



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Dr Moulay Tahar de Saida

Faculté des Sciences

Département de physique

Mémoire de Master

Spécialité : physique

Option : spectroscopie-moléculaire

Thème

# Prédiction des propriétés structurales et électroniques de phosphure d'indium dopé en manganèse

Présenté par  
M<sup>elle</sup> .Melouka Bouanani

Soutenu le : 24 / 05 /2017

Devant le jury composé de :

Président : Mr. M .ZEMOULI  
Encadreur : Mr. M. BOUTALEB  
Examineur : Mr. B. DOUMI

MCA, Université de Saida  
MCB, Université de Saida  
MCA, Université de Saida

Année universitaire : 2016 /2017

# *Remerciement*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur **M. BOUTALEB** Maître de conférence à l'université de Saïda, qui a supervisé ce travail de recherche dont il est l'initiateur. Je le remercie pour son savoir ces critiques précieuses, sa grand patience et sa disponibilité totale durant toute la période d'élaboration de ce travail.*

*Nos remerciement vont également à tous les membres de jury et à tous ceux qui ont participé de près.*

*En fin je témoigne toute ma connaissance à tous ceux que je n'ai pas cités, et dont le soutien m'a donnée beaucoup de volonté pour la réalisation de ce mémoire.*

## ***Dédicaces***

*Je dédie ce modeste travail à :*

*\*A mon père.*

*\*A ma mère.*

*\*A mes frères et mes sœurs.*

*\* A tout ma famille.*

*\*A tous mes amis.*

## Table des matières

Liste des figures.....	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1
<b>Chapitre I : Matériaux semi-conducteur</b>	
<b>I.2</b> Les différents types de des matériaux .....	3
<b>I.2-1</b> Les différents Structure solide .....	3
<b>I.2-2</b> Structure de gaz .....	3
<b>I.2-3</b> structure liquide .....	3
<b>I-3</b> conducteur : $\rho < 10^{-6}$ .....	3
<b>I-4</b> Isolant : $\rho > 10^{10}$ .....	4
<b>I-5</b> semi-conducteur .....	4
<b>I.6</b> les différents groupes des semi-conducteurs .....	5
<b>I.6-1</b> Les semi-conducteurs IV .....	5
<b>I.6-2</b> Les semi-conducteurs II-VI .....	5
<b>I.6-3</b> Définitions des semi-conducteurs III-V .....	6
<b>I.6-4</b> L'intérêt des semi-conducteurs .....	7
<b>I.7</b> Les différents types des semi-conducteurs .....	7
<b>I.7-1</b> les composés Binaires .....	7
<b>I.7-2</b> les composés ternaires et quaternaires.....	8
<b>I.8</b> Définition de phosphure indium .....	8
<b>I.9</b> propriétés structurales .....	8
<b>I.9-1</b> Propriétés structurales de la maille zinc blende .....	9
<b>I.9-2</b> structure de cristalline sphalérite zns blende .....	10
<b>I.9-3</b> Condition d'existence de la structure ZnS blende .....	10
<b>I.9-4</b> Structure wurtzite .....	11
<b>I.9-5</b> propriétés électroniques .....	12
<b>I.9-5.1</b> gap direct –gap indirect.....	13

I.9-5.2 structure de phosphore indium .....	14
I.10 le manganèse à base des semi-conducteurs .....	15
I.11 électronique de spin .....	16
I.12 Les Semi-conducteurs du magnétique dilué .....	16
Référence .....	19

## Chapitre II : méthodes du calcul

II-1. Les approximations de bas .....	22
II-1.1. Hamiltonien exact de cristal .....	22
II-1.2. Approximation de Bron –Oppenheimer .....	23
II-1.3. Approximation de Hartree .....	24
II-1.4. Approximation de Hartree –fock .....	25
II-2. Présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité $\text{DFT}$ .....	27
II-2.1. Introduction .....	27
II-2.2. Théorèmes de Hohenberg et kohn .....	28
II-2.3. L'idée de kohn et shan .....	29
II-2.4. Equation de kohn et shan .....	31
II-2.5. Approximation de la densité locale (LDA) .....	32
II-2.6. Approximation du gradient généralisé(GGA) .....	34
II.3. Procédure d'auto cohérence de calcul de potentiel.....	35
Référence .....	38

## Chapitre III : Résultats du calcul et interprétations

III-1 Propriétés structurales .....	40
III-1.1 Description de structure .....	41
III-1.1.1 Structure binaire .....	41
III-1.1.2 Structure ternaire .....	41
III-1.1.3 Paramètre d'équilibre .....	42
III-2 Propriétés électroniques .....	44
III-2.1 Remplissage de l'orbital 3d .....	44
III-2.2 Structure de bande .....	46
III-3 Définition de matériau demi ferromagnétique (gap) .....	48
III-4 densités états électroniques .....	49
III-5 Propriétés magnétique du composé $In_{0,75}Mn_{0,25}P$ .....	52
Référence .....	54

## Liste de figure

<b>Figure .I-1</b> bande d'énergie dans les différents types de matériau	4
<b>Figure .I-2</b> Structure cristalline de phosphore d'indium	9
<b>Figure .I-3</b> Projection de la structure ZnS	10
<b>Figure .I-4</b> La maille wurtzite	12
<b>Figure .I-5</b> Structure le gap direct et indirect	13
<b>Figure .I-6</b> Structure des bandes de phosphore d'indium	15
<b>Figure .I-7</b> structure cristallins	18
<b>Figure II-1</b> Schéma général de la procédure d'auto-cohérente de calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système	36
<b>Figure III-1.</b> Structure cristallins de la maille InP	41
<b>Figure III-2.</b> Obtention de la structure ternaire $In_{0,75}Mn_{0,25}P$	42
<b>Figure III-3.</b> La variation de l'énergie total en fonction de volume obtenue de la phase structural étudié pour $In_{0,75}Mn_{0,25}P$ dans l'approximation GGA-WC	43
<b>Figure III-4.</b> Présentation de l'orbital 3d	45
<b>Figure III-5.</b> Eclatement des orbitales 3d de l'on manganèse $Mn^{+3}$ dans la symétrie tétraédrique	46
<b>Figure III-6.</b> La structure zinc-blende et wurtzite d'indium phosphore	47
<b>Figure III-7.</b> Structure de bande de $In_{0,75}Mn_{0,25}P$ calcul la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC	48
<b>Figure III-8.</b> Schéma d'un matériau demi-métallique ferrromagnétique	49
<b>Figure III-9.</b> La densité du $In_{0,75}Mn_{0,25}P$ calculée par la méthode FP-LAW avec l'approximation GGA-WC	51

## Liste des tableaux

<b>Tableau I-1.</b> Extrait de la classification périodique des éléments	7
<b>Tableau III-1.</b> Calcul de paramétré de maille (a).module de compressibilité (B), première dérivé de la structure binaire InP ternaire $In_{0,75}Mn_{0,25}P$	44
<b>Tableau III-2.</b> Calcul du caractère half-métallique ferromagnétique du gas $E_g$ et half-métallique du gas $G_h$ de spins minoritaire pour $In_{0,75}Mn_{0,25}P$	52
<b>Tableau III-3.</b> Calcul moment magnétique totaux en magnétique Bohr $U_B$	53

# **Introduction générale**

**L**a recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et/ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quelle que soit le domaines d'applications considérés ( micro-électronique, énergie ,matériaux...).un état de la matière correspond à un certain degré de cohérence de la matière (densité, structure cristalline). Les trois états les plus classiques de la matière sont : l'état gazeux ,l'état liquide , l'état solide. La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques...etc. Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent. Le principal but de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique des solides. Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes que sont les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. Les trois type de matériaux contiennent une bande base en énergie appelée bande de valence et une bande haute d'énergie appelée bande de conduction. La différence entre les trois types de matériaux est la distance qui sépare le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction ou ce qu'on appelle la bande interdite « band gap».

**D**ans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs constituent une classe bien définie, avec des propriétés physique particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamental et à celui des applications. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux, malgré le nombre limité d'éléments et de composés semi-conducteurs. Les semi-conducteurs III-V et leurs alliages correspondants, occupent actuellement une position privilégiée dans plusieurs domaines d'applications tels que l'optoélectronique. Le domaine de l'optoélectronique a connus un essor considérable grâce à l'utilisation des matériaux semi-conducteurs III-V (GaAs, InP et alliage associés) à gap direct.

**L**a théorie de la fonctionnelle de la densité (density functional theory) DFT. Premièrement on discute les différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe .L'approximation

adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste en la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particule en interaction et un système de particule indépendantes amène à faire l'approximation « orbitale », qui en Hartree-Fock se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin-orbitales monoélectroniques. Ensuite on passe à la présentation de la DFT, qui a été élaborée dans les années soixante par Hohenberg et Kohn, dont l'idée est de montrer que l'énergie totale d'un système de  $N$  électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur peut s'écrire comme une fonctionnelle  $E[\rho]$  de la densité.

**L**e premier chapitre de ce manuscrit présente une étude bibliographique générale et une description du matériau semi-conducteur III-V à base de phosphore d'indium dans leur aspect fondamental à savoir la structure du réseau cristallin, la structure de bande électronique, et les caractéristiques magnétiques générales.

**L**e second chapitre décrit les différentes méthodes de calcul. Un rappel de principe de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) ainsi que le principe de l'approximation de gradient généralisé GGA.

**L**e troisième chapitre est consacré au calcul des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des structures binaires et ternaires de nos composés. On se base sur les méthodes « ab-initio » des ondes planes augmentées linéaires (FP-LAPW) employées dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), les résultats seront interprétés et comparés à ceux des mesures expérimentales et d'autres théoriques.

**E**n finale ce manuscrit par une présentation de toutes les conclusions et les avantages que possède cette classe de matériaux.

*Chapitre I*  
*Matériaux*  
*semi- conducteurs*

## I.1 Introduction :

Les métaux et alliages industriels sont des corps constitués de divers constituants caractérisant ses propriétés et ses caractéristiques. L'identification de ses constituants, est avéré indispensable pour déterminer les relations entre le comportement et la tenue en services des matériaux [1]. Les matériaux fonctionnels, qu'on utilise pour leurs propriétés physiques, telles que conductivité ou semi-conductivité électrique, magnétisme, propriétés optiques ... En effet, on caractérise les propriétés d'un matériau à une échelle donnée. A cette échelle le matériau est considéré comme homogène et continu. Si l'échelle à laquelle est caractérisée la propriété est comparable à l'échelle de l'hétérogénéité interne du matériau. Les résultats seront, en conséquences, dispersés.

## I.2 Les différents types de des matériaux

Les matériaux sont des substances naturelles, artificielles ou synthétiques, on peut distinguer plusieurs types de matériaux : solides, liquides ou gaz.

**I.2-1 Les différents Structure solide :** les substances solides comportent des particules très compactes et très ordonnées, le degré de liberté dans ces substances est presque nul. [2]

**I.2-2 Structure gaz :** les substances gaz comportent des particules non compact et non ordonnées, on peut dire que sont dispersées, leurs degré de liberté est plus élevé.

**I.2-3 Structure liquide :** les substances liquides sont des particules peu-compactes et non ordonnées, le degré de liberté est moyennement faible.

Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes que sont isolant, les semi-conducteurs, conducteur (métal). On distingue ces types de matériaux en fonction de leur résistive  $\rho$ .

### I-3 Conducteur : $\rho < 10^{-6} \Omega m$

Une partie des électrons possèdent une énergie suffisante pour se libère presque totalement des forces d'interaction avec le réseau. La présence des

électrons libre dans la couche périphérique (densité  $n \approx 10^{22}$  à  $10^{23}$   $\text{é}/\text{cm}^3$ ) est à l'origine de la conductivité électrique. Leur niveau d'énergie est situé dans la bande conduction.

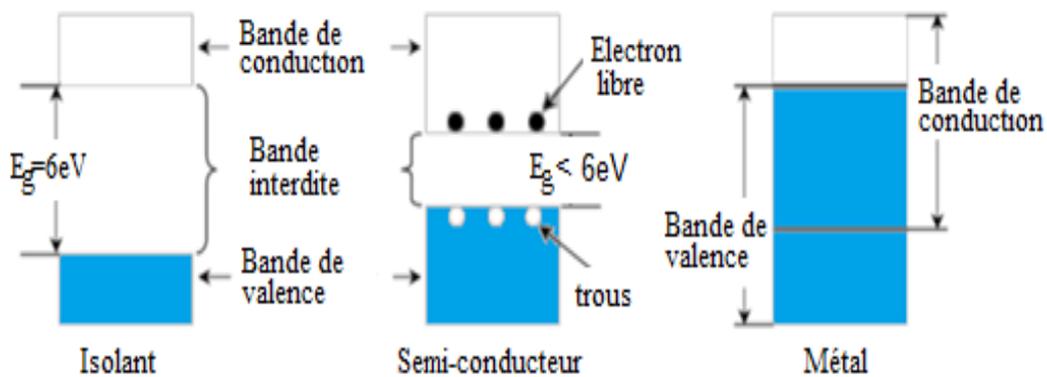
#### I-4 Isolant : $\rho \approx 10^{10} \Omega \text{ m}$

Tous les électrons sont fortement liés aux atomes du cristal .l'énergie nécessaire pour les libérer est très élevée en particulier devant l'énergie thermique ou électrostatique qu'on peut fournir en élevant la température ou en appliquant un champ électrique. Leur mobilité est nulle.

#### I-5 Semi-conducteur :

Ils ont une résistivité intermédiaire entre les conducteurs et les isolants et sont isolant au zéro absolu. Les électrons libres et les trous mobiles sont les porteurs de charges responsables de la conductivité électrique.

La résistivité d'un métal peut être de l'ordre de  $10^{-12} \Omega \text{ m}$  à 1K (kelvin) sans parler de la supraconductivité ou la résistivité est rigoureusement isolant peut atteindre nulle. La résistivité d'un bon  $10^{20} \Omega \text{ m}$ . On a donc un rapport de  $10^{32}$  entre un très bon conducteur et un très bon isolant. Ce type de matériau ayant une énergie de gap plus faible que l'isolant .



**Figure.I-1** Bandes d'énergie dans les différents types de matériaux.

## I.6 Les différents groupes des semi-conducteurs:

La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a commencée au début du 19<sup>ème</sup> siècle. Au fil des années de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés. Parmi les plus célèbres, nous trouvons le silicium Si [3] et le germanium Ge [4,5] de la colonne IV du tableau périodique. Ces deux semi-conducteurs sont composés d'atomes identiques, mais d'autres, comme l'arséniure de gallium GaAs (III-V) [6] sont composés d'atome d'éléments différents : Ga (III) et As (V). La composition de semi-conducteurs permet d'accéder à des propriétés électriques et optiques que n'ont pas les semi-conducteurs purs.

Avant l'invention du transistor bipolaire en 1947 [7,8], les semi-conducteurs [9] sont présents dans seulement deux dispositifs électroniques que sont les photodiodes et les redresseurs. Dans les années 1950, le germanium est le plus utilisé [10,11]. Cependant, il ne peut pas être employé dans les applications nécessitant une faible consommation de courant et/ou soumises à de hautes températures. Le silicium, d'un coût moins élevé et permettant des applications à faibles consommations, sera très utilisé dès 1960.

### I.6-1 Semi-conducteurs IV :

Il est constitué d'un seul élément tels que les semi-conducteurs de la colonne IV de la classification périodique par exemple ; silicium (Si) et de germanium (Ge). C'est un semi-conducteur pur sans défaut de structure. C'est un matériau semi-conducteur dont le comportement électrique ne dépend que de sa structure, et non de l'adjonction d'impuretés comme dans le cas du dopage

### I.6-2 Les semi-conducteurs II-VI:

Les semi-conducteurs II-VI sont des composés polarisés de la maille élémentaire est constitué de deux éléments, les éléments de la colonne II entant que cations et les d'autre de la colonne VI comme des anions en échangeant deux électrons, ils cristallisent dans la structure zinc-blende ou wurtzite , il a grand gap présentent un grand l'intérêt pour la réalisation des dispositifs électroluminescents, grâce à la largeur de leur bande interdite, ils peuvent émettre de la lumière visible avec des rendements d'émission importants, car ils sont à gap direct. Mais en

pratique, la réalisation de ces dispositifs suppose une très bonne connaissance des semi-conducteurs.

### I.6-3 Définitions des semi-conducteurs III-V

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément III<sup>ème</sup> colonne et d'un élément de la V<sup>ème</sup> colonne de la classification périodique de Mendeleïev. Ces composés sont stable dans la structure zinc-blende, et parfois ce cristallisent dans la structure wurtzite. Les semi-conducteurs III-V présentent un grand intérêt en raison de leurs propriétés :

- ils sont robustes
- ils possèdent une conductivité thermique élevée
- leur point de fusion est élevé
- ils ont une bande interdite directe

Les composés III-V se forment entre les cations de groupe III dans un état de trois électrons perdus et entre les anions captont trois électrons soit un échange de trois électrons pour avoir la symétrie cubique d'une géométrie tétraédrique par une simple hybridation de  $SP^3$ .

Le tableau I-1 regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut et base représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). Ainsi de nombreux composés binaires peuvent être réalisés.

**Tableau I-1.** Extrait de la classification périodique des éléments.

III	V
${}_{11}^5B$	${}_{14}^7N$
${}_{27}^{13}Al$	${}_{31}^{15}P$
${}_{70}^{31}Ga$	${}_{75}^{33}As$
${}_{115}^{49}In$	${}_{122}^{51}Sb$

#### I.6-4 L'intérêt des semi-conducteurs

Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs III-V constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particuliers qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications.

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

Les semi-conducteurs est constitué au moins deux type atome différent. Les semi-conducteurs en composé binaire, il existe aussi d'autre type de semi-conducteur composé de trois atomes différents (ternaires) et même de quatre atomes (quaternaires).

##### I.7-1 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 par exemple ; les composé a base Aluminium (AlP, AlAs, AlSb), ou les composés base galium (GaN, GaSb), d'indium (InN, InP, InAs, InSb)

## I.7-2 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 substitutions partielle de l'un des éléments par un autre élément de la même colonne. On sait par exemple obtenir des alliages ternaires du type  $\text{In}_{1-x} \text{Mn}_x \text{P}$  ou quaternaire comme  $\text{Ga}_x \text{In}_{(1-x)} \text{P}_y \text{As}_{(1-y)}$ .

## I.8 Définition de phosphore d'indium

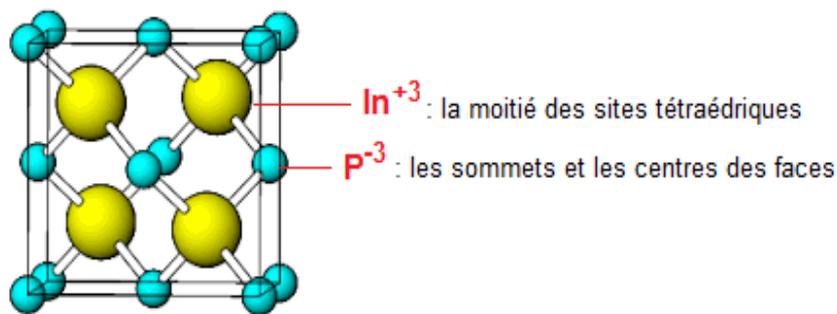
Le phosphore d'indium est un composé inorganique de formule InP. C'est un semi-conducteur binaire de type III-V, constitué d'indium et de phosphore utilisé en micro-électronique. Les semi-conducteurs III-V sont rapidement à apparus comme les matériaux de choix pour des applications spécialisées. Notamment, le phosphore d'indium est distingué par leur grande mobilité électronique et leur bande interdite direct. Sa grande mobilité électronique permet d'obtenir des dispositifs à haut rapidité de commutation en électronique. Ces propriétés, commun à la plupart des matériaux III-V sont très prisses dans l'élaboration de dispositif optoélectroniques. L'amélioration des technique de croissance de semi-conducteur a rendu accessible une panoplie de composée III-V de paramètre de maille, d'énergie de bande interdite et de composés chimique varie. Cette vaste gamme de propriété permet de fabriquer des hétéro-structures émettant aux longueurs d'onde de télécommunication. Celles-ci, choisies en raison des pertes en transmission des fibres optique [12].

## I.9 Propriétés structurales

Beaucoup de composé à grand gap cristallisent dans la structure wurtzite. Elle est finalement assez semblable à la blende de zinc du point de vue des liaisons élémentaires et la physique est assez proche .cela abaisse la symétrie, la dégénérescence trous lourd-léger en  $k=0$  ce qui modifie les réglé de sélection sans changer fondamentalement les choses .il faut de plus noter que les phases cubique de ses compose sont souvent accessibles aujourd'hui en épitaxie « fores sur un substrat cubique.

### I.9-I Propriétés structurales de la maille zinc blende

La plupart des matériaux III-V cristallisent dans la structure sphalérite dite « zinc blende » [13] présente sur la figure 1-2. Dans cette structure les ions  $s^{-2}$  (dans notre cas  $P^{-3}$ ) forment un réseau cubique faces centrées d'arrête  $a$ . Les ions  $zn^{+2}$  (dans notre cas  $In^{+3}$ ) occupent un site tétraédrique sur deux dans ce réseau c.-à-d. les centres de la moitié des 8 petites cubes d'arête  $a/2$  délimitée par 4 anions  $s^{-2}$ . Les deux réseaux sont décalés de  $a\sqrt{3}/4[111]$  selon le grand diagonal. [14]



**Figure-1.2** Structure cristalline de phosphore d'indium.

De ce fait dans les matériaux III-V, les liaisons 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 phosphore d'indium, le phosphore possède cinq électrons périphériques et l'indium trois, cette répartition est à l'origine du caractère partiellement ionique et partiellement covalent des liaisons (semi-conducteur polaires)

### I.9-2 Structure de cristalline sphalérite Zns blende

#### a) stœchiométrie de la maille

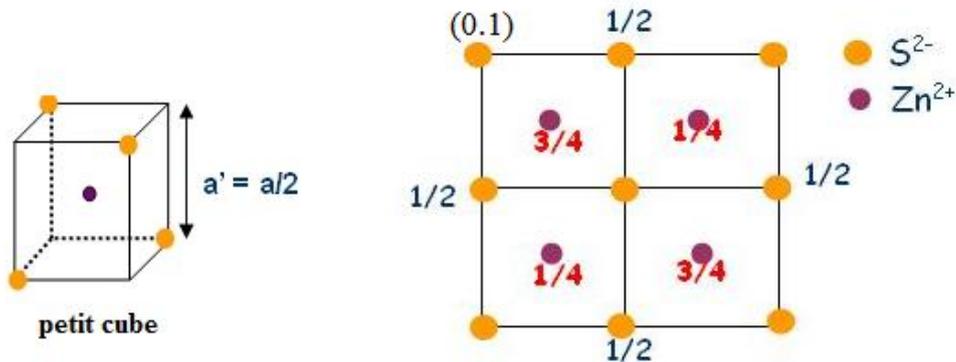
Dans cette maille, il y a 4 ions zinc (au cœur de la maille) apportant chacun une contribution de 1 à la maille :  $4 \cdot 1 = 4$ . Il y a 8 ions sulfure (ceux des sommets) qui comptent pour  $1/8$  dans la maille et 6 ions sulfure (ceux des faces) qui contribuent pour  $1/2$  soit :  $8 \cdot 1/8$  (pour sommets) et  $6 \cdot 1/2$  (pour faces) = 4 atomes de soufre, d'autres part quatre cations de zinc qui occupent la moitié de la totalité des sites tétraédrique. On retombe bien sur une stœchiométrie 1-1.

#### b) indices de coordination

Chaque ion zinc est entouré de 4 ions soufre, et chaque anion de soufre est entouré par 4 cations de zinc. Il s'agit d'une coordination tétraédrique 4-4.

### I.9-3 Condition d'existence de la structure ZnS blende :

Le rayon minimum du  $R^-_{\min}$  correspond à la situation où les ions zinc et chlorure sont tangents. On calcule  $R^+_{\min}$  sur le quart de la diagonale du cube :



**Figure. I-3** projection de la structure Zns.

Les ions  $Zn^{2+}$  et  $S^{2-}$  sont tangents selon la diagonale d'un petit cube d'arête  $a/2$ , donc :

$$R_+ + R_- = a\sqrt{3}/4 \quad (1)$$

$$D'où \quad a = 4(R_+ + R_-)/\sqrt{3} \quad (2)$$

D'autre part, pour que les anions n'empiètent pas les uns sur les autres sur la diagonale d'une face, il faut que :

$$2R_- \leq a \frac{\sqrt{2}}{2} \quad (3)$$

$$(2) + (3) \quad 2R_- \leq (R_+ + R_-) a \frac{4\sqrt{2}}{2\sqrt{3}} \quad \text{d'où} \quad \frac{R_+}{R_-} \geq \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \quad (4)$$

Le rayon maximum du cation  $r_{+ \max}$  est celui imposé par la contrainte précédente qui impose pour une structure de type CFC une valeur minimale de  $x$  de 0,414.

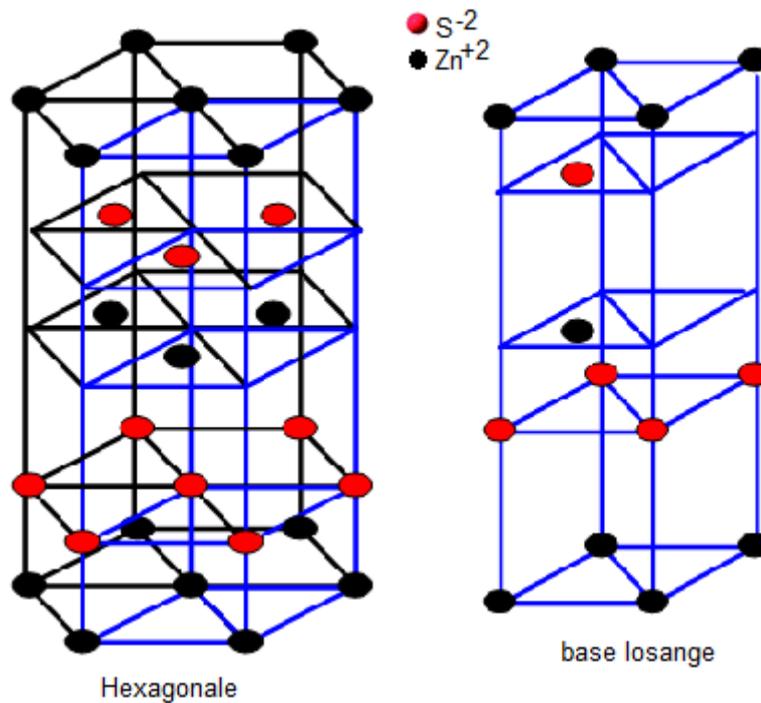
**On en conclut qu'un solide ionique présente une maille cubique faces centrées de type ZnS blende est:**

$$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \leq \frac{R_+}{R_-} \leq \sqrt{2} - 1 \quad \text{D'où} \quad \mathbf{0.225 \leq \frac{R_+}{R_-} \leq 0.414} \quad (5)$$

**ZnS si  $0,225 < x < 0,414$ .**

#### I.9-4 Structure wurtzite :

De nombreux composés binaires cristallisent dans la structure cristalline. Elle fait partie du système cristallin hexagonal. Le prototype chimique adopté par convention est le sulfure de zinc ZnS. Il s'agit de deux sous-réseaux hexagonaux compacts décalés de  $R^+ + R^-$  selon l'axe  $c$ . Le sulfure de zinc existe principalement sous deux formes cristallines, ce dualisme étant souvent donné en exemple de polymorphisme.



R Figure.I-4 La maille wurtzite.

#### a) Positions atomiques

$$\text{Zn}^{2+} \quad 0,0,0 \quad 2/3, 1/3, 1/2$$

$$\text{S}^{2-} \quad 0,0,5/8 \quad 2/3, 1/3, 1/8$$

#### I.9-5 Propriétés électroniques

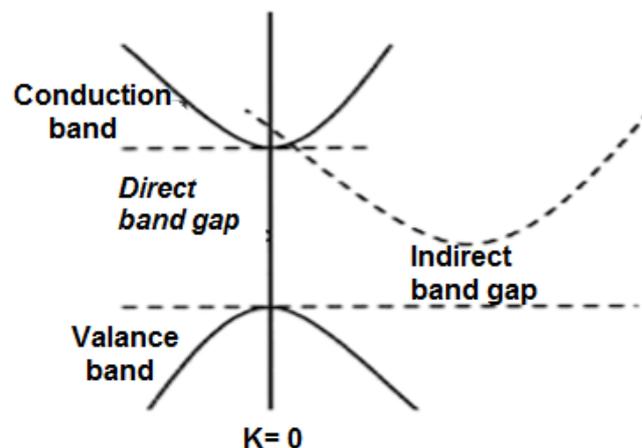
Propriété Les semi-conducteurs III-V ont huit électrons [15] par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques. Les autres électrons n'interviennent pas dans les propriétés optiques des hétéro-structures les orbitales de type s et de type p de chaque atome de phosphore (comme exemple le indium In avec les orbitales des atomes de phosphore), et forment des liaisons covalentes tétraédriques de type  $sp^3$  4 orbitales liantes et 4 orbitales anti-liantes. Les quatre orbitales liantes donnent lieu à quatre bandes d'énergie, chacune deux fois dégénérée de spin et forment la bande de valence.

Cette bande est pleinement occupée par des électrons à  $T=0$ , pour un semi-conducteur parfait. Les quatre autres orbitales anti-liantes donnent naissance à quatre bandes supérieures, et forment la bande de conduction qui est inoccupée et

séparée de celle précédente par une bande d'énergie interdite de largeur  $E_g$  (band gap anglais). Pour les semi-conducteurs à gap direct [16] le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point de symétrie  $\Gamma$ .

### I.9-5.1 Gap direct –gap indirect

Dans les semi-conducteurs constitué deux bandes, bandes de valence (BV) et bandes de conduction (BC), elles sont séparées les deux par un gap. Le gap est par définition la largeur de la band interdite (BI) la largeur  $E_g$ . Dans les semi-conducteurs à gap direct le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au même point (même vecteur d'onde  $\vec{k}$ ) dans la zone de Brillouin (ZB). Dans le cas des semi-conducteurs à gap indirect le minimum de la bande conduction et du maximum de la bande de valence dans la zone de Brillouin (ZB).



**Figure .I-5** Structure le gap direct et gap indirect

### I.9-5.2 Structure de phosphore indium

Le phosphore d'indium est un composé III-V à transition direct. Cela signifie que l'énergie minimal  $\Gamma_1$  de la bande conduction et l'énergie maximale de  $\Gamma_{15}$  de la bande valence sont localisées au centre de la zone de Brillouin. Ceci a des conséquences importantes du point de vue des propriétés électroniques et optiques. La bande de conduction présente par ailleurs une courbure généralement très accentuées au voisinage de son minimum  $\Gamma$ . La masse effective des électrons étant inversement proportionnelle à cette courbure, ceci explique pourquoi dans les semi-conducteurs III-V à bande interdite directe GaAs, InP, GaInAs,..., la masse effective des électrons en  $\Gamma$  est très faible, par conséquent la mobilité électronique élevée [17].

On note généralement la présence de deux vallées latérales sur la bande de conduction, en bordure de la zone de Brillouin : vallée L dans la directions  $\langle 111 \rangle$  et vallée X dans la direction  $\langle 100 \rangle$ . Réparties dans l'espace, il existe quatre vallées de type L équivalentes et trois de type X, les vallées sont caractérisée par une courbure faible et par conséquent par des électrons ayant une masse effective élevée et une faible mobilité.

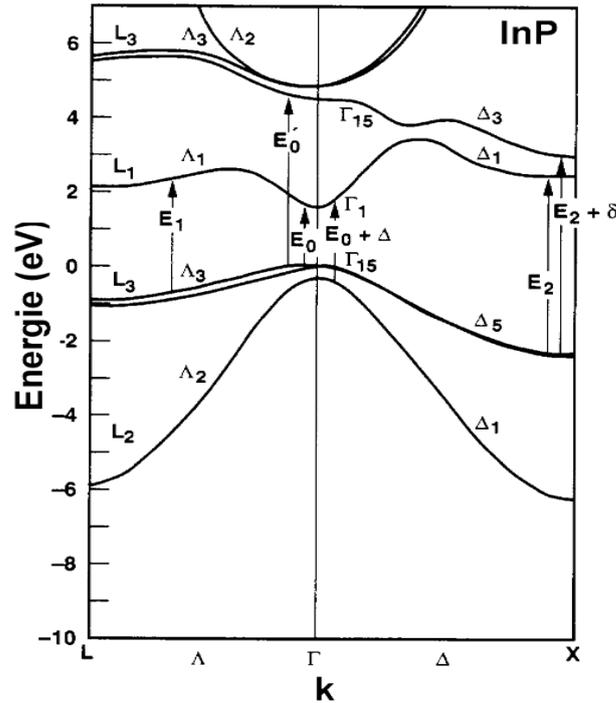


Figure. I-6 structure des bandes de phosphore d'indium.

### I.10 Le manganèse a base semi-conducteur :

Le manganèse est fortement magnétique, il est le métal de transition le plus utilisé, il a été incorporé dans les semi-conducteurs I-V, II-V, III-V et dans les chalcopyrites. Le manganèse contient 25 électrons, on respectant la règle de distribution de Hund  ${}_{25}\text{Mn} \equiv [\text{Ar}] 4s^2 3d^5$ . C'est un métal de transition de la colonne VIIB de la classification périodique possédant deux électrons de valence sur une orbital  $4s^2$  et trois électrons célibataires sur la couche d qui sont origine de l'effet magnétique. Le vanadium participe dans les alliages semi-conducteurs autant que cation  $\text{Mn}^{+3}$ .

Les semi-conducteurs III-V dopé au Mn ont été intensivement étudiés. Pour le moment les nitrures et les phosphures sont les plus prometteurs. Les températures de curie pour le GaN sont bien au-dessus 300k [18,19] tandis que pour le GaP, elles sont proches de 300K [20,21,22]. Enfin les chalcopyrites ont aussi des Tc proche 300k mais pour l'instant uniquement pour des monocristaux [23, 24,25,26] de différents éléments de transition (Cr, Mn, Fe, Co, Ti, V) ont été incorporés dans des semi-conducteurs (IV, II-VI, III-V, chalcopyrites).

## I.11 Electronique de spin

Les phénomènes physiques à l'origine des fonctionnalités obtenues mettent en jeu des processus complexes d'injection et de recombinaison des porteurs (électrons et trous) dans le matériau semi-conducteur, dont les caractéristiques varient localement par dopage ou par la réalisation d'hétéro structures en multicouches. Or, d'après le théorème d'Ampère, les électrons, charges électriques en mouvement de rotation sur eux-mêmes, possèdent également un moment magnétique propre appelé moment de spin ou spin, quantifié selon deux valeurs opposées  $+1/2$  (up, vers le haut) et  $-1/2$  (down, vers le bas). L'électronique de spin est la découverte de la magnétorésistance géante par les équipes d'Albert Fert en France [27] et de Peter Grunberg en Allemagne [28], et pour laquelle le prix Nobel de Physique 2007 leur a été attribué. Il est important de revenir sur cette découverte qui a été la première utilisation de la polarisation en spin des électrons dans le cadre de l'électronique, c'est à dire du transport de charge. Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du *spin* sur la mobilité des électrons dans ces matériaux.

## I.12 Les Semi-conducteurs du magnétique dilué(DMS)

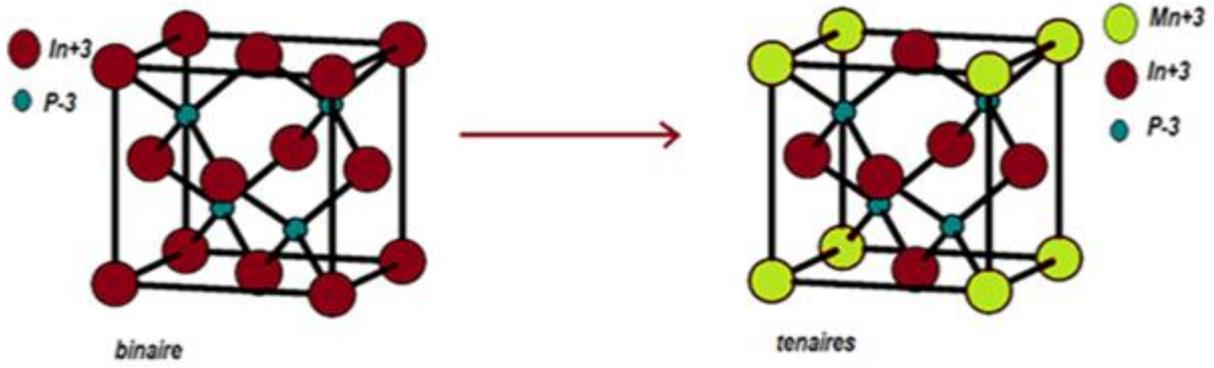
Beaucoup d'études à la fois expérimentales et théorique se sont focalisées sur un nouveau groupe de semi-conducteur appelés « semi-conducteur magnétique dilué » ou semi-conducteur semi magnétique sont des semi-conducteurs pour lesquels on substitue une fraction d'atomes ( cation) du semi-conducteur host par des atomes portant un moment magnétique (figure I-7 :a,b) , par exemple des ions de la série des métaux de transition, ce qui a permis de créer des semi-conducteurs aussi proches que possible des semi-conducteurs usuels de la microélectronique, mais présentant en outre des propriétés magnétiques très couplées aux propriétés électroniques , et c'est cette combinaison des avantages de la micro-électronique et des possibilités de l'électronique de spin qui a donné naissance à de nouveaux dispositifs avec des fonctionnalités à la fois optique, électronique et magnétique la terminologie désignant les semi-conducteurs présentant une phase magnétique (ferromagnétique, antiferromagnétisme, état verre de spin) a évolué au cours du temps. Les termes de semi-conducteur magnétique dilué (DMS pour Diluted Magnetic

semiconductor) ou de semiconducteur semi- magnétique ont été employés à partir des années soixante lorsque ces semiconducteur présentaient une phase magnétique verre de spin.

L'appellation "semi-conducteur ferromagnétique" est apparue au début des années 90 lorsque les progrès des techniques d'élaboration ont permis d'incorporer une quantité plus importante d'éléments magnétiques dans les semiconducteurs III-V et à partir du moment où ces semiconducteurs présentaient une phase ferromagnétique clairement définie.

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont des matériaux alliant à la fois les propriétés magnétiques et semi-conductrices. La dénomination « dilué » provient du fait que les composants de la partie magnétique du matériau sont dilués dans la partie semi-conductrice [29]. Les DMS ont commencés avec l'introduction d'impuretés magnétiques (Mn, Fe, Co) dans une matrice de semi-conducteur à base de II-VI. Entre temps le premier DMS à base de semi-conducteur III-V [30] a pu être fabriqué en incorporant du Manganèse (Mn) dans une matrice InAs [31]. L'InMnAs a montré des propriétés ferromagnétiques car le Mn est un accepteur dans un semiconducteur III-V ce qui induit le ferromagnétisme à travers les trous.

Les semi-conducteurs dilué III-V (essentiellement dopé au manganèse), le premier composé étudié en couche mince fut l'arséniure d'indium dopé au Mn. *Le groupe de H. Ohno* a d'une phase homogène dans le  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  ferromagnétique [32], Dans les DMS III-V composés de manganèse, les ions magnétiques divalents  $\text{Mn}^{+2}$  sont accepteurs. La spintronique est une technologie émergente qui exploite non seulement la charge mais aussi le spin de l'électron pour coder l'information.



figuer I-7:structures cristallins :- a semi-conducteur InP

-b semi-conducteur manétique dillé In<sub>3</sub>MnP<sub>4</sub>

## Référence

- [1] : Jean Pierre Mercier, Gérald Zambelli, Wilfried Kurz, *Introduction à la science des matériaux*, PPUR, 1999
- [2] : C.Kittel *Introduction à la physique de l'état solide*, Dunod (1972)
- [3] : J.J. Berzelius à Stockholm découvre Le silicium en 1824
- [4] : Le germanium est découvert par le savant allemand Clemens Winkler en 1886.
- [5] : F. Tsui, He, L., Ma, L., Tkachuk, A., Chu, Y. S., Nakajima, K., And Chikyow, T Novel germanium-based magnetic semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* 91, 17 (Oct 2003), 177203.
- [6] : H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.*, 69, p. 363, (1996). "(Ga, Mn) As : "A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs
- [7] : John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain découvrent l'effet transistor
- [8] : "Milestones: Invention of the First Transistor at Bell Telephone Laboratories, Inc., 1947". *IEEE Global History Network. IEEE. Retrieved December 7, 2014*
- [9] : « for their researches on semiconductors and their discovery of the transistor effect » in Personnel de rédaction, « *The Nobel Prize in Physics 1956* », Fondation Nobel, 2010. Consulté le 16 juin 2010
- [10] : K. Gordon. Teal .and Little, John B. "Growth of Germanium Single Crystals," *Physical Review*, Vol. 78 (1950) p. 647
- [11] : K. Gordon. Teal. "Methods of Producing Semiconductive Bodies," *U. S. Patent 2, 727,840* (Filed June 15, 1950. Issued December 20, 1955)
- [12] : M. Kutz, *Handbook of Materials Selection* (John Wiley & Sons, New York), Chap.43, p. 1307
- [13]: Bounab Sabrina. Etude des états électroniques et positronique de L'alliage AlInN dans la phase Zinc-Blinde (2002).
- [14]: pdf Propriétés du GaN, structure et élaboration du matériau
- [15]: W.A. Harrison, *Electronic Structure and Properties of solids* (Freeman, San Francisco, (1980), (reprinted by Dover, New York, 1988).
- [16] : S. Datta and B. Das, *Appl. Phys. Lett.* 56, 665 (1990).
- [17] : Henry Mathieu, *physique des semiconducteurs et des composants Électroniques*, Dunod, ISBN 2 10 005654 9, Paris, 2001

- [18] : G. T. Thaler, M. E. Overberg, B. Gila, R. Frazier, C. R. Abernathy, et al. Appl. Phys. Lett., **80**, p. 3964, (2002). "*Magnetic properties of n-GaMnN thin films*".
- [19] : S. Sonoda, S. Shimuzu, T. Sasaki, Y. Yamamoto, and H. Hori, Journal of Crystal Growth, 237, p. 1358. "*Molecular beam epitaxy of wurtzite (Ga, Mn) N films on sapphire (0001) showing the ferromagnetic behaviour at room temperature*".
- [20] : M. L. Reed, N. A. ElMasry, H. H. Stadelmaier, M. K. Ritums, M. J. Reed, C. A. Parker, J. C. Roberts, and S. M. Bedair, Appl. Phys. Lett., **79**, p. 3473, (2001). "*Room temperature ferromagnetic properties of (Ga, Mn) N*".
- [21] : M. E. Overberg, B. P. Gila, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, N. A. et al. Appl. Phys. Lett., **79**, p. 3128, (2001). "*Magnetic properties of P-type GaMnP grown by molecular-beam epitaxy*".
- [22] : M. E. Overberg, B. P. Gila, G. T. Thaler, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, et al. J. vac. Sci. Technol. B, **20**, p. 969, (2002). "*Room temperature magnetism in GaMnP produced by both ion implantation and molecular-beam epitaxy*".
- [23] : N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, S. N.G. Chu, and R. G. Wilson, Phys. Rev. Lett., **89**, p. 107203, (2002). "*Unconventional Carrier-Mediated*".
- [24] : S. J. Pearton, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, N. A. Theodoropoulou, A. F. et al. J. Appl. Phys., **92**, p. 2047, (2002). "*Magnetic and structural characterization of Mn-implanted, single-crystal ZnGeSiN<sub>2</sub>*".
- [25] : P. Mahadevan and A. Zunger, Phys. Rev. Lett., **88**, p. 047205, (2002). "*Room Temperature Ferromagnetism in Mn-doped semiconducting CdGeP<sub>2</sub>*".
- [26] : S. Cho, S. Choi, G.-B. Cha, S. C. Hong, Y. Kim, Y.-J. Zhao, A. J. Freeman, et al. Phys. Rev. Lett., **88**, p. 257203, (2002). "*Room-Temperature Ferromagnetism in Zn<sub>1-x</sub>MnxGeP<sub>2</sub> Semiconductors*".
- [27] : M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices, Phys. Rev. Lett., **61** (1988), pp. 2472\_2475.
- [28] : G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange, Phys. Rev. B, **39** (1989), pp. 4828\_4830

**[29]** : François Dagognet, *Tableaux et langages de la chimie : Essai sur la Représentation*, Champ Vallon, 2002, 210 p

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

**[31]** : François Cardarelli, *Materials Handbook : A Concise Desktop Reference*, Springer Verlag, 2008, 2e éd., 1340 p

**[32]** :H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, and L. Esaki, Phys. Rev. Lett., 63, p. 1849, (1989). "*Diluted magnetic III-V semiconductors*".

***Chapitre II***  
***Méthode de calcul***

**II-1. Les approximations de base :**

**II-1.1. Hamiltonien exact du cristal: [4, 5]**

On considère un système en mécanique quantique possédant plusieurs particules en interaction ( $N$  noyaux +  $M$  électrons), l'hamiltonien total ( $\hat{H}_T$ ) associé à ce système, est la somme de l'opérateur énergie cinétique total,  $\hat{T}_T$ , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes,  $\hat{V}_T$  :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T \dots\dots\dots(II.1)$$

L'opérateur hamiltonien non relativiste total, peut s'exprimer plus précisément selon l'expression :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \dots\dots\dots(II.2)$$

Dans laquelle les termes  $\hat{T}_n, \hat{T}_e, \hat{V}_{n-e}, \hat{V}_{e-e}, \hat{V}_{n-n}$  correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} : \text{Énergie cinétique des } N \text{ noyaux de masse } M_n$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} : \text{Énergie cinétique des } M \text{ électrons de masse } m_e$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{Interaction coulombienne attractive noyau-électron}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{Interaction coulombienne répulsive électron-électron}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{Interaction coulombienne répulsive noyau- noyau.}$$

Soit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

**II-1.2. Approximation de Born-Oppenheimer :**

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. Suivant Born et Oppenheimer [1], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, ceci est dû au rapport  $M_n / m_n \approx 1800$ , cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques. Dans ce cas, la fonction d'onde totale du système  $\psi_R(\vec{R}, \vec{r})$  peut, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux,  $\Phi(\vec{R})$ , et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons  $\psi_R(\vec{r})$  [6].

$$\psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R}) \psi_R(\vec{r}) \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

Dans le cadre de cette approximation nous pouvons alors considérer les électrons qui seront traités de façon adiabatique [1]. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couplés ( $i \neq j$ ) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique  $\psi_R(\vec{r})$ , et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient alors une constante qu'on peut choisir comme une nouvelle référence des énergies. Les conséquences de cette double simplification peuvent mesurer l'évolution des termes contenus dans l'hamiltonien total du système (équation II.2 et II.3) et le nouvel hamiltonien issu de l'approximation de Born-Oppenheimer (équation I.5 et I .6) [5, 7,8].

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \dots\dots\dots(II.5)$$

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \dots\dots\dots(II.6)$$

**II-1.3. Approximation de Hartree :**

Cette approximation est due à DOUGLAS HARTREE en 1928 [9,10], qui consiste à supposer que chaque électron du système poly électronique peut être décrit par sa propre fonction d'onde. Il en ressort que chaque électron est soumis à un potentiel global, issu du potentiel de confinement, d'une part et des autres électrons, d'autre part. La fonction d'onde globale  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  est ainsi décomposée en un produit de fonctions d'onde élémentaires décrivant l'état d'un électron particulier [11] :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots\dots\dots\psi_N(\vec{r}_N) \dots\dots\dots(II.7)$$

Dans cette approximation, les électrons sont considérés comme étant indépendants, chacun d'eux se meut dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux.

L'équation de Schrödinger relative à une particule, appelée équation de Hartree [12], s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i \dots\dots\dots(II.8)$$

Où :

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \dots\dots\dots(II.9)$$

$V_{ext}(\vec{r})$  Représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système,  $V_i(\vec{r})$  est le potentiel de Hartree pour le  $i^{\text{ème}}$  électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons [13]. Ce potentiel est calculé en supposant qu'il existe une densité des électrons  $\tilde{\rho}_j$  associée à chaque électron. Cette densité n'est autre que la probabilité de présence de l'électron.

$$V_i(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{\tilde{\rho}_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \dots\dots\dots(\text{II.10})$$

La densité d'électrons  $\tilde{\rho}_i(\vec{r})$  dans l'équation (II.10) est donnée par

$$\tilde{\rho}_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq 0}}^{N_e} |\psi_j(\vec{r})|^2 \dots\dots\dots(\text{II.11})$$

Somme étendue aux  $N_e$  états monoélectroniques occupés.

En substituant les équations (II.9), (II.10) et (II.11) dans (II.08), s'obtient l'équation de Hartree pour un système monoélectronique:

$$\left( -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \int d^3\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \dots\dots\dots(\text{II.12})$$

Le potentiel de Hartree  $V_i(\vec{r})$ , donné par la relation (II.10), qui en détermine les fonctions d'onde mono électroniques  $\psi_i(\vec{r})$  est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'onde selon l'équation de (II.11). C'est la raison pour laquelle cette approche est *appelée approximation du champ auto cohérent* [11].

Pour trouver une solution auto cohérente avec la formulation de Hartree, et si le nombre d'états mono électroniques occupés  $N_e$  mis en jeu est très grand, la densité mono électronique  $\tilde{\rho}_i(\vec{r})$  est supposée égale à la densité électronique totale  $\tilde{\rho}(\vec{r})$ .

$$\tilde{\rho}_i(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq 0}}^{N_e} |\psi_j(\vec{r})|^2 \dots\dots\dots(\text{II.13})$$

#### II-1.4. Approximation de Hartree-Fock

En 1930 Fock [14] a montré que les solutions de l'hamiltonien de l'expression (I.09) sont contradictoires avec le principe d'exclusion de PAULI, car les fonctions correspondantes ne sont pas antisymétriques par l'échange de deux électrons quelconques. L'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne}) = - \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne}) \dots\dots\dots(\text{II.14})$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron  $i$  occupe précisément l'état  $i$ .

Hartree et Fock [15] ont généralisé ce concept en montrant que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant, appelée « **déterminant de Slater** » [16].

$$\psi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_{N_e}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \dots \text{(II.15)}$$

Où  $\vec{\sigma}$  représente le spin.

La fonction  $\psi$  donnée par l'équation (II.15) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule [2] :

$$\left( -\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \int d^3\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \psi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \delta_{\sigma_i\sigma_j} \int d^3\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) = E_i\psi_i(\vec{r}) \dots \text{(II.16)}$$

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons. Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock (AHF), qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon Wigner [17].

## II-2. Présentations de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

### II-2.1. Introduction :

Une autre manière de formuler et de résoudre le problème de la structure électronique du solide est d'utiliser la théorie de fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) de Hohenberg et Kohn [3] qui consiste à écrire l'énergie totale du système des électrons en interactions comme une fonctionnelle de la densité électronique. La DFT est définie comme une théorie exacte permettant de déterminer l'état fondamental d'un système à  $N$  électrons [18].

La détermination des propriétés électroniques d'un système à  $N$  électrons revient en principe à la détermination de la fonction d'onde  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ , où  $r_i$  représente la position de chaque électron  $i$ . La fonction d'onde  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  est solution de l'équation de Schrödinger électronique :

$$H\Psi = E\Psi \dots\dots\dots(II.17)$$

Où l'hamiltonien  $H$  du système système d'électrons (de masse  $m_e$  et charge  $e$ ) en interaction dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , les noyaux étant considérés comme fixes, est la somme de trois termes :

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2}_T + \underbrace{\sum_i^N V(r_i)}_{V_{ext}(r)} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|}}_{V_{ee}} \dots\dots\dots(II.18)$$

Dans l'équation (II.18),  $T$  désigne l'énergie cinétique du système et  $V_{ee}$ , le potentiel d'interaction entre les électrons. Le potentiel externe,  $V_{ext}(r)$  est dans le cas présent le

potentiel d'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux (repérés par un indice  $\alpha$ ) :

$$V(r_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}}$$

La résolution de l'équation (II.17) devient très vite complexe en raison du terme d'interaction entre les électrons,  $V_{ee}$ . La DFT constitue donc, en quelque sorte, une alternative à ce problème.

## II-2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

La DFT repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [3], qui s'applique à tout système de N électrons interagissant dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  et dont l'état fondamental (appelé GS pour *ground-state*) est non dégénéré.

### Théorème1:

La densité électronique  $\rho(r)$  du système dans son état fondamental non dégénéré,

$$\rho(r) = N \int \Psi_{GS}^*(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \Psi_{GS}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) dr_1 dr_2 dr_3 \dots dr_N \dots \text{(II.19)}$$

Détermine de manière unique le potentiel externe  $V_{ext}(r)$ .

Dans le terme « unique » nous devons comprendre « unique à une constante additive près ». En effet, la fonction d'onde GS du système (*La fonction d'onde GS du système doit être normalisée dans II.19*), et par conséquent la densité de charge, n'est pas modifiée si une constante est ajoutée au potentiel externe [19].

D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde, elle est désormais la densité électronique. Ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

### **Théorème 2 :**

Le second théorème de Hohenberg et Kohn [20, 21] découle du premier théorème est reconsidère le principe variationnel d'énergie en fonction de la densité électronique. Il suppose l'existence d'une fonctionnelle universelle de la densité,  $F[\rho]$ , indépendante du potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , qui s'écrit :

$$F[\rho] = \langle \Psi_{GS}^{[\rho]} | T + V_{ee} | \Psi_{GS}^{[\rho]} \rangle = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \dots\dots\dots(\text{II.20})$$

Où  $T[\rho]$  et  $V_{ee}[\rho]$  sont respectivement les fonctionnelles de la densité relatives à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit :

$$E = E[\rho] = F[\rho] + \int dr V_{ext}(r) \rho(r) \dots\dots\dots(\text{II.21})$$

et dont les propriétés sont :

a) La valeur minimale de  $E[\rho]$ , où  $\rho(r)$  est normalisée par  $\int dr \rho(r) = N$ , est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental (Eq II.19). En d'autres termes, la vraie densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise  $F[\rho]$  [3, 22].

b) La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système.

Par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique (eq II.17). La DFT suppose que, si l'on connaît

la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle  $F[\rho]$ .

### II-2.3. L'idée de Kohn et Sham :

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [23], de considérer un système fictif de  $N$  électrons indépendants ( $V_{ee} = 0$ ), dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les  $N$  orbitales  $\psi_i$  des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales  $\psi_i$  :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \dots\dots\dots (II.22)$$

L'intérêt de l'introduction de ce système fictif est que l'on peut désormais exprimer la fonctionnelle de l'énergie cinétique en fonction des orbitales  $\psi_i$  :

$$T_s(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \Delta \psi_i(r) dr \dots\dots\dots (II.23)$$

(L'indice  $s$  fait référence à single particule)

A partir de la densité (II.22), on peut définir la fonctionnelle relative à l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree):

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \dots\dots\dots (II.24)$$

Le lien avec le système en interaction se fait en définissant une énergie d'échange et de corrélation par :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + V_{ee}[\rho] - E_H[\rho] \dots\dots\dots(\text{II.25})$$

On notera que cette énergie d'échange et corrélation (eq II.25) contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction, que l'on avait négligé en considérant le système fictif d'électrons indépendants.

Avec cette définition de l'énergie d'échange et corrélation, le théorème de Hohenberg et Kohn exprime que l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle :

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(r)V^{ext}(r) dr \dots\dots\dots(\text{II.26})$$

Où la densité électronique est définie par l'expression (II.22).

#### II-2.4. Equations de Kohn et Sham :

Pour mener à bien le calcul de la minimisation de l'énergie totale, telle qu'elle est définie dans la relation (II.26), Kohn et Sham ont appliqué le principe variationnel, non pas par rapport à  $\rho(r)$ , mais par rapport aux orbitales [24]. Pourtant, les orbitales ne peuvent pas varier arbitrairement car elles doivent être ortho normales (car sinon la densité et l'énergie cinétique n'auraient pas la même forme). Il faut donc contraindre

$$\int \psi_i^*(r)\Delta\psi_j(r) dr = \delta_{ij} \dots\dots\dots(\text{II.27})$$

On définit alors la fonctionnelle

$$\Omega = E[\rho] - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \int \psi_i^*(r) \psi_j(r) dr ,$$

Où les coefficients  $\varepsilon_{ij}$  sont des multiplicateurs de Lagrange. Le minimum de  $E(\rho)$  avec les contraintes (Eq. II.27) est ensuite donné par la solution :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{eff} \right) \psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j \dots\dots\dots (II.28)$$

Avec :

$$V^{eff}(r) = V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \dots\dots\dots (II.29)$$

Comme le potentiel  $V^{eff}(r)$ , appelé aussi potentiel de Kohn-Sham, est réel (c'est la dérivée fonctionnelle d'une énergie par une densité, qui sont tous deux réels), le hamiltonien effectif de l'équation (II.28) est hermétique. Donc la matrice  $\varepsilon_{ij}$  est hermétique et on peut la diagonaliser. C'est ainsi que l'on obtient les fameuses équations de Kohn-Sham [25]:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{eff} \right) \psi_i = \varepsilon_{ij} \psi_i \dots\dots\dots (II.30)$$

Dans les codes de calcul de structures électroniques reposant sur la DFT, la minimisation de l'énergie totale du système se fait donc en résolvant de façon auto cohérente les équations de Kohn-Sham (Eq. II.30). Ce sont des équations de type Schrödinger, dont les solutions sont des orbitales nanoélectroniques. Après résolution des équations (II.30), l'énergie totale du système dans son état fondamental est donnée par [30]:

$$E_{GS} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} dr$$

Le potentiel exprimé dans l'équation (II.29) qui apparaît sous la forme :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \dots\dots\dots (II.31)$$

$V_{xc}(r)$  : est le potentiel d'échange et de corrélation

**II-2.5. Approximation de la densité locale (LDA) :**

L'approximation de la densité locale (connue sous le nom de LDA) permet de transformer la DFT, théorie à N corps exacte inutile, en une théorie approchée mais très utile (et très utilisée). La LDA est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$  [32 ,11] (Eq. II.25 et II.29) :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho) dr, \dots\dots\dots (II.32)$$

Ou  $\epsilon_{xc}(\rho)$  , désigne l'énergie d'change et de corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons, de densité  $\rho$  . Le potentiel d'échange et de corrélation correspondant (Eq. II.31) devient :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \epsilon_{xc}(\rho) + \rho(r) \frac{\partial \epsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho}$$

Les équations de kohn –sham s'écrivent alors :

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}^{LDA}(r) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \dots\dots\dots (II.33)$$

La résolution auto cohérente des équations (II.33) est souvent connue dans la littérature sous le nom **de méthode LDA.**

La fonction  $\epsilon_{xc}(\rho)$  peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho)$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de direct [22] :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \dots \dots \dots \text{(II.34)}$$

Des valeurs précises de  $\varepsilon_c(\rho)$  sont disponibles par les calculs de Monte- Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [27]. Ces valeurs ont été interpolées pour avoir une forme analytique, de  $\varepsilon_c(\rho)$  [22]. Il existe ainsi différentes paramétrisations, numériques ou analytiques, de  $\varepsilon_c(\rho)$ . L'une d'elles est plus connue des utilisateurs de programmes de diffusion multiple, il s'agit de la fonctionnelle d'échange et de corrélation de Hedin et Lundqvist (1971) [26].

Utiliser l'approximation de la densité locale (Eq. II.32) pour une molécule ou solide revient à supposer que l'on peut obtenir l'énergie d'échange et de corrélation pour un système inhomogène en appliquant les résultats d'un gaz homogène d'électrons à des portions infinitésimales de la distribution électronique inhomogène, ayant chacune  $\varepsilon_c(\rho)dr$  électrons, puis étendue sur tout l'espace les contributions individuelles  $\varepsilon_c(\rho)\rho(r)dr$ . On peut appliquer la LDA à des systèmes dont la densité électronique ne varie pas trop mais, en réalité, il est difficile de justifier formellement son utilisation pour des systèmes très inhomogènes, telles que les molécules. L'impact de la LDA en physique des solides est resté limité jusqu'à la fin des années 1970, quand les travaux de Zunger et Freeman (1977) [28, 29] et ceux de Moruzzi et al. (1978) [30] ont montré la faisabilité de cette approche dans la détermination des propriétés des solides et avec une bonne précision.

N.B Bien avant la méthode LDA, Slater (1951) [31] proposa la méthode  $X_\alpha$  comme une simplification de la méthode Hartree–fock, invoquant le modèle du gaz homogène d'électrons. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{x\alpha}(r) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \dots \dots \dots \text{(II.35)}$$

Avec le potentiel local  $X_\alpha$

$$V_{x\alpha}(r) = -\frac{3}{4}\alpha\left(\frac{3}{\pi}\rho(r)\right)^{1/3} \dots\dots\dots (II.36)$$

Dans l'expression (II.36),  $\alpha$  désigne un paramètre initialement égal à 1, qui par la suite, a été évalué de façon auto cohérente pour tous les atomes neutre (Schwarz, 1972 [32]). Kohn et shan ont réalisé que l'équation  $X_\alpha$  était équivalente à leur approximation de la densité locale, si la corrélation était ignorée et si  $\alpha = 2/3$ . La méthode  $X_\alpha$  peut donc être vue comme un formalisme de fonctionnelle de la densité, qui néglige la corrélation et qui utilise l'expression suivante pour l'énergie d'échange :

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8}\alpha\left(\frac{3}{4}\right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr \dots\dots\dots (II.37)$$

La dérivée fonctionnelle de (II.37) donne potentiel de l'équation(II.36).

### II-2.6. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

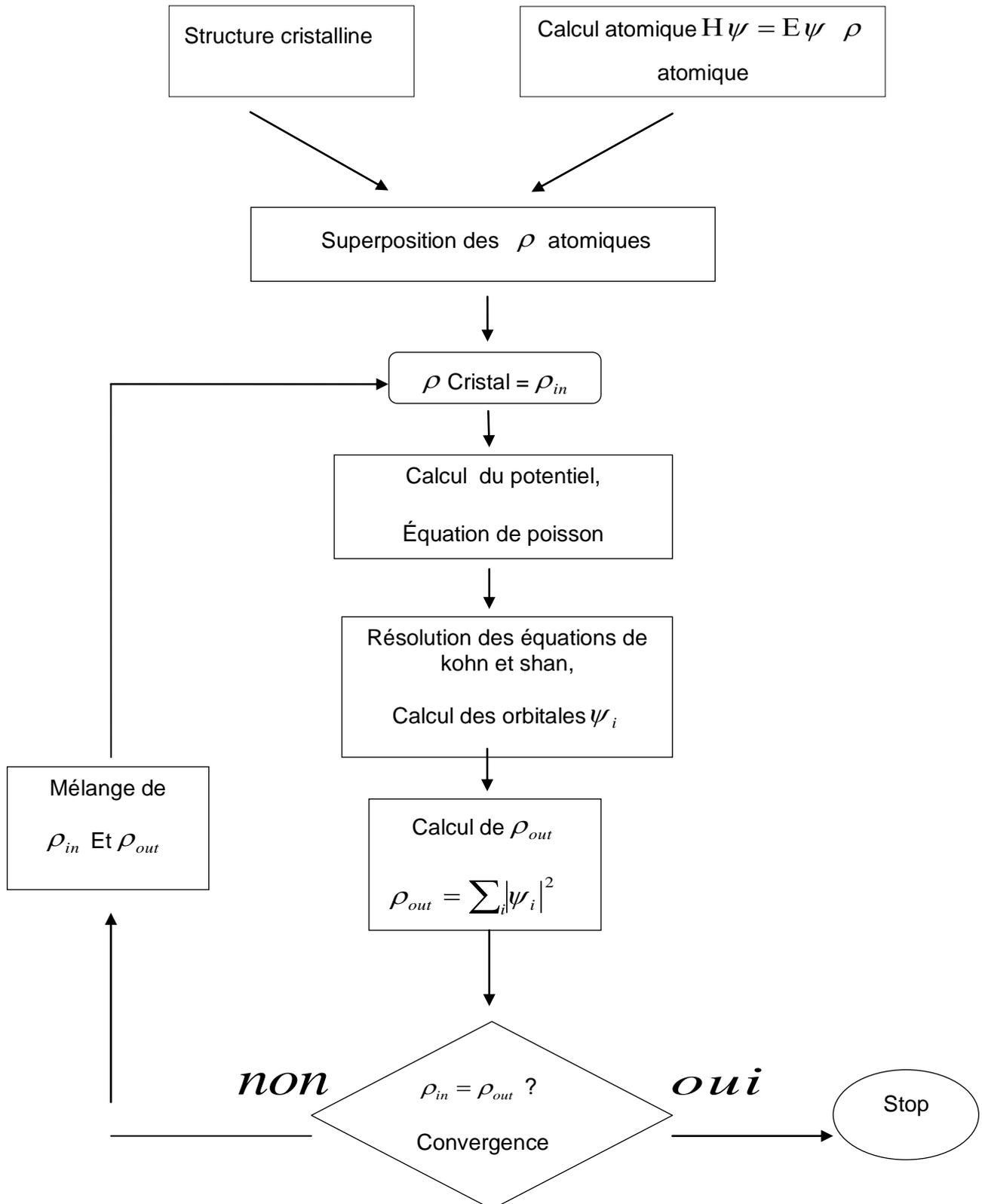
Pour aller au-delà de la LDA, on peut considérer un terme d'échange et de corrélation prenant en compte le gradient de la densité en  $\mathcal{R}$ . C'est ce qu'on appelle l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation ou GGA) [12]. La fonctionnelle d'échange et de corrélation s'exprime alors à partir d'une fonction  $f_{xc}$  qui dépend de la densité en  $\mathcal{R}$ , et du gradient de la densité en  $\mathcal{R}$  :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r)) \dots\dots\dots (II.38)$$

nouveau, comme pour la LDA, il existe différentes paramétrisations de la GGA [21,11]. Il faut cependant noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

### II-3. Procédure d'auto cohérence du calcul du potentiel

Le calcul d'un potentiel autocohérent, ou d'une densité électronique auto cohérente, consiste en fait à résoudre les équations de kohn et shan de façon auto cohérente (self consist Field «SCF») [23]. La Procédure habituelle est décrite sur le schéma de la figure (II.1)



**Figure II-1:** schéma général de la procédure d'auto-cohérente du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système

Le point de départ du calcul est une structure cristalline, ou plus généralement des positions atomiques dans cellule données (on peut donc traiter une structure désordonnée si l'on a des positions atomiques). Pour chaque type d'atome du système étudié, on calcule une densité de charge par un calcul atomique. Ensuite, compte tenu de la position des atomes dans le système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal qu'on appelle  $\rho_{in}$ , qui devient le point de départ du cycle d'auto-cohérence

Cycle d'auto-cohérence se déroule alors comme suite. A partir de  $\rho_{in}$ , on calcule un potentiel en résolvant numériquement l'équation de poisson. Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations de Kohn-Shan (Eq II.30), que l'on résout par une technique de diagonalisation de système d'équation aux valeurs propres. Les vecteurs propres ainsi obtenus sont les fameuses orbitales  $\psi_i$  de Kohn et Shan, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique  $\rho_{out}$  (Eq II. 22). On compare ensuite  $\rho_{out}$  à  $\rho_{in}$ . Si elles sont différentes (ce qui est a priori le cas à l'issue de la première itération), on détermine un nouveau  $\rho_{in}$  en mélangeant  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  et on recommence le cycle. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer

$$\rho_{in}^{n+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^n + \alpha\rho_{out}^n$$

Où l'exposant fait référence au numéro de l'itération et où  $\alpha$  est un paramètre de mélange, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. La procédure a fait converger quand  $\rho_{out}$  est égal à  $\rho_{in}$ . La densité de charge ainsi obtenue correspond au minimum de l'énergie totale du système.

NB : lorsqu'on dit que le potentiel n'est pas auto cohérent, cela signifie que l'on s'arrête à la première itération

**Référence**

- [1] : M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927)
- [2]: J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [3]: P. Hohenberg and W. Kohn, Phys.Rev.136, B 864 (1964).
- [4]: Jenő Sólyom, "Fundamentals of the Physics of Solids", Volume 1 Structure and Dynamics, Translated by Attila Piróth, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- [5]: Ulrich Rössler, Solid State Theory "An Introduction", Springer (2004).
- [6]: Yves Quéré, physique des matériaux, Paris (1988).
- [7]: Jens P Dahl, Introduction to the Quantum World of Atoms And Molecules, World Scientific (2001).
- [8]: Michael Tinkham, "Group Theory and Quantum Mechanics", Dover Publications (2003).
- [9]: Hans A. BETHE. Intermediate Quantum Mechanics. W. A. Benjamin, (1964).
- [10]: John C. SLATER. Quantum Theory of Atomic Structure Volume 1. Mc Graw Hill, (1960).
- [11]: M. Lannoo, J. Phys, 44, 1355. (1983).
- [12]: D.R. Hartree, Proc. Cambridge. Philos. Soc., 24, 328 (1928).
- [13]: J. L. Basdevant, Mécanique Quantique, édition ellipse, Paris (1986).
- [14]: V.A. Fock, Z. Phys., 15, 126 (1930).
- [15]: V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [16]: J. C Slater, Phys. Rev, 34, 1293 (1929); 38, 38, (1931).
- [17]: E.P. Wigner, Trans. Faraday Soc, **34**, 678 (1938).
- [18] : Levente Vitos, Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers, "The EMTO Method and Applications", Springer London (2007).
- [19]: J. Callaway and N. H. March. Density functional methods: theory And applications. Solid State Physics, 38:135-221, (1984).
- [20]: J. P. Perdew Y.Wang, in Electronic Structure of Solid 91 ed. P. Ziesche, H. Eschrig, Academia Verlag, Berlin, p11, (1991).
- [21]: A. D. Bercke, J. Chem. Phys. 98, 5648, (1993).
- [22]: R. G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University press New-York, (1989).
- [23]: W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev, 140: A1133-A1138, (1965).
- [24]: W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev, 137, N°6, (1965).
- [25]: D. J. Singh. Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method Kluwer Academic Publishers, Boston, (1994) .
- [26]: L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C: Solid state Phys, 4:2064-2083, (1971).
- [27]: D. M. Ceperley and B. J. Alder. Phys. Rev. Lett., 45:566-569, (1980).
- [28]: A. Zunger and A. J. Freeman. Ground- and excited-state properties of LiF in the local-density formalism. Phys. Rev. B, 16:2901-2926, (1977).
- [29]: A. Zunger and A. J. Freeman. Ground-state electronic properties of diamond In the local-density formalism. Phys. Rev. B, 15:5049-5065, (1977).
- [30]: V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams. Calculated Electronic Properties Of Metals. Pergamon, New York (1978).
- [31]: J. C. Slater. A simplification of the Hartree- Fock method. Phys. Rev., 81:385-390, (1951).
- [32]: K. Schwarz. Optimization of the statistical exchange parameter  $\alpha$  for the free atoms H to Nb. Phys. Rev. B, 5:2466-2468, (1972).

***Chapitre III***  
***Résultats de calcul***  
***et***  
***Interprétation***

### III-1 Propriétés structurales

Nous essayons de calculer le paramètre de maille ( $a$ ) et le module de compressibilité ( $B$ ) et son premier dérivé ( $B'$ ). Nous rappelons que le Phosphore d'indium InP cristallise dans la structure Zinc-blende. Son paramètre de maille expérimentale est  $a_{\text{exp}} = 5,869 \text{ \AA}$ . [1]

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à une équation d'état semi empirique. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Murnaghan [2] :

Les paramètres des réseaux d'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'équation de Murnaghan [2] donnée par l'expression suivante :

$$V = V_0 \left( 1 + \frac{B_0}{B} \right)$$

La constante du réseau d'équilibre est calculée au minimum de la Courbe  $E(a)_{\text{total}}$ , ce minimum de courbe justifie le point de stabilité du matériau qui correspond au volume minimal. Le module de compressibilité  $B$  est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

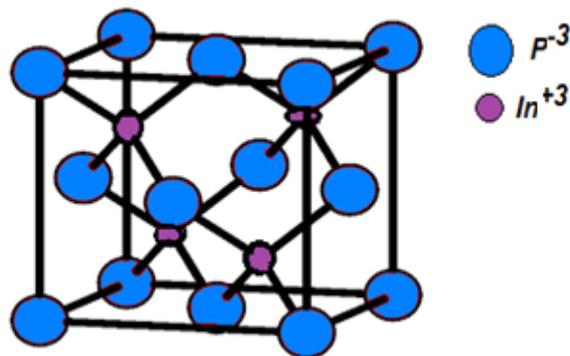
La dérivée du module de compressibilité  $B'$  est déterminé par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B_0(B_0+1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right) - V_0 \right] + \frac{B}{B_0^2} (V - V_0)$$

Où  $P$  représente la pression,  $V$  le volume,  $B$  le module de compressibilité (Bulkmodulus) et  $B'$  la première dérivée par rapport au volume du module en question.

### III-1.1 Description des structures

#### III-1.1.1 Structure binaire :



**La figure III-1.** Structure cristalline de la Maille InP

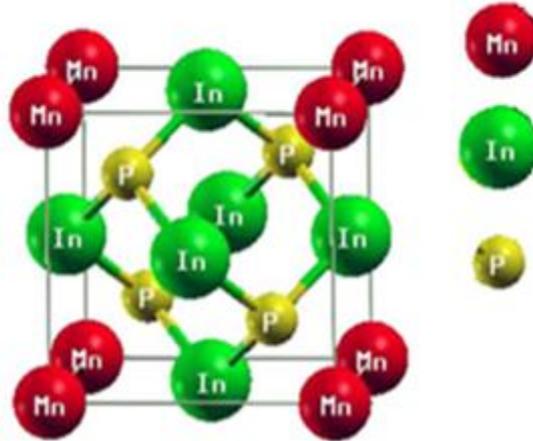
Notre étude est basée sur la structure zinc blende de phosphore d'indium InP, où l'atome de phosphore P est situé à la position (0, 0,0) justifié par les positions des sommets et des centres de six faces d'un cube de paramètre  $a$  formons l'unité cubique CFC qui contient huit sites tétraédriques que les cations Indium In ici doivent remplir que leurs moitiés et se localise aux positions (0 .25, 0.25, 0.25).

#### III-1-1.2 structure ternaire

Nous obtenons la structure ternaire par la substitution d'un atome d'indium avec un atome de métal de transition de manganèse qui va occuper l'un des quatre sites tétraédriques et de cette manière on reproduit la maille de  $In_{0.75}Mn_{0.25}P$  qui correspond exactement à la maille  $In_3MnP_4$ .

On peut aussi obtenir le  $In_{0.75}Mn_{0.25}P$  par fixation d'origine de cation  $In^{+3}$  dans le CFC et les anions  $P^{-3}$  occupent la moitié des sites tétraédriques, et par substitution

de l'atome d'indium situé dans les sommets par l'atome de manganèse comme indique-la figure III.2



**La figure III-2.** Obtention de la structure ternaire  $\text{In}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$

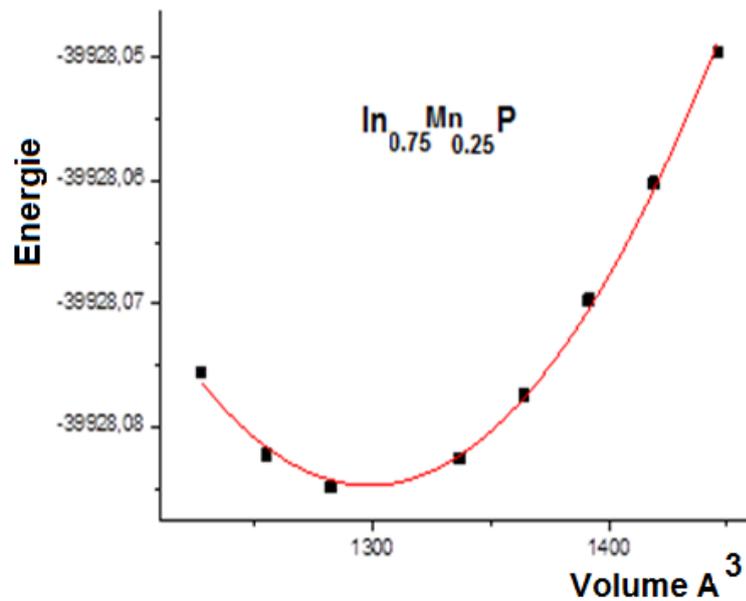
### III-1.1.3 Paramètre d'équilibre

Nous avons calculé les paramétré d'équilibre du matériau InP et du composé ternaire  $\text{In}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$  pour la concentration=0,25 d'atome manganèse. La courbe de **figure III-3** montre la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille  $\text{In}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$ .

Les paramètres d'équilibre calculés (a, B) de notre structure binaire InP avec GGA-WC sont plus proche aux calculs de F.Tran et al [3], nous remarquons des petites écarts qui ne dépasse pas le (0,050%), toutefois, le paramètre (a) du composé ternaire  $\text{In}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$  est redressée par rapport de la structure binaire, ceci revient au fait que le rayon ionique de l'atome de manganèse est inférieur à celui de l'atome d'indium, le module compressibilité (B) du compose  $\text{In}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$  est supérieur à celui du InP, qui indique que ce dernier est facilement compressible par rapport au compose ternaire.

Les paramètres structuraux calculés du composé binaire sont en bons accord avec les données expérimentales cités dans le tableau.1.

Le tableau.1 comporte aussi les valeurs calculées de la structure ternaire, on note que ces paramètres ne sont pas loin des valeurs expérimentales, ceci justifié que l'approximation de WC-GGA est parmi les méthodes les plus fiables utilisé dans le calcul des paramètres structurales de ce type de matériaux. Le volume de cette maille est donné par l'expression  $V=a^3$ . Toujours au minimale de l'énergie, on calcul nos paramètres qui sont organisé dans le tableau.1, ces paramètres sont en bon argument avec ceux calculés par A. Djedid et al.



**La figure III-3.** La variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue dans la phase structurale étudiée pour  $\text{In}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$  dans l'approximation GGA-WC

**Tableau III-1.** Calcul de paramètre de maille( $a$ ), module de compressibilité( $B$ ) et son premier dérivé ( $B'$ ) de la structure binaire InP et ternaire  $\text{In}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$ .

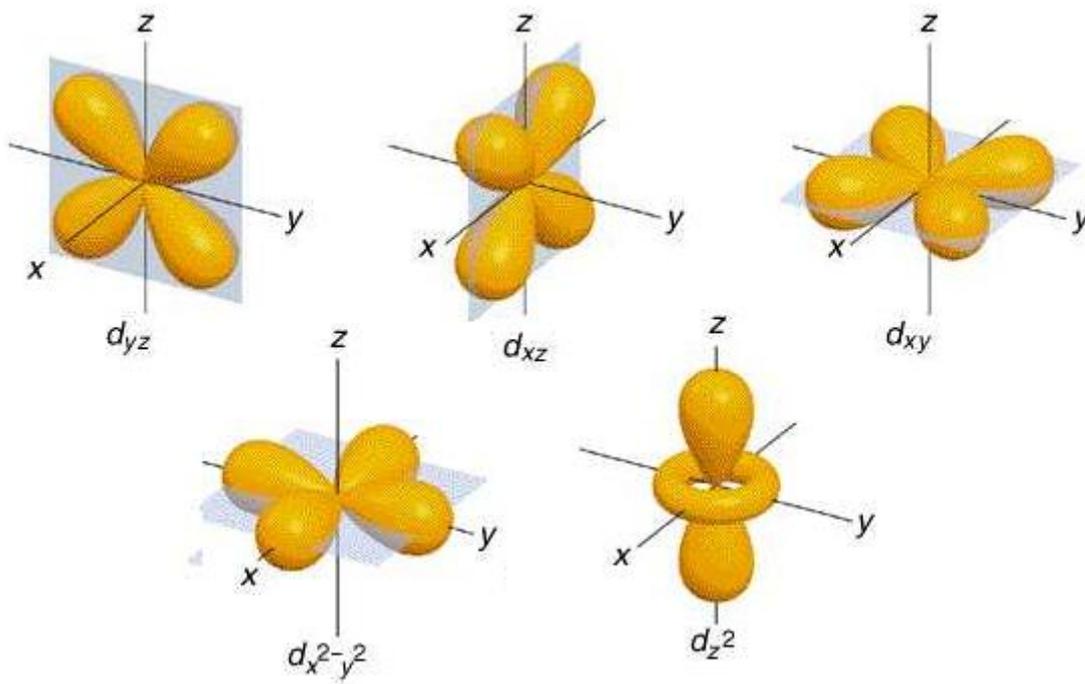
Composé	Concentration. ( $x$ )	$a$ ( $\text{Å}$ )	$B$ (GPa)	$B'$
Notre travail				
InP	0.00	5.893	66.55	4.86
$\text{In}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$	0.25	5.714	76.78	5.07
Autres calculations				
InP	0.00	5.890 [3]	67.40 [3]	
		5.869 [1]	72.00 [4]	
$\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$	0.25	5.888 [5]	61.14 [5]	5.11 [5]

**[1], [4], Données expérimentale**

## III-2 Propriétés électroniques

### III-2.1 Remplissage de l'orbital 3d :

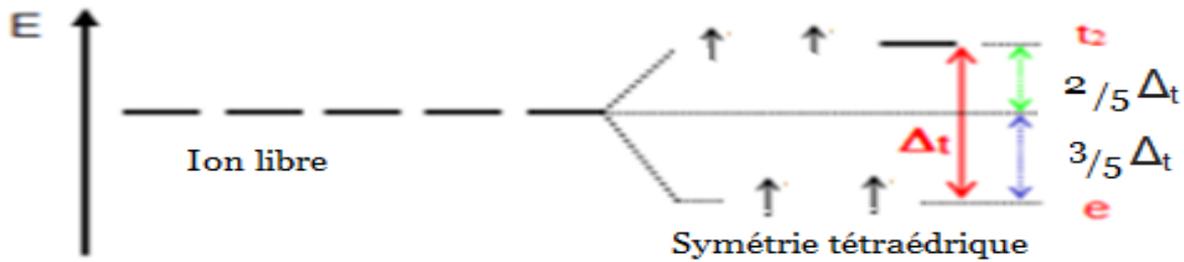
Les éléments de transitions présentent une couche 3d incomplète, qui a pour conséquence l'existence de moments magnétiques localisés. Les électrons 3d des ions magnétiques ne forment pas de bande séparée à cause de leur manque de recouvrement. Par contre, ils peuvent modifier les propriétés électroniques des bandes du fait de leur hybridation avec les états p de la bande de valence.



**Figure III-4.** Représentation de l'orbital 3d

La couche 3d se sépare en niveau  $3d\uparrow$  entièrement occupé et un niveau  $3d\downarrow$  vide ou partiellement rempli, selon le type de l'ion de transition (V, Cr, Mn, Fe, Co...). Le champ cristallin scinde chacun des deux niveaux en un doublet  $e_g$  et un triplet  $t_{2g}$ . Il y a alors hybridation entre les états  $t_{2g}$  de l'ion magnétique et les états p de la bande de valence. Par contre, cette hybridation n'influence que très faiblement les niveaux  $e_g$ . La différence entre les métaux de transition apparaît dans la variation des énergies des états  $e_g$  et  $t_{2g}$ , cette variation résulte d'une occupation différente des niveaux 3d.

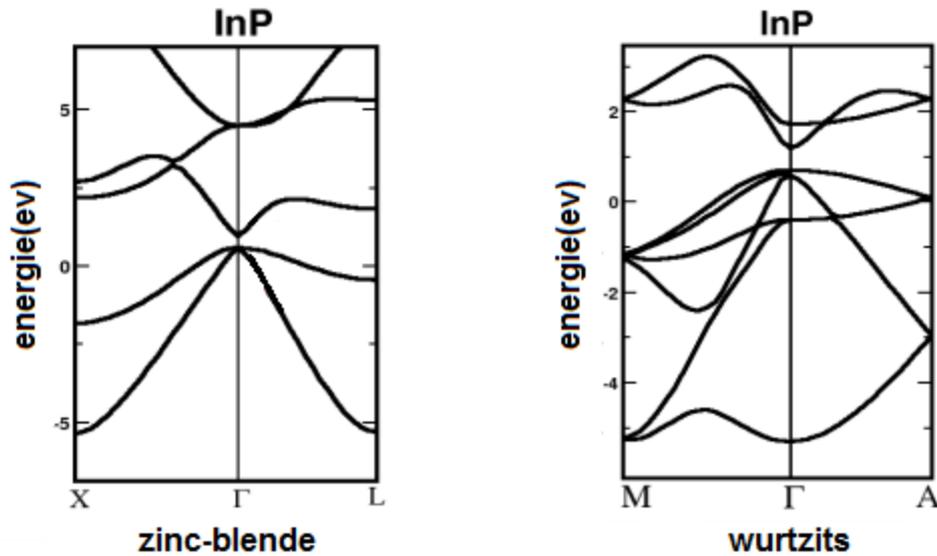
La répartition des électrons de l'impureté Mn en respectant la règle de Hund est  ${}_{25}\text{Mn}=[\text{Ar}]4s^23d^5$ , elle participe autant que cation  $\text{Mn}^{+3}$  dans la symétrie tétraédrique lorsque il perde trois électrons sa configuration devient  $\text{Mn}^{+3}=[\text{Ar}]4s^03d^4$ , ces électrons de valence vont repartis sur les deux niveaux e et  $t_2$  selon la figure III-5, et la structure électronique de tétraèdre issu de l'hybridation  $SP^3$  entre les atomes In(Mn) et P soit de  $(e)^2(t_2)^2$ .



**Figure III-5.** Eclatement des orbitales 3d de l'ion manganèse  $Mn^{+3}$   
Dans la symétrie tétraédrique

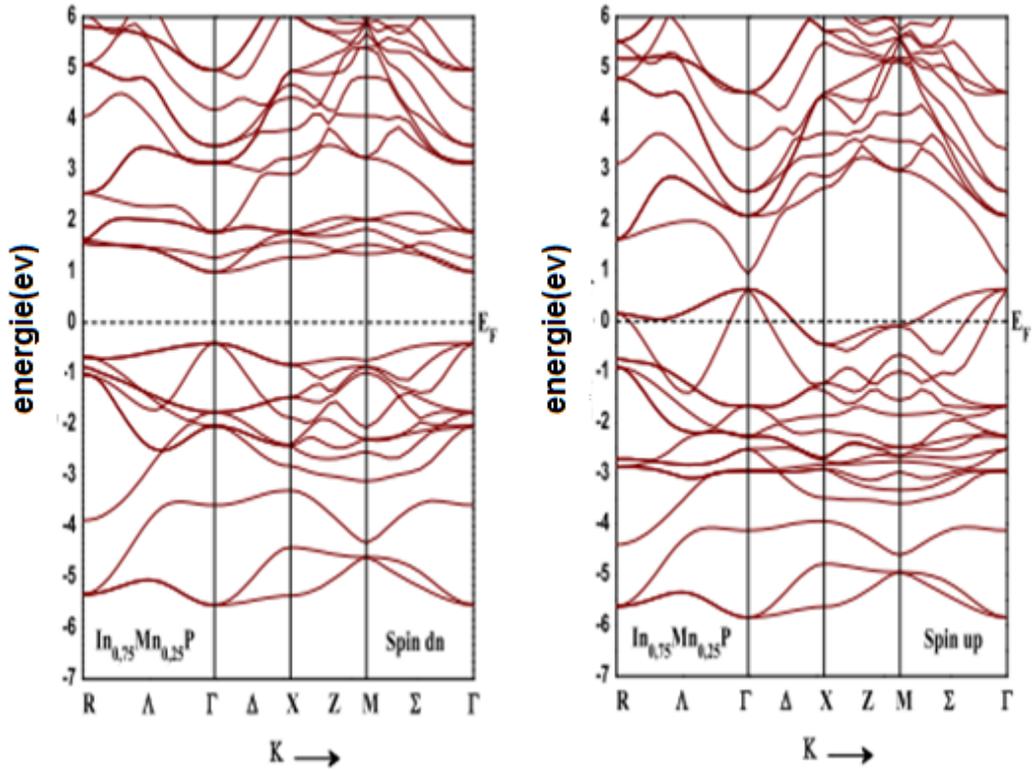
### III-2.2 Structure de bande

Le phosphore d'indium (InP) comporte deux structures cristallines zinc-blend 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  $sp^3$  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 utilise la maille zinc-blende que la maille wurtzits. Le fait que la maille wurtzits possède moins de symétrie, les bandes de valence (BV) et les bandes de conduction (BC) devient multiple en nombres alors que dans le cas de la maille zinc-blende leurs nombres sont bien limités. Les (BV) sont séparés par une énergie de gap avec les bandes de conduction dans le cas de la maille zinc-blende parce que l'InP est stable dans cette structure à température ambiante. Dans le cas de la structure wurtzits les bandes de valence (BV) dépasses le niveau de fermi  $E_F$ , vu la stabilité de l'InP dans la structure wurtzits qui ne tiendra pas que à température élevée, ce qui provoque l'excitation des électrons et la possibilité de leurs passage au-delà de niveau de Fermi pour justifier l'état de conduction ou le matériau devient conducteur.



**Figure III-6.** La structure zinc-blende et wurtzits d'indium phosphure

Dans le composé ternaire, les spins majoritaires révèlent un caractère métallique ou les bandes de valence croise le niveau de Fermi parce que dans cette direction le manganèse possède quatre spin-up, En revanche dans l'autre direction des spins minoritaires le matériau devient semi-conducteur. Alors, le composé  $\text{In}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{P}$  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 III-7**).



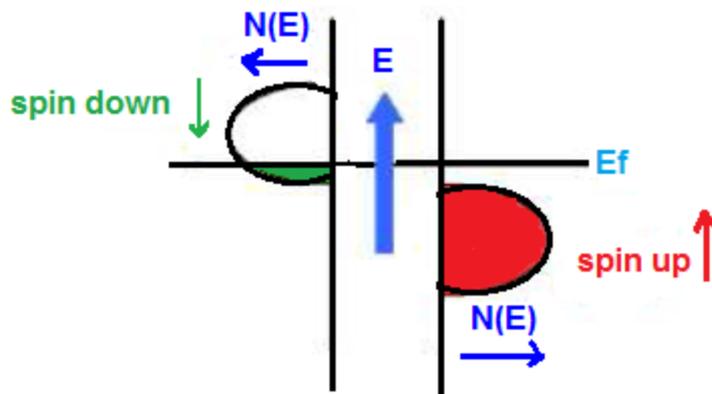
La figure III-7. Structure de bande de  $\text{In}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$  calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC

**III- 3 Définition d'un matériau demi ferromagnétique (gap)**

Dans les années 1980 de Groot et al [6] sont les premiers qui ont postulé l'existence de ce nouveau type de matériau demi-métal. Par définition, de tels matériaux ont le niveau de Fermi à l'intérieur de l'intervalle d'énergie de la densité d'état pour une orientation de spin mais possèdent un caractère métallique pour l'autre orientation de spin, cela signifie que une polarisation entre les deux spins se produit au niveau de Fermi. Cette polarisation (p) peut être définie comme suit :

$$P = \frac{N_{\downarrow}(E_F) - N_{\uparrow}(E_F)}{N_{\downarrow}(E_F) + N_{\uparrow}(E_F)} \dots\dots\dots \text{(III-3)}$$

Depuis son introduction par Groot et ses col, la notion de demi-métallique ferromagnétisme a suscité un grand intérêt. Le demi-métallique ferromagnétique idéale n'ont qu'une seule direction de spin pour la conduction : la structure de bande à spin polarisé présente un comportement métallique pour un canal de spin, tandis que l'autre présente un gap au niveau de fermi. En raison du gap pour un sens de spin, théoriquement la densité d'états à une polarisation en spin égal à 100 % au niveau de fermi. Ce gap est observé pour la densité d'états dans une direction des spins au niveau de fermi, par exemple les spins majoritaire, de sorte que  $N \downarrow (E_F) = 0$ , mais dans l'autre direction des spins minoritaire  $N \uparrow (E_F) = 1$ . Cela provoque également une polarisation en spin égale à 100%.



III-8 : schéma d'un matériau demi- métallique ferromagnétique

#### III-4 Densités états électroniques

La densité d'état est une grandeur physique important pour comprendre la nature de la structure de bande électronique. La plupart des propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de connaissance de ces états électroniques.

Les densités des états électroniques totales et partielles PDOS de ces produits, sont basées sur l'hybridation entre les états 3d (Mn) et les états 3p (P) pour les spins majoritaires. L'étude par l'approximation (GGA-WC) des composés  $\text{In}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{P}$  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 (Mn) dans la région anti-liante des spins majoritaires, qui domine le niveau de Fermi  $E_F$ .

Dans  $\text{In}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{P}$  l'atome Mn est substitué sur le site cationique de  $\text{In}^{+3}$ , sous l'effet du champ cristallin tétraédrique formé par les quatre anion  $\text{P}^{-3}$ , les orbitales 3d (Mn) subissent une levée de dégénérescence des niveaux électroniques, et se répartissent en deux groupes séparés par l'énergie du champ cristallin; un triplet des états de haute énergie  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ ) et un doublet des états de basse énergie  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ ) symétriques [7].

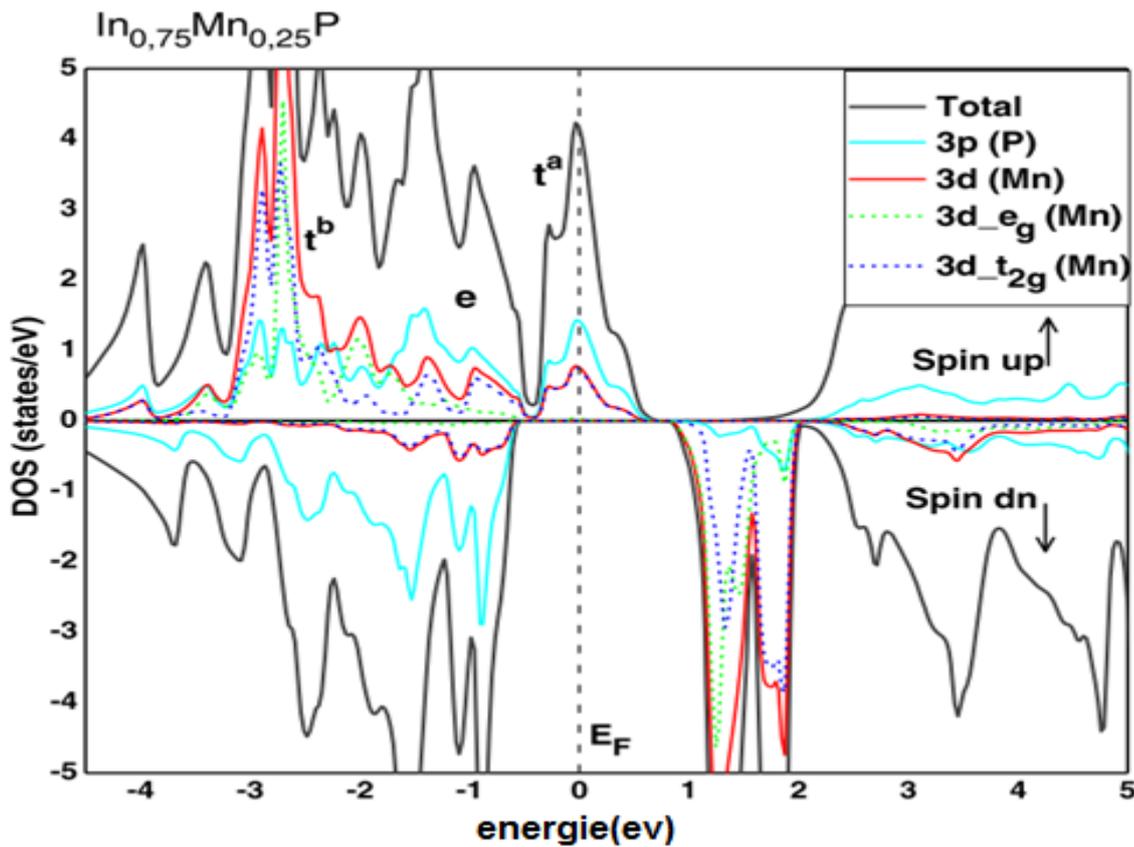
Le PDOS de **figure (III-9)** montre que les états  $t_{2g}$  se situent au-dessus des états  $e_g$ , ce qui indique que l'atome ( $M_n$ ) est situé dans un environnement tétraédrique, où l'énergie des états  $e_g$  est inférieure à l'énergie des états  $t_{2g}$  à cause de la réduction d'interaction de Coulomb [8].

Les PDOS de  $\text{In}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{P}$  montrent qu'il existe une forte hybridation entre les états 3d (Mn) et 3p (P) qui forme la bande de valence des semi-conducteurs hôtes. Cela crée les états liants (bonding states) ( $t^b$ ) dans les bandes de valence et les états anti-liants (antibonding states) ( $t^a$ ) dans la bande interdite (band gap). D'autre part, les états  $e_g$  s'étendent à la région interstitielle, d'où on remarque qu'une faible 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].

Les DOS totales montrent que la partie supérieure de la bande de valence des spins majoritaires et la partie inférieure de la bande de conduction des spins minoritaires est dominé par les états 3d de métal de transition (Mn).

Aussi les figures les PDOS montrent que les spins majoritaires sont métalliques, car il existe une forte hybridation entre les orbitales (P) et l'orbitale 3d- $t_{2g}$  (Mn) dans les états des anti-liants qui domine le gap. Cette hybridation domine la partie supérieure des états de la bande de valence, elle métalliques, car il existe une forte hybridation entre les orbitales (P) et l'orbitale 3d- $t_{2g}$  (Mn) dans les états des anti-

liants qui domine le gap. Cette hybridation domine la partie supérieure des états de la bande de valence, pour  $\text{In}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{P}$ .



**Figure III-9.** La densité électronique du  $\text{In}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{P}$  calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC.

En revanche, on peut décrire un nouveau paramètre d'un gap demi-métallique  $\mathbf{G}_h$  dans les états des spins minoritaires. Il est déterminé comme étant le minimum entre l'énergie la plus basse des spins majoritaires et (spin minoritaires) des bandes de conduction (BC) par rapport au niveau de Fermi, et les valeurs absolues de l'énergie la plus élevée des spins majoritaires et (spin minoritaires) des bandes de valence (BV) [1].

Le tableau III-2 représente les calculs des énergies du gap de  $\text{InP}$  et les gaps demi-métalliques ferromagnétiques  $E_g$  (eV) et les gaps demi-métalliques  $\mathbf{G}_h$  (eV) des spins minoritaires de composé  $\text{In}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{P}$ .

**Tableau III-2.** Calcul du caractère half-métallique ferromagnétique du gap  $E_g$  et half-métallique du gap  $G_h$  des spins minoritaires pour  $\text{In}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{P}$

Composé	Concentration (x)	$E_g$ (eV)	$G_h$ (eV)
$\text{In}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{P}$	0.25	1.394	0.407
InP	0	1.35	//

### III-5 Propriétés magnétiques du composé $\text{In}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{P}$

Le calcul de moment magnétique du composé  $\text{In}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{P}$  est de  $4u_B$  ( $u_B$  est magnéton de Bohr), la contribution principale du moment magnétique total, revient au moment magnétique de Mn, et à cause de la forte hybridation crée entre les états 3p de phosphore et les états 3d de manganèse, des petites contributions des moments magnétiques sont induites sur les autre sites (In, P) et interstitiels, donc la totalité de magnétisation revient au quatre électron célibataire de la direction spin up restante dans la configuration électronique du manganèse a son état cationique  $\text{Mn}^{+3}$ .

Les calculs des moments magnétiques totaux et locaux du  $\text{In}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{P}$  montres le bon accord avec les résultats théoriques d'A.Djedid, et al [5] qui sont représentantes dans le tableau III-3

**Tableau III-3.** Calcul des moments magnétiques total et local en magnéton Bohr  $\mu_B$ .

Composé	Concentration (x)	Total ( $\mu_B$ )	(Mn) ( $\mu_B$ )	In ( $\mu_B$ )	(P) ( $\mu_B$ )	Intersite ( $\mu_B$ )
In <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> P	0.25	4	3.978	0.048	-0.269	0.243
In <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> P	0.25	4 [5]	3.891 [5]	0.011 [5]	-0.064 [5]	0.212 [5]

**Reference**

- [1]: J., Heyd, Peralta, J. E., Scuseria, G. E., Martin, R. L.: J. Chem. Phys. **123**, 174101 (2005)
- [2]: F.D Murnaghan, Proc.Natl. Acad. Sci. USA30; 5390 (1944).
- [3]: F., Tran, Laskowski, R., Blaha, P., Schwarz, K.: Phys. Rev. B **75**, 115131 (2007)
- [4]: S. Q., Ye, H.Q. Wang,: Phys. Rev. B **66**, 235111 (2002)
- [6]: R.A de goot and F.M.mueller, phy. Rev. Lett., 20, 2024(1983)
- [5]: A., Djedid, Doumi, B., Méçabih, S., Abbar, B.: J. Mater. Sci. 48, 6074 (2013)
- [7]: J., Szczytko, Twardowski, A., Swiatek, K., Palczewska, M., Tanaka, M., Hayash, T., Ando, K.: Phys. Rev. B 60, 8304(1999).
- [8]: Y., Sasaki, Liu, X., Furdyna, J.K., Palczewska, M., Szczytko, J., Twardowski, A.: J. Appl. Phys. 91, 7484(2002).
- [9]: K., Sato, Katayama-Yoshida, H.: Jpn. J. Appl. Phys. 40, L485 (2001).

# **Conclusion générale**

Les semi-conducteur III-V à base d'indium représente actuellement une classe important de matériau dans le domaine technologique. Ils sont très intéressants dans le domaine de l'optoélectronique

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structural, électronique de phosphure d'indium InP en 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 généralise (GGA)

### Propriétés structurales

Dans notre étude des propriétés structurales, 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'étal équilibre sentent en bon accord avec les données expérimentales et d'autres calculs théoriques.

### Propriétés électroniques et magnétiques

Le calcul des structures électroniques nous fournit des significations très intéressantes qui nous ont permis de constaté en détails, le caractère demi-métallique ferromagnétique de ces matériaux. Cette constatation a montré que les spins majoritaires sont métalliques à cause de l'existence d'une forte hybridation entre les états 3p d'atome (P) et état 3d de l'atome (Mn) manganèse qui dominant le niveau de fermi. Ils sont caractérisés par un gap demi-métallique, le moment magnétique total pour chaque composé est un nombre entier à  $4 u_B$  ce qui confirme que la totalité de magnétisation revient à l'atome de dopage.

En fin nos matériaux DMSs issus du phosphure d'indium possède un large caractère demi-métalique ferromagnétique avec une polarisation en spin magnétique égales à 100% semblent d'être de bons candidats pour les applications de l'électronique spin.

**Résumé :** Dans ce travail, nous prédisons les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé phosphure d'indium à la concentration  $X=0,25$  dans la structure zinc blende, en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des plans augmentés linéarisée (FP-LAPW) avec l'approximation de gradient généralisé (GGA). Les densités d'états électroniques et les structures des bandes du composé  $In_{0,75}Mn_{0,25}P$  montrent que les états des spins minoritaires sont semi-conducteurs, tandis que les états des spins majoritaires sont purement métalliques, d'autre part, l'aimantation totale est égale à  $4U_B$  ce qui confirme la nature demi-métallique ferromagnétique du composé  $In_{0,75}Mn_{0,25}P$  avec une polarisation en spin magnétique de 100%, et il semble d'être un bon candidat pour des applications de l'électronique de spin.

**Mots clés:** FP-LAPW, InP, Demi-métallique.

**Abstract :** In this manuscript, we predict the structural, electronic and magnetic properties of indium phosphide at a concentration of 0,25 in zinc blend phase using the DFT and the (FP-LAPW) methods with the GGA approximation. The DOS and the band structure of this compound prove that  $In_{0,75}Mn_{0,25}P$  is a semiconductor in the spin-down direction but it is a half-metal in the spin-up direction and has a magnetization of  $4U_B$  that is the origin of the ferromagnetism. So our compound seems to be a good candidate for spintronic applications.

**Keywords :** FP-LAPW, InP, Half-metallic