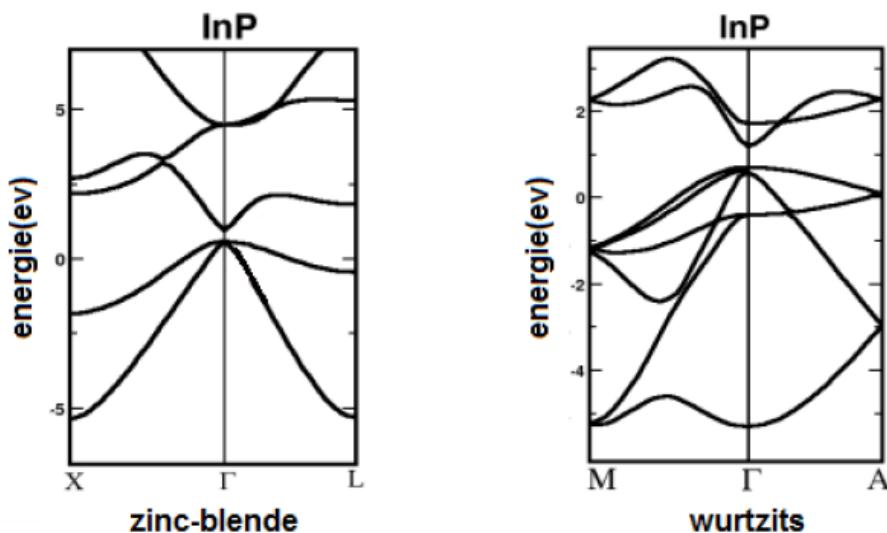
**Figure IV-2 :** La distribution des électrons sur deux niveaux  $\text{e}_g$  et  $\text{t}_{2g}$  en utilisant le champ d'énergie tétraédrique.

### IV.3.1 : Structure de bandes

La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques ce qui permet la classification de tous les cristaux en matériaux, semi-conducteurs et isolants suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental.

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs peuvent être déduites à partir de leur structure de bandes dont la largeur du gap caractérise le niveau de conduction. , des efforts ont été concentrés sur la détermination précise (théorique et expérimentale) des structures de bandes des matériaux [18-19], le calcul de la structure de bandes d'énergie d'un semi-conducteur donné, représente un problème des plus ardus. Cela est dû à l'absence d'une expression analytique de l'énergie potentielle.

Le phosphure d'indium (InP) comporte deux structures cristallines zinc-blende est très stable ou wurtzits instable. L'hybridation dans ces deux types de structures est complètement différente, ce qui donne deux états de bandes de conditions. L'hybridation sp<sup>3</sup> de la maille zinc-blende provoque plus de symétrie que dans le cas de la maille wurtzits de structure hexagonal qui possède deux paramètres structuraux ( $a, c$ ) et qui possède un nombre de voisins plus élevé. Le calcul devient plus simple, on utilisant la maille zinc-blende que la maille wurtzits



**Figure IV.3 :** La structure zinc-blende et wurtzits d'indium phosphure [20].

La structure de bande est essentielle pour l'étude des propriétés électroniques des solides une des informations importantes fournie par la structure de bande est la largeur de la bande interdite (gap), valeur de l'énergie séparant le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence. La structure de bandes de nos composés a été calculée avec les paramètres théoriques. On a représenté la structure de bande électronique selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure Zinc blende. Cette structure est obtenue par la résolution des équations de Kohn-Sham avec le formalisme du GGA-WC au moyen de la méthode FP-LAPW pour AlP ; ( $\text{In}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ )

Dans cette classe de matériaux, les densités d'états électroniques 3d-eg et 3d-t2g de vanadium n'ont pas la même contribution, il est clair que les états 3d-eg participent principalement à la région de non-liante (e) car elle est entièrement occupé par deux électrons et le niveau complètement vide de 3d-t2g déplace la région d'anti-liante (ta) au-delà du niveau de Fermi pour laisser la place à l'état non-liante (e) de rapproché au niveau de Fermi. Les états 3d dans les DMS du phosphure d'indium  $\text{In}_{1-x}\text{V}_x\text{P}$  ont une densité électronique plus puissante que celle des phosphores de bore  $\text{B}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$  [21.22]. Cela peut être interprété par le faible caractère ionique de la liaison chimique B – P et le potentiel anionique que l'atome de bore peut assumer en présence de vanadium. Par conséquent, les états 3d-par exemple du vanadium sont coordonnés à la fois avec l'état 3p du phosphore et avec les états 2p du bore dans le cas de  $\text{B}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$  qui réduisent sa densité électronique. Contrairement aux DMS d' $\text{In}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ , le 3d-eg du vanadium n'interagit qu'avec l'état 3p du phosphore car c'est le seul atome qui représente le pôle anionique. Il est à noter que les états 3d-eg et 3d-t2g contribuent différemment dans les régions de spin-up et de spin-down dans le cas de  $\text{In}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ , les états de spin majoritaires présentent un effet métallique car le minimum de la bande de conduction est situé au niveau de Fermi et la direction des spins minoritaires décrivent clairement une bande interdite au niveau de Fermi. Les DMS  $\text{In}_{1-x}\text{V}_x\text{P}$  ont le comportement demi-métallique ferromagnétique (HMF) qui est un paramètre très important dans le champ spintronique.

Les calculs de l'énergie du gap demi-métallique ferromagnétique  $E_g$  et le gap demi-métallique  $G_h$  des spins minoritaires du composé  $\text{In}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ ; avec d'autres résultats théoriques sont énumérés dans le tableau IV-2.

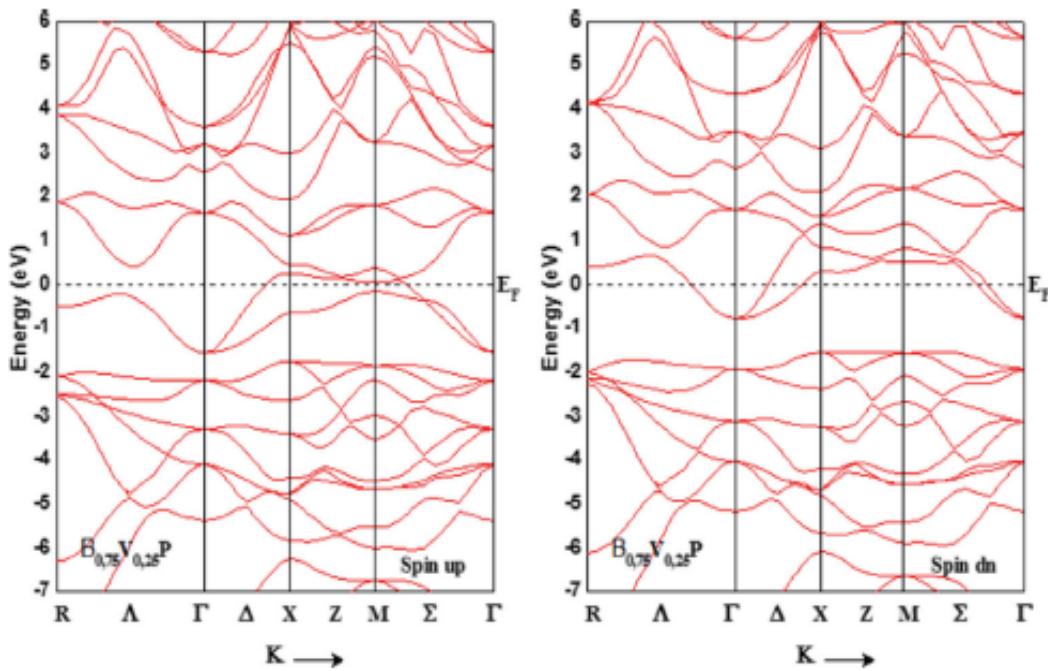
**Tableaux IV.2:** Calcul du caractère half- métallique ferromagnétique du gap Eg et half-métallique du gap Gh des spins minoritaire pour  $(In,B)_{1-x}V_xP$  aux concentrations ( $X=0.25$ ).

Energy gap (eV)				
Compose	Concentration (x)	Eg	Gh	type
$In_{1-x}V_xP$	0.25	1.517	0.725	HMF
$B_{1-x}V_xP$	0.25	//	//	MF

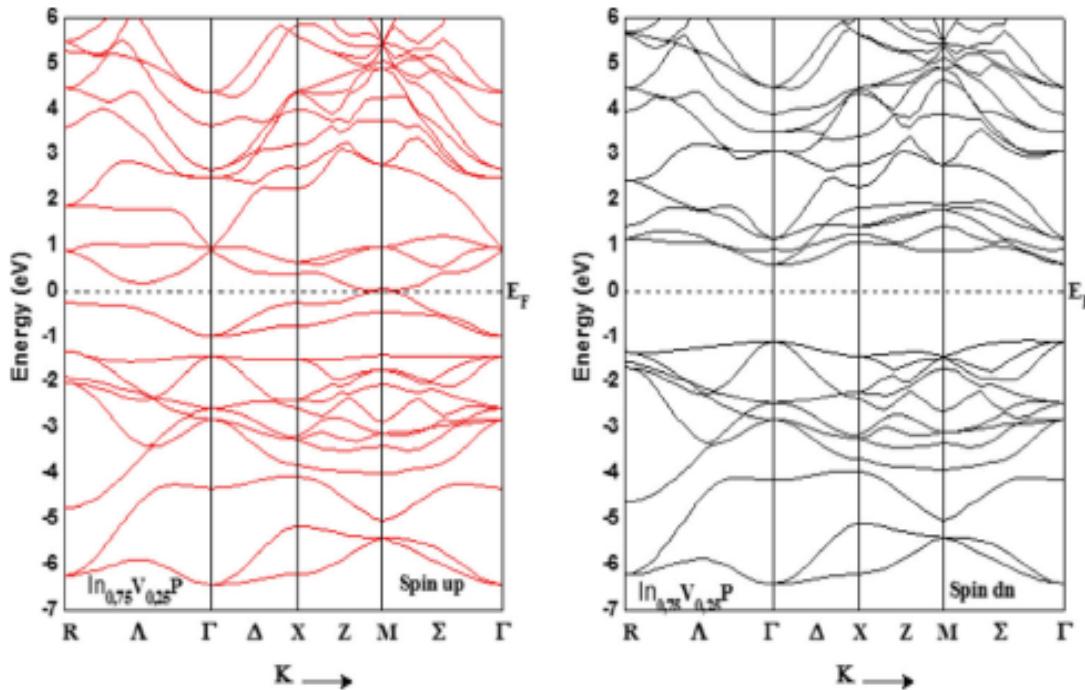
Dans le cas de  $B_{0.75}V_{0.25}P$ , les états 3d-eg et 3d-t2g ont le même rôle en spin-up et spin-down. Plus que le minimum de bande de conduction à la concentration  $x=0.25$  de DMS au phosphure de bore dopé au vanadium situés au niveau de Fermi, ce qui confère une caractéristique ferromagnétique (FM) purement métallique. Le matériau  $B_{0.75}V_{0.25}P$  présente dans les deux directions de spins un caractère purement métallique ceci revient au comportement électronégatif de bore et au caractère covalent et qui est loin d'être ionique de la liaison B-P.

Nous concluons que l'insertion de vanadium dans le phosphure de bore à la concentration  $x=0.25$  ignore le comportement ferromagnétique demi-métallique et limite l'utilisation de DMS  $B_{1-x}V_xP$  dans la spintronique (voir la figure IV.4)

Contrairement le composé ternaire  $In_{0.75}V_{0.25}P$ , les spins majoritaires révèlent un caractère métallique ou les bandes de valence croisent le niveau de Fermi parce que dans cette direction le vanadium possède deux spin-up, En revanche dans l'autre direction des spins minoritaires le matériau devient semi-conducteur. Alors, le composé  $In_{0.75}V_{0.25}P$  possède un caractère ferromagnétique demi-métallique avec une polarisation en spin magnétique de 100%, et semble d'être un bon candidat pour les applications de Spintronique (voire Figure IV.5).



**Figure IV.4 :** Structures de bandes polarisées en spin pour le spin majoritaire (up) et le spin minoritaire (dn) pour  $B_{0.75}V_{0.25}P$ . Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne pointillée)



**Figure IV.5 :** Structures de bandes polarisées en spin pour le spin majoritaire (up) et le spin minoritaire (dn) pour  $In_{0.75}V_{0.25}P$ . Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne pointillée)

En fait, à partir des structures de bande, nous introduisons deux paramètres importants pour décrire le couplage d'échange dans les alliages DMS de  $In_{0.75}V_{0.25}P$ , les constantes d'échange  $N_{0\alpha}$  (bande de conduction, CB) et la constante d'échange p – d  $N_{0\beta}$  (bande de valence,

VB), ces constantes d'échange peuvent être déterminées en évaluant la scission de spin de la conduction et des bandes de valence directement à partir des expressions suivantes de la théorie du champ moyen [23.24]:

$$N_{0a} = \frac{\Delta E_c}{x\langle s \rangle} \dots \dots \dots \text{IV.5}$$

$$N_{0\beta} = \frac{\Delta E_c}{x\langle s \rangle} \dots \dots \dots \text{(IV.6)}$$

Les valeurs de ces constantes estimée pour  $\ln_{1-x} V_x P$ ;  $B_{1-x} V_x P$  sont présentée dans le tableau qui suit :

**Tableaux IV.3:** calcul les constantes d'échanges pour  $\text{In}_{1-x} \text{V}_x \text{P}$  ;  $\text{B}_{1-x} \text{V}_x \text{P}$  à la concentration ( $x=0.25$ )

Constante d'échange			
Composé	Concentration (x)	$N_{0\alpha}$	$N_{0\beta}$
In <sub>1-x</sub> V <sub>x</sub> P	0.25	2.259	-5.108

Il est à noter que les valeurs de l'échange  $N_{0\beta}$  et des constantes d'échange s-p de  $N_{0\alpha}$  ont le signe opposé. Le signe négatif attribué au échange  $N_{0\beta}$  explique que l'interaction entre VB et 3d-V est anti-ferromagnétique, mais ferromagnétique entre CB et 3d-V, ce qui signifie que les DMS  $\text{In}_{1-x}\text{V}_x\text{P}$  présentent réellement une caractéristique ferromagnétique.

#### **IV.3.2 : Densités d'états électroniques (D.O.S)**

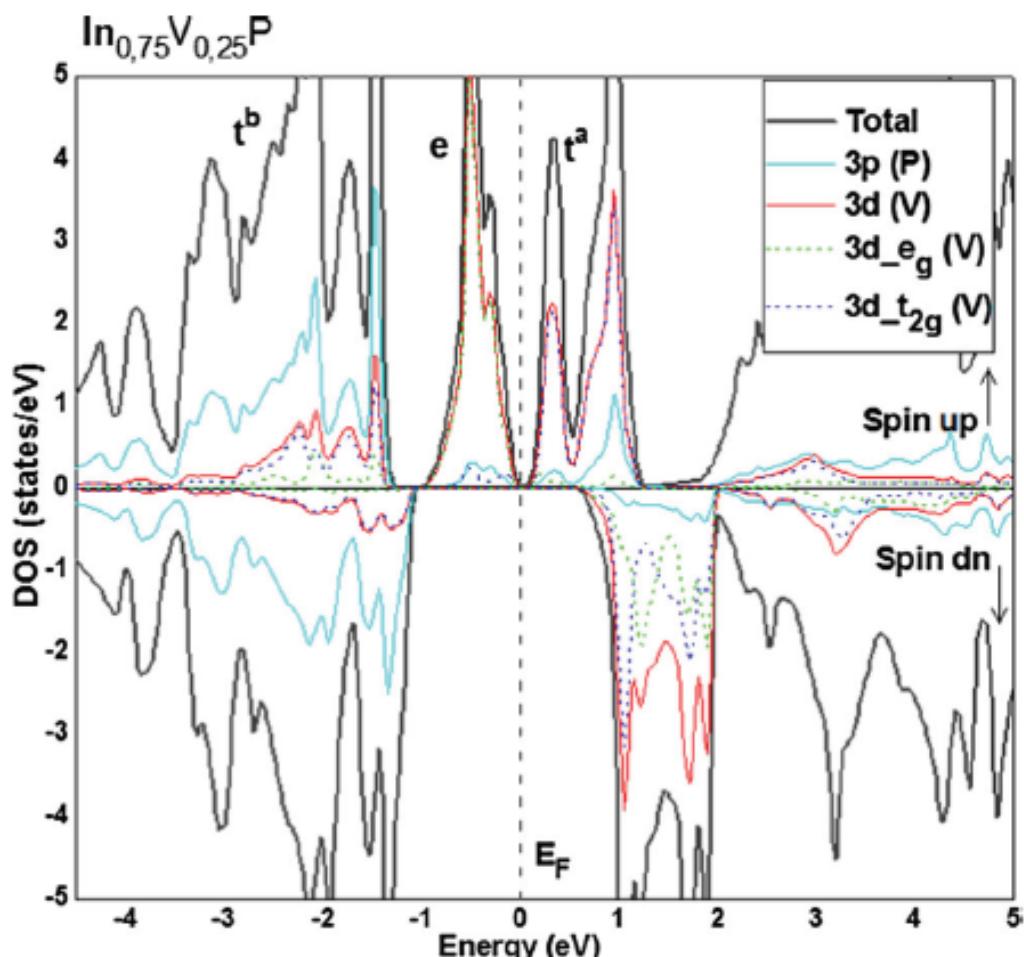
En physique du solide, La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre la nature de la structure de bandes électroniques. Elle quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Plus précisément, on définit la densité d'états  $N(E)$  par le fait que  $N(E) dE$  est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre  $E$  et  $E + dE$  par unité de volume du solide ou, plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié. La densité d'états est égale à l'intégrale de la fonction spectrale sur la première zone de Brillouin :

$$N(E) = \sum_N \int \frac{d^2 k}{4\pi^2} \delta(E - \epsilon_N(k)) \dots \dots \dots \text{(IV.6)}$$

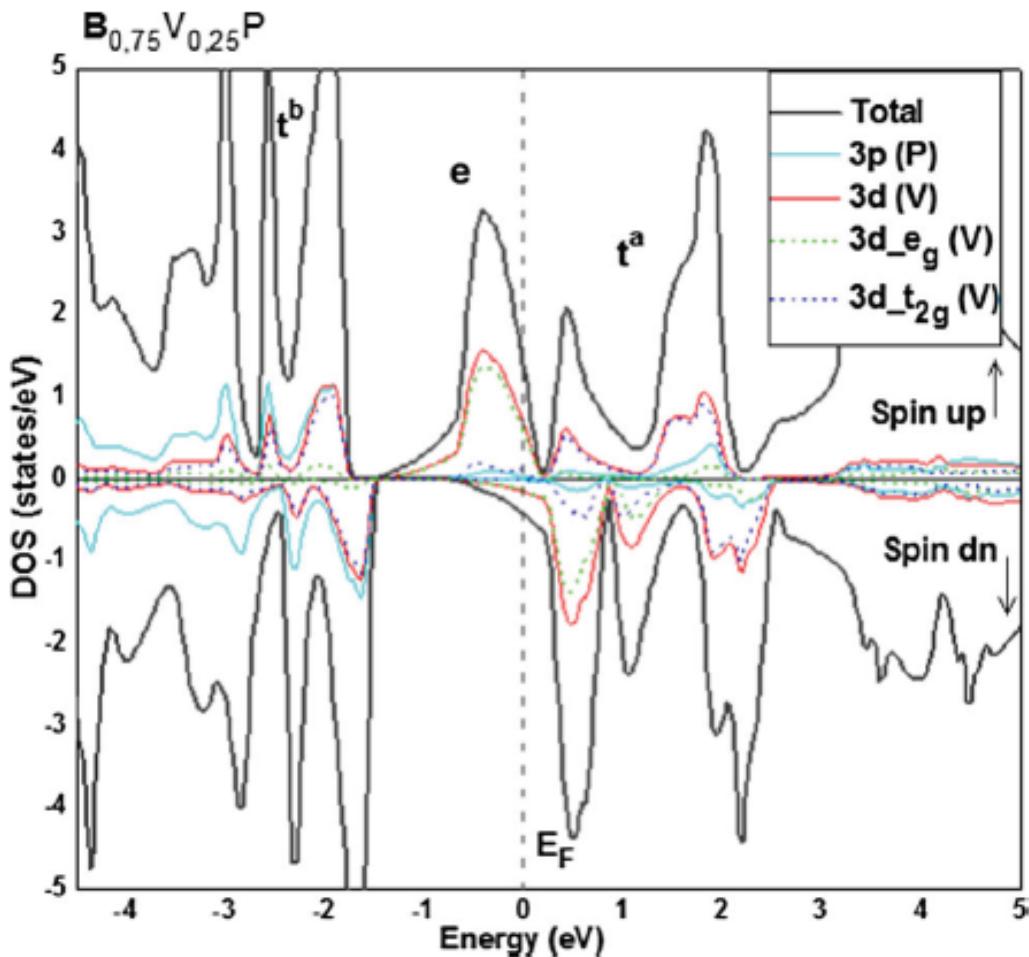
Cette quantité a une grande utilité en physique expérimentale puisque directement mesurable, contrairement à la fonction d'onde qui elle n'est pas mesurable ou calculable pour des structures de grosse taille. Il existe des algorithmes permettant d'obtenir une valeur de la Densité d'états électroniques, comme VASP ou PHONONS. Ils permettent de faire des simulations sous différentes pressions, température, etc. Les programmes de simulation numérique utilisent généralement la Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT, en anglais).

Les densités des états électroniques totaux TDOS et partielles PDOS de ces produits, sont basées sur l'hybridation entre les états 3d (V) et les états 3p (P) pour les spins majoritaires. L'étude par l'approximation (GGA-WC) des composés  $(In,B)_{0,75}V_{0,25}P$  a montré clairement la création d'une forte hybridation entre les orbitales p des atomes de phosphore (P) et l'orbitale 3d de l'atome de métal de transition (V) dans la région anti- liante des spins majoritaires, qui domine le niveau de Fermi  $E_F$ .

Cela crée les états liants (bonding states) ( $e$ ) dans les bandes de valence et les états anti-liants (ant – banding states) ( $t^a$ ) dans la bande interdite (band gap). D'autre part, les états  $eg$  s'étendent à la région interstitielle, d'où on remarque qu'un faible l'hybridation résulte entre ces états et la bande de valence, cela crée les états non-liants (non-bonding states) ( $e$ ) dans la bande interdite [9], voire les figures suivante :



**Figure (IV.6) :** DOS total et partiel polarisé en spin de (3p) de P et (3d, 3deg, 3dt2g) de V dans la super cellule pour  $\text{In}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ . Le niveau de Fermi est défini à zéro (ligne pointillée), calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC.



**Figure IV.7 :** DOS total et partiel polarisé en spin de (3p) de P et (3d, 3deg, 3dt2g) de V dans la super cellule pour  $B_{0.75}V_{0.25}P$ . Le niveau de Fermi est défini à zéro (ligne pointillée), calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC.

La densité d'états totale et partielle et les structures de bande d'alliages  $In_{0.75}V_{0.25}P$  représenté sur la Figure (IV.6 .5), elle a montré que nos composé présentent une propriété demi-métallique ferromagnétique (HMF) atteignant la valeur de 0,725 eV à 25% de vanadium dopé; par conséquent, les composés  $In_{0.75}V_{0.25}P$  à concentration  $x=0.25$  sont métalliques pour le spin majoritaire, mais le minimum de la bande de conduction coupe le niveau de Fermi pour le spin minoritaire, qui présentent un écart net [12].

Le gap demi-métallique est un paramètre très important dans spintronique; il est défini comme le minimum entre la plus basse énergie des bandes de conduction de spin-up et de spin-down par rapport au niveau de Fermi et les valeurs absolues de la plus haute énergie des bandes de valence de spin-up et de spin-down [23].

La conséquence du ferromagnétisme dans InP dopé en V découle également du mécanisme de double échange de Zener [26], ce qui est bien expliqué dans la règle de Sato et de Katayama-Yoshida. Ils ont révélé que la stabilité du ferromagnétisme dans les DMS III-V avait des tendances chimiques très similaires; ils ont suggéré que l'état ferromagnétique est stable lorsque les états délocalisés sont partiellement occupés [27].

Cependant, dans le cas de  $B_{0.75}V_{0.25}P$ , lorsque nous examinons leurs courbes de TDOS et de PDOS et la structure de bande (Figure IV.7. 4), nous notons que le comportement en demi-métal est totalement absent. D'autre part, la liaison chimique dans le cas de l'InP comprend un caractère ionique plus grand que celui de la BP. Ce caractère ionique de liaison est formé par un transfert d'électrons entre les atomes cationiques et anioniques. Ces deux natures en formation de liaison chimique entre atomes voisins décrites avec un orbital hybride ont une influence sur le comportement demi-métallique des cristaux des semi-conducteurs magnétiques dilués.

## IV.4 : Propriétés magnétiques des composés.

### IV.4.1 : Magnéton de Bohr

En physique atomique, le magnéton de Bohr-Procopiu ou magnéton de Bohr (électronique) symbole ( $\mu_B$ ) , découvert en 1911 par le physicien roumain Stefan Procopiu est nommé en référence au physicien Niels Bohr. C'est une constante physique qui relie le moment magnétique de l'électron à son moment cinétique (ou angulaire). C'est une notion similaire au magnéton nucléaire valable pour le proton et le neutron. Le sens physique du magnéton de Bohr est un quantum de flux magnétique pour l'électron, qui correspond au plus petit moment magnétique associé à cette particule.

Le calcul de moment magnétique du composé  $In_{0.75}V_{0.25}P$  est de  $\mu_B$  ( $\mu_B$  est magnéton de Bohr), la contribution principale du moment magnétique total, revient au moment magnétique de V, et à cause de la forte hybridation créée entre les états 3p de phosphore et les états 3d de vanadium, des petites contributions des moments magnétiques sont induites sur les autres sites In, P) et interstitiels, donc la totalité de magnétisation revient au quatre électrons célibataires de la direction spin up restante dans la configuration électronique du vanadium à son état cationique  $V^{+3}$

Les calculs des moments magnétiques totaux et locaux des composés  $(In,B)_{0.75}V_{0.25}P$  sont représentés dans le tableau IV-4.

**Tableau IV.4 :** Moment magnétique totale et local (en magnéton de Bohr  $\mu\text{B}$ ) pour  $\text{In}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$  et  $\text{B}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ .

Moment magnétique ( $\mu\text{B}$ )					
Composé	Concentration (x)	Interstitial	V	P	Total
$\text{In}_{1-x}\text{V}_x\text{P}$	0.25	0.268	1.855	-0.121	2
$\text{B}_{1-x}\text{V}_x\text{P}$	0.25	0.503	1.056	-0.002	1.77

## IV.5: Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les composés  $(\text{B}, \text{In})_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$  à la concentration  $x = 0.25$  en phase zinc blende. Nous avons utilisé la méthode FP-LAPW pour étudier leurs propriétés structurelles, électroniques et magnétiques. Les résultats des PDOS et des TDOS et les structures de bande confirment que les  $\text{In}_{1-x}\text{V}_x\text{P}$  sont des métaux ferromagnétiques demi-métalliques avec une polarisation de spin de 100%. Les mécanismes d'hybridation de double échange p-d de Zener sont responsables de la stabilisation ferromagnétique. Par conséquent, le composé  $\text{B}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$  a un caractère ferromagnétique purement métallique car le caractère ionique plus petit de la liaison chimique B-P ou dit covalent ignore son comportement demi-métallique. Les DMS d'origine de phosphure de bore ne sont pas de bons candidats pour les applications spintroniques.

## **Bibliographies**

- [1]: S Sze.,M., Kwok, K.Ng .: Physique des dispositifs à semi-conducteurs, 3e édition. Wiley (2007)
- [2]: S.Oktyabrsky,,, Peide, D.Ye .: Principes de base des MOSFET à semi-conducteurs III-V. Springer (2010)
- [3]: S.Wang.,Q., Ye, H.Q.: Phys. Rev. B 66, 235111 (2002)
- [4]: V.Gorodynskyy,, Zdansky, K., Pekarek, L., Malina, V., Vackova, S.: Nucl. Instr. Meth. A 555, 288 (2005)
- [5]: N.Bouarissa . Phys. B: Condense. Matière 406, 13,2583–2587 (2013), M.: Super réseau. Microst. 65, 195-205 (2014)
- [6]: J.Hollingsworth, Bandaru, P.R.: Mater. Sci. Eng. B 151, 152 (2008)
- [7]: T.Udagawa. brevet US6809346, dispositif électroluminescent à semi-conducteur à base de phosphure de bore (2004)
- [8]: Y.Kumashiro,, Mitsuhashi, T., Okaya, S., F. Muta, T., Koshiro, T., Takahashi, Y., Mirabayashi, M .: Conductivité thermique d'une plaquette monocrystalline en phosphure de bore jusqu'à des températures élevées. J. Appl. Phys. 65, 2147 (1989)
- [9]: F.D Murnaghan, Proc.Natl. Acad. Sci. USA30; 5390 (1944)
- [10]: T.Schmidt.,M., Venezuela, P., Arantes, J.T., Fazzio, A.: Phys. Rev. B 73, 235330 (2006)
- [11]: M.Merabet,, Rached, D., Benalia, S., Reshak, A.H., Bettahar, N., Righi, H., Baltache, H., Soyalp, F., Labair
- [12]: K.Yao.,L., Gao, G.Y., Liu, Z.L., Zhu, L.: Solid State Commun. 133, 301 (2005)
- [13]: P.Liang, Yang, L., Hu, X., Wang, L., Dong, Q., Jing, X.: J. Magn. Magn. Mater. 355, 295–299 (2014)
- [14]: J.Heyd, Peralta, J.E., Scuseria, G.E., Martin, R.L.: J. Chem. Phys. 123, 174101 (2005)
- [15]: R.Wyckoff, .W.G. Structures en cristal, 2e édition. Krieger, Malabar (1986)
- [16]: Y.Cherfi, Mokaddem, A., Bensaid, D., Doumi, B., Sayede, A., Dahmane, F.: J. Supercond. Nov. Magn. 29, 1813–1817 (2016)
- [17]: F.Tran, Laskowski, R., Blaha, P., Schwarz, K.: Phys. Rev. B 75, 115131 (2007)
- [18]: W. Saslow, T. K. Bergstresser and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 16, 354 (1966).
- [19]: E. O. Kane, Phys. Rev. 146, 558 (1966).
- [20]: M.Bouanani « Prédiction des propriétés structurales et électroniques de phosphure d'indium dopé en manganèse » Université de Saida (2017)

- [21]: K.L. Yao, G.Y. Gao, Z.L. Liu, L. Zhu, Solid State Commun. 133 (2005) 301.
- [22]: Y.Sasaki, X. Liu, J.K. Furdyna, M. Palczewska, J. Szczytko, A. Twardowski, J.Appl. Phys. 91 (2002) 7484.
- [23]: G.Gao, Y., Yao, K.L., Sasioglu, E., Sandratskii, L.M., Liu, Z.L., Jiang, J.L.: Phys. Rev. B 75, 174442 (2007)
- [24]: H.Raebiger, Ayuela, A., Nieminen, R.M .: J. Phys. Condens. Matière 16, L457 (2004)
- [25]: K., Sato, Katayama-Yoshida, H.: Jpn. J. Appl. Phys. 40, L485 (2001).
- [26]: H.Akai. Phys. Rev. Lett. 81, 3002 (1998)
- [27]: K.Sato. Katayama-Yoshida, H.: Semicond. Sci. Technol. 17, 367–376 (2002).



## *CONCLUSION GÉNÉRALE*

## ***Conclusion générale***

Nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques et magnétique des composés à base de phosphore InP et BP à leurs étapes binaires et ses DMS(s) comme composés ternaires dopés par les éléments 3d soit TM= (V) de la famille des semi-conducteurs III-V dans la phase de zinc blende a la concentration  $x = 0.25$ . Nous avons utilisant la méthode des ondes plan augmentée et linéarisée avec le potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitement l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA), implémentée dans le code Wien2k. Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret.

Les principaux résultats obtenus sont :

➤ **Les propriétés structurales :**

- Les composés DMS(s) de base d'aluminium sont hybridés sp<sup>3</sup> et participent dans un système tétraédrique ceci est bien justifié par l'encerclement dans 4 anions P<sup>-3</sup> et qui par conséquent les états 3d de chrome et vanadium sont délocalisés de tel sort que le niveau e<sub>g</sub> possède l'énergie la plus basse que le niveau t<sub>2g</sub>.
- Nous avons calculé le paramètre de maille à équilibre (a), le module de compression à l'équilibre(B), la première dérivée de module de compressibilité par –rapport à la pression (B'). Nos résultat concernent les propriétés structural de l'état équilibre sentent en bon accord avec les données expérimentales et d'autres calculs théoriques.

➤ **Les propriétés électroniques et magnétiques :**

- AlP et BP sont des matériaux semi-conducteurs.
- Le matériau In<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>P est un matériau demi métallique ferromagnétique.
- Le matériau B<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>P présente dans les deux directions de spins un caractère purement métallique.
- Le composé In<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>P est à 100% polarisé en spin.
- La magnétisation totale est revenu essentiellement au métal de transition (V) ou des petites contributions sont remarquées atomes de l'indium et phosphure.
- L'effet ferromagnétique est stable par un mécanisme de double échange créé par la forte l'hybridation entre les états 3d (TM) et 3p.

### *Conclusion générale*

-Le composé In<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>P un bon candidat pour les applications de Spintronique  
Contrairement à le composé B<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>P.

## Etude comparative de caractère demi-métallique dans les semi-conducteurs magnétiques dilués type BP et InP.

**Résumé :** Dans ce manuscrit, on a étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés InP et BP comme semi-conducteurs dilués ternaire(DMS)  $(In,B)_{1-x}V_xP$  avec concentration  $x=0.25$  dans la phase de zinc blende. On a utilisé le code wien2k basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), le formalisme des ondes planes augmentées linéarisée (FP-LAPW). L'énergie d'échange et de corrélation est évaluée dans le cadre de l'approximation de gradient généralisé (GGA-WC). Nous avons repris les propriétés physiques des semi-conducteurs III-V InP et BP. Nos résultats des propriétés électroniques et magnétiques utilisant la densité d'états totale et partielle et la structure de bande montrent que  $In_{0.75}V_{0.25}P$  est un composé demi-métallique, Soit le composé  $B_{0.75}V_{0.25}P$  à un caractère ferromagnétique purement métallique et ne sont pas de bons candidats pour les applications spintroniques contrairement à le composé  $In_{0.75}V_{0.25}P$ .

**Mots clés :** semi-conducteur -BP - InP – DMS - DFT- DFT- liaison ionique - demi-métallique, spintronique

**Abstract:** In this manuscript, we studied the structural, electronic and magnetic properties of the InP and BP compounds as ternary diluted semiconductors (DMS)  $(In, B)_{1-x}V_xP$  with concentration  $x = 0.25$  in the zinc blende phase. We used the code wien2k based on the functional density theory (DFT), the linearized augmented plane wave formalism (FP-LAPW). The exchange and correlation energy is evaluated in the context of the generalized gradient approximation (GGA-WC). We have taken over the physical properties of III-V InP and BP semiconductors. Our results of the electronic and magnetic properties using the total and partial state density and the band structure show that  $In_{0.75}V_{0.25}P$  is a half-metallic compound and the compound  $B_{0.75}V_{0.25}P$  has a purely metallic ferromagnetic character and are not good candidates for spintronic applications in contrast to the compound  $In_{0.75}V_{0.25}P$ .

**Key words:** BP - InP - DMS- semiconductor- DFT- ionic bond- half-metal- spintronic.

ملخص درسنا الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية لمركبات BP و InP ، كأشباه موصلات ثلاثة مخففة  $(In,B)_{1-x}V_xP$  (DMS) بتركيز  $x = 0.25$  في طور الزنك blonde. استخدمنا الرمز wien2k استناداً إلى نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) في شكل الموجة المعززة خطياً (FP-LAPW). يتم تقدير الطاقة التبادلية والارتباطية في سياق تقرير التدرج المعمم (GGA-WC) وقد أخذنا الخصائص الفيزيائية لأنشباه الموصلات III-V BP و InP تُظهر نتائج الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية التي تستخدم كثافة الحالة الكلية والجزئية وهيكلاً الشريطي أن  $In_{0.75}V_{0.25}P$  هو مركب نصف معدني وهو مرشح جيد لتطبيقات spintropnique على عكس المركب الآخر  $B_{0.75}V_{0.25}P$  الذي له شخصية مغناطيسية معدنية بحتة وهو ليس مرشح جيد لتطبيقات spintropnique

الكلمات المفتاحية : نصف المعادن -السندات الأيونية - InP -BP- DFT- - DMS- spintropnique - أشباه الموصلات