



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

Etude de l'effet de l'insertion de Vanadium dans le Phosphure de Galium (GaP).

Présenté par :

M^{elle}. Asmaa Guerroudj

Soutenu le : 24 / 05 /2017

Devant le jury composé de :

Président : Mr. B. DOUMI

Encadreur : Mr. M. BOUTALEB

Examineur : Mr. M. ZEMOULI

MCA, Université de Saida

MCB, Université de Saida

MCA, Université de Saida

Année universitaire : 2016 /2017

Dédicace

*Je dédie le fruit de cet effort aux deux bougies qui ont veillé
pour mon avenir :*

*A mon adorable maman « Zohra » pour tous les efforts qu'elle a
fournis pour devenir ce que j'en suis. Merci pour m'avoir donné
cette force de réussir et de toujours aller au bout de ce qu'on
entreprend.*

*A mon chère père « MIMOUN » qui m'a soutenu et a été toujours
à mes côtés et m'a permis d'arriver où j'en suis aujourd'hui. C'est
son soutien inébranlable qui me mène sur le chemin de la
réussite.*

- *A mes chers frères*
- *A mes chères sœurs*
- *A mon proche ami*

A toute la famille GUERROUDJ et ABD ELLI

**Enfin à toute ma promotion du master Spectroscopie 2016-2017*

Remercîment

Avant tous nous tenons à remercier « Allah tout puissant ».

Je remercie très vivement mon encadreur « Mr. Boutaleb » pour avoir facilité la tâche grâce a tous ses conseils, pour l'intéressante documentation qu'il a mise à ma disposition et pour toutes les commodités et aisances qu'il m'a apportées durant mes études et réalisation de ce projet.

Je remercie les membres de jury qui mon fait l'honneur d'accepter d'examiner mon travail « Mr. B. DOUMI et Mr. M. ZEMOULI », Maitres de conférences a l'université de Saïda.

J'exprime également ma gratitude à tous les professeurs et les enseignants qui ont collaboré à ma formation depuis mon deuxième cycle d'étude jusqu'à la fin de mon cycle universitaire.

Je remercie également tous ceux qui ont contribué de près et de loin à la réalisation du présent travail.

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|------------|
| Figure I-1 : Représentation des bandes d'énergie..... | 5 |
| Figure I-2 : structure Zinc-Blende (ZB)..... | 9 |
| Figure I-3 : Structure Wurtzite..... | 11 |
| Figure I-4 : Comparaison des projections de ZnS Blende et Wurtzite..... | 12 |
| Figure I-5 : Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct | 16 |
| Figure I-6 :L'électronique de spin..... | 17 |
| Figure I-7 : Structures cristallines..... | 21 |
| Figure II-1 Potentiel « Muffin-Tin »..... | 25 |
| Figure II.2 Cycle utilise par l'organigramme du code WIEN2k..... | 32 |
| Figure II.3 Le schéma du cycle SCF de WIEN2K..... | 33. |
| Figure III-1 : Structure cristalline de la Maille Gap..... | 38 |
| Figure III-2 : Préparation de la Structure ternaire Ga_{0.75}V_{0.25}P | 38 |

Figure III-3 : Préparation de la Structure ternaire $\text{Ga}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{P}$39

Figure III-4 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $\text{Ga}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ et $\text{Ga}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{P}$ dans l'approximation GGA-WC.....40

Figure III-5 : Les orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_z^2 41

Figure III-6 : Les orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} 42

Figure III-7 : Eclatement des orbitales 3d de V^{+3} dans la symétrie Tétraédrique.....42

Figure III-8 : Structure de bande de $\text{Ga}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC.....43

Figure III-9 : Structure de bande de $\text{Ga}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{P}$ calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC.....44

Figure III-10 : la densité électronique du $\text{Ga}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$.calculée par la Méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC 46

Figure III-11 : la densité électronique du $\text{Ga}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{P}$ calculée par la Méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC..... .47

Figure III-12 : schéma d'un matériau demi- métallique Ferromagnétique.....48

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III-1 : Calcul du paramètre de maille (a), module de compressibilité (B) et son premier dérivé (B') de la structure ternaire $Ga_{1-x}V_xP$**40**

Tableau III-2 : Calcul du caractère half-métallique ferromagnétique du gap E_g et half-métallique du gap G_h des spins minoritaires pour $Ga_{0.75}V_{0.25}P$ et $Ga_{0.875}V_{0.125}P$**48**

Tableau III-3 : Calcul des moments magnétiques total et local en magnéton Bohr μ_B**49**

LISTE DES ABRÉVIATIONS

APW : Méthode des ondes planes augmentées

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité

DMS : Semi-conducteurs magnétiques dilués

DOS : Densités d'états

FLAPW : Ondes planes augmentées linéarisées a potentiel complet

FM : Ferromagnétique

GGA : Approximation du gradient généralisée

GGA+U : Approximation du gradient généralisée avec la correction de l'Hubbard

magnétique

LAPW : Ondes planes augmentées linéarités

LCAO : Combinaison linéaire d'orbitales atomiques

LMTO: Orbitales muffin-tin linéarisées

MT: Métaux de transition

Mtot: Moment magnétique total

Remerciements

Dédicaces

Listes des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction général.....1

Chapitre I :(Semi-conducteurs III-V à base de Gallium)

I- Différents types des matériaux3

I-1-Matériaux naturels3

I-1-a .Les minéraux3

I-1-b. Les organiques d'origine végétale3

I-1-c Les organiques d'origine animale3

I-2 Matériaux artificiels3

I-3 Matériaux synthétiques3

I-4 Les conducteurs $\rho < 10^6 \Omega \text{ m}$ 4

I-5 Les isolants $\rho > 10^{10} \Omega \text{ m}$ 4

I-6 Les semi-conducteurs4

I-7 - Un matériau semi-conducteur5

I-7-1 Semi-conducteurs par groupe6

I-7-1-a Groupe IV6

I-7-1-b Groupe III-V6

I-7-1-c Groupe II-VI7

I-7-2 Définition des semi conducteurs III-V8

I-7-3 Propriété de semi conducteur III-V8

I-7-3-a Propriétés électroniques8

I-7-3-b Propriétés structurales9

Sommaire

| | |
|--|----|
| I-7-4 Les avantages des semi conducteurs III-V..... | 12 |
| I-8 Le vanadium | 13 |
| I-8-1 Caractéristiques notables | 14 |
| I-9 Structure de bande d'énergie électronique..... | 15 |
| I-9-1 Gap direct – Gap indirect..... | 15 |
| I-10 L'électronique de spin | 16 |
| I-10-1 Les quatre principes de base de la spintronique | 18 |
| I-11 Semi-conducteurs magnétiques dilués..... | 19 |
| I-11-1 <i>Les DMS à base des semi-conducteurs III-V</i> | 20 |
| I-11-1-a <i>Avantage des DMS à base de semi-conducteur III-V</i> | 20 |
| Bibliographie..... | 22 |

Chapitre II :(Méthodes de calcul)

| | |
|--|----|
| II-1 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)..... | 24 |
| II-2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)..... | 24 |
| II-3 Principe de la méthode FP-LAPW..... | 27 |
| II-3-1. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) | 29 |
| II-3-2. Construction des fonctions radiales | 30 |
| II-4. Description du code WIEN2k..... | 31 |
| II-5 Les méthodes GAA..... | 34 |
| Bibliographie..... | 35 |

Chapitre III :(Résultats et interprétations)

| | |
|---|----|
| III-1 Propriétés structurales | 36 |
| a-Paramètre cristallin | 37 |
| b-Module de compressibilité | 37 |
| III-1-1 Description des structures | 37 |
| III-1-1-1 Structure binaire..... | 37 |
| III-1-1-2 Structure ternaire..... | 38 |
| a-Structure ternaire Ga_3VP_4 | 38 |
| b-Structure ternaire Ga_7VP_8 | 39 |
| III-2 Propriétés électroniques | 41 |
| III-2-1 Représentation de l'orbitale 3d | 41 |
| III-2-1-1 Champ cristallin tétraédrique | 41 |

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| III-2-2 Densité d'états électroniques | 45 |
| III-2-3 demi- métallique ferromagnétique HMF | 47 |
| III-3 Propriétés magnétiques | 49 |
| Bibliographie..... | 50 |
| Conclusion | 51 |
| Résumé | 52 |

INTRODUCTION
GÉNÉRALE

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

L'étude sur les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) III-V et II-VI a été motivée par l'introduction d'une fraction de métal de transition ceci par substitution avec l'atome cationique dans la structure mère a des concentrations bien données pour ajusté les propriétés structurales et électroniques de ces types des matériaux, Ces derniers associent les propriétés des semi-conducteurs avec le spin de l'électron pour donner de nouvelles fonctionnalités. Cette élaboration donne au matériau des nouvelles propriétés magnétiques intéressantes, ces propriétés procurent nos matériaux à êtres des bons candidats pour le domaine de l'électronique de spin.

L'électronique de spin (ou spintronique) est une nouvelle discipline a la frontière entre magnétisme et électronique qui cherche à tirer parti du spin des électrons comme d'un nouveau degré de liberté.

Toutes les méthodes ab-initio utilisent la DFT comme base de calcul plus des méthodes d'approximations comme LDA, GGA, GGA+U et MBJ pour traiter les termes d'échange et de corrélation dans ce type de matériaux.

Dans cette étude, on va utiliser la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implémenté sur le code Wien2k pour investiguer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques d'une famille bien précise de matériaux magnétiques dilués, Nous tentant à faire des calculs sur les structures des

bandes d'énergie, les densités des états électroniques totale et partielles, on utilise les paramètres structuraux optimisés.

C'est dans ce contexte que nous présentons une étude sur le phosphure de gallium GaP et ses ternaires dopés au vanadium $\text{Ga}_{1-x}\text{V}_x\text{P}$ avec : $x=0.25$ et 0.125 . Nous introduisons une étude des propriétés structurales, électronique et magnétique de ces deux matériaux, afin de faire une petite comparaison entre la structure binaire non dopée et la structure ternaire dopée, bien sûr on découvre les possibilités de la candidature de ce matériau aux applications de stockage de l'information dans le domaine de la spintronique.

Notre thèse présentée dans le cadre de cette étude comporte trois chapitres, une introduction générale et une conclusion générale. Nous commencerons par exposer dans le Chapitre I une étude bibliographique générale et une description du matériau semi-conducteur III-V à base de vanadium.

Le deuxième chapitre est consacré aux différentes méthodes de calcul ou un rappel de la théorie de la fonctionnelle de la densité (density functional theory) DFT, ainsi que le principe de la méthode « FP-LAPW ».

Dans le troisième chapitre, on présente nos résultats avec toutes les interprétations des propriétés structurales (Structure binaire, Structure ternaire), et propriétés électroniques (densité d'états et structure de bande), et les propriétés magnétique du $\text{Ga}_{1-x}\text{V}_x\text{P}$ à les concentrations $X = 25\%$ et 12.5% .

Enfin on termine par une conclusion générale qui englobe toute les acquis de ce travail.

CHAPITRE I
SEMI CONDUCTEUR
III-V
À BASE DE GALIUM

I-Différents types des matériaux :

Un matériau est une substance ou une matière d'origine naturelle ou artificielle utilisée pour la fabrication des différents objets, parmi eux, les matériaux solides qui possèdent une structure très compacte et très ordonnée ou les particules solides peuvent être organisées en empilement compact. Les matériaux solides sont classés en trois groupes ; les matériaux naturels, artificiels et synthétiques.

I-1-Matériaux naturels :

Un matériau naturel est un matériau issu de la nature et qui n'a reçu aucune ou très peu de modifications par l'homme. Il existe trois types de matériaux naturels :

I-1-a Les minéraux : les sulfures, les oxydes et les éléments naturels comme plomb, fer, aluminium ...etc.

I-1-b Les organiques d'origine végétale : les bois, l'ouate de cellulose, la paille.

I-1-c Les organiques d'origine animale : la laine, le chanvre.

I-2 Matériaux artificiels :

Les matériaux artificiels sont issus de la nature, mais ils sont transformés par l'homme avant utilisation. Exemple : verre, céramique...etc.

I-3 Matériaux synthétiques :

Les matières premières utilisées pour la production des matériaux synthétiques sont bien sûr issues de la nature, comme le pétrole par exemple, Les matériaux synthétiques les plus connus sont les matières plastiques et les polymères. [1]

Les matériaux solides sont connus comme des isolants, des semi-conducteurs ou bien des conducteurs qui sont distingués en fonction de leur résistivité ρ :

I-4 Les conducteurs $\rho < 10^6 \Omega \text{ m}$:

Une partie des électrons possèdent une énergie suffisante pour se libérer presque totalement des forces d'interaction avec le réseau. Ces électrons libres sont les électrons de conduction des métaux. Leur niveau d'énergie est situé dans la bande de conduction.

I-5 Les isolants $\rho > 10^{10} \Omega \text{ m}$:

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-6 Les semi-conducteurs :

Ils ont une résistivité intermédiaire entre les conducteurs et les isolants, et ils sont isolants au zéro absolu. La résistivité d'un métal peut être de l'ordre de $10^{-12} \Omega \text{ m}$ à 1K (Kelvin) sans parler de la supraconductivité où la résistivité est rigoureusement nulle. La résistivité d'un bon isolant peut atteindre $10^{20} \Omega \text{ m}$. On a donc un rapport de 10^{32} entre un très bon conducteur et un très bon isolant. [2]

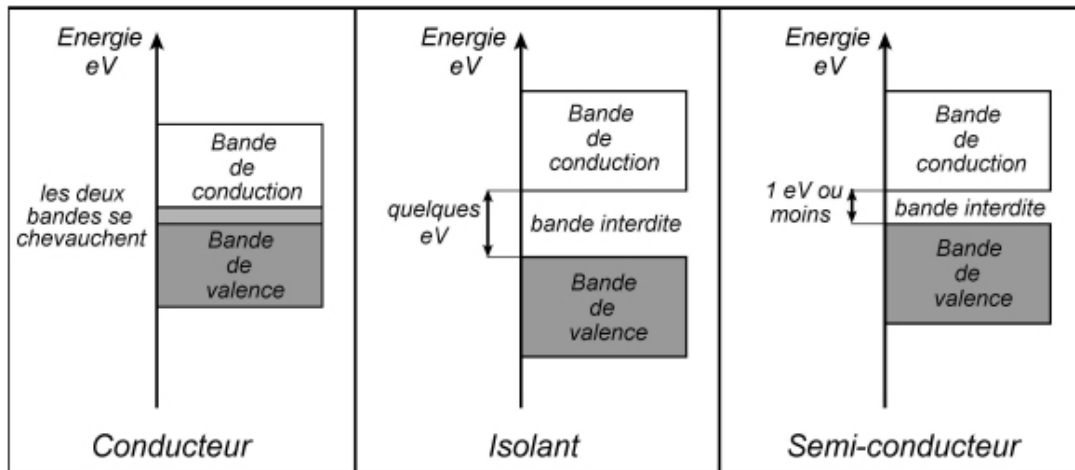


Figure I-1 : Représentation des bandes d'énergie.

I-7 - Un matériau semi-conducteur :

Un matériau semi-conducteur possède les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique, quoique faible, est suffisamment importante. En d'autres termes, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants.

Les matériaux semi-conducteurs sont des isolants au zéro absolu qui conduisent l'électricité de façon limitée à température ambiante. Parmi leurs caractéristiques principales, ils peuvent être dopés grâce à des impuretés pour altérer leurs propriétés électriques.

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

I-7-1 Semi-conducteurs par groupe :**I-7-1-a Groupe IV :**

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

Les semi-conducteurs suivants font partie des cristallogènes :

Semi-conducteurs élémentaires :

Diamant (C) ; Silicium (Si) ; Germanium (Ge)

Semi-conducteurs composites :

Carbure de silicium (Sic), Silicium-germanium (SiGe)

I-7-1-b Groupe III-V:

Un semi-conducteur III-V est un semi-conducteur composite fabriqué à partir d'un ou plusieurs éléments de la colonne III du tableau périodique des éléments (bore, aluminium, gallium, indium, etc.), et d'un ou plusieurs éléments de la colonne V ou (nitrogènes ,azote, phosphore, arsenic, antimoine, etc.). 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.

Ces matériaux sont principalement utilisés en microélectronique pour des circuits intégrés, dans les cellules photovoltaïques et dans les dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes (DEL ou LED en anglais). L'AlN, le GaN et l'InN possèdent respectivement des énergies de bandes interdites de 6,2 eV¹, 3,4 eV¹ et ~0,7 eV².

Alliages binaires :

Les matériaux sont constitués par des liaisons entre les cations qui perdent un électron ou plus pour que les anions doivent les captés. Le nombre d'électron échangé dans le cas de groupe III-V soit trois électrons. La famille de ce groupe est caractérisée par les nitrures qui possèdent des gaps très élevés et les phosphures deviennent en deuxième position en valeur de gap. Exemple : le Nitrure d'aluminium (AlN) et le Phosphure d'aluminium (AlP)

Alliages ternaires :

C'est des matériaux composés de trois atomes à des pourcentages différents. On cite à titre d'exemple le Arséniure de gallium-aluminium (AlGaAs, Al_xGa_{1-x}As) et le Arséniure de gallium-indium (InGaAs, In_xGa_{1-x}As)

I-7-1-c Groupe II-VI :

Les semi-conducteurs suivants sont des alliages d'éléments appartenant au groupe 12 et aux chalcogènes, le nombre d'électron échangé entre l'anion et le cation soit deux électrons.

Alliages binaires :

C'est matériaux sont formés entre deux atomes. Exemple : Sulfure de cadmium (CdS), Tellure de zinc (ZnTe)

Alliages ternaires :

Exemple : Tellure de zinc-cadmium (CdZnTe, CZT), Séléniure de zinc-mercure (HgZnSe) [3]

I-7-2 Définition des semi conducteurs III-V :

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la **III**ème colonne et d'un élément de la **V**ème colonne de la classification périodique de Mendeleïev. 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 **[4]**

I-7-3 Propriété de semi conducteur III-V :

La plupart des matériaux III-V cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc Blende". Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant (C, Ge, Si, etc.), est constituée de deux sous-réseaux cubique face centrée (cfc), l'un d'éléments **III** et l'autre d'éléments **V**, décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale, c'est-à-dire de $a\sqrt{3}/4$; où **a** représente le paramètre de maille du matériau.

I-7-3-a Propriétés électroniques :

Les matériaux semi-conducteurs **III-V** ont huit électrons 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 (comme exemple le Vanadium V s'hybrident avec les orbitales des atomes de Phosphore), et forment des liaisons covalentes tétraédriques de type **sp³** : 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=0K, 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 est séparée de celle précédente par une bande d'énergie interdite de largeur E_g (band gap en anglais). Pour les semi-conducteurs à gap direct le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point Γ . [5]

I-7-3-b Propriétés structurales :

Structure cristalline :

Les semi-conducteurs se présentent sous plusieurs compositions chimiques avec une grande variété de structures cristallines. [6]

Structure Zinc Blende :

La plupart des matériaux semi-conducteurs binaire III-V et quelques matériaux II-VI ont une structure Zinc-Blende (ZB) (**Figure 2**), Cette structure est constituée de deux sous réseaux cubique faces centrée (cfc).

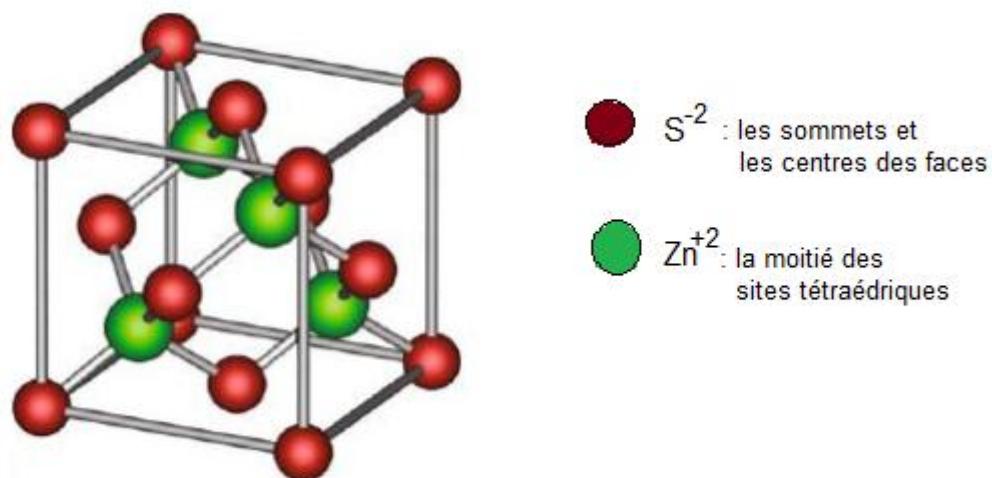


Figure I-2 : structure Zinc-Blende (ZB)

Dans cette maille, il y a 4 ions zinc (au cœur de la maille) occupant la Moitié de l'ensemble des sites tétraédriques c.-à-d. : 4 sites.

Apportant chacun Une contribution de 1 à la maille : $4 \cdot 1 = 4$ atomes de zinc. Il y a 8 ions sulfure (Ceux des sommets) qui contribuent pour $1/8$ dans la maille et 6 ions sulfure (Ceux des faces) qui contribuent pou $1/2$.

Soit : $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$ atomes de soufre.

On retombe bien sur une Stœchiométrie 1-1.

b) Indices de coordination :

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

La condition de stabilité dans cette maille est fixée par le rapport des deux Rayons cationique et anionique ($x=R^+/R^-$), on en conclut qu'un solide ionique Présente une maille cubique à faces centrées de type ZnS si $0,225 < x < 0,413$.

c) Coordonnées réduites :

Origine sur l'anion:

S^{2-} : (0 0 0) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)

Zn^{2+} : (3/4 1/4 1/4) (1/4 3/4 1/4) (1/4 1/4 3/4) (3/4 3/4 3/4)

Si on fait une translation de type (1/4 1/4 1/4) on obtient les nouvelles Coordonnées :

Origine sur le cation:

S^{2-} : (1/4 1/4 1/4) (3/4 3/4 1/4) (3/4 1/4 3/4) (1/4 3/4 3/4)

Zn^{2+} : (0 1/2 1/2) (1/2 0 1/2) (1/2 1/2 0) (0 0 0)

L'examen de ces nouvelles coordonnées montre que les ions Zn^{2+} forment Aussi un réseau CFC. La structure ZnS blende peut donc être décrite par Deux réseaux CFC, l'un constitué par les anions S^{2-} , l'autre par les Cations Zn^{2+} , décalés l'un de l'autre de $1/4$ selon la diagonale du Cube c.-à-d par une translation de type (1/4 1/4 1/4).

d) Positions

-un premier voisin : $V_1=1/4 a + 1/4 b + 1/4 c$

-un deuxième voisin : $V_2=1/2 a + 1/2 b$

Les coordonnées respectives sont donc : (1/4 1/4 1/4) (1/2 1/2 0).

Structure Wurtzite :

Quelques composés binaires semi-conducteurs II-VI tels que le ZnS se cristallisent dans la maille Wurtzite (**Figure 3**). La structure Wurtzite est un empilement hexagonal.

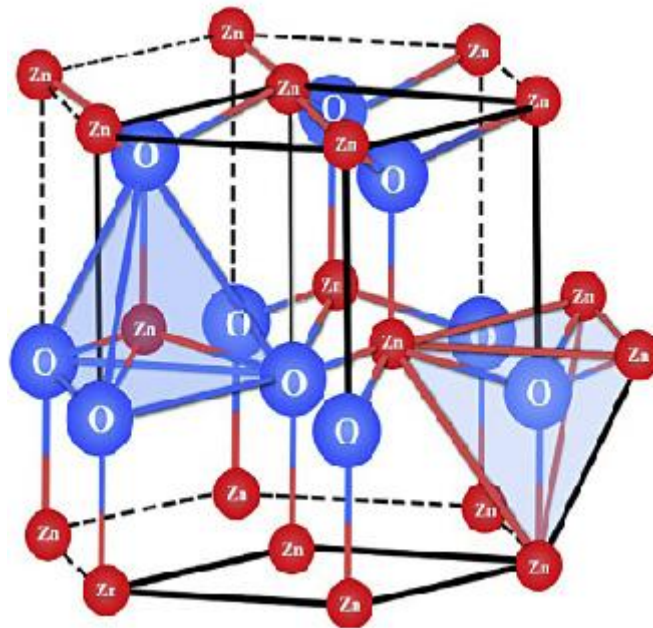


Figure I-3 : Structure Wurtzite

a) Coordonnées réduites

Origine sur l'anion: S^{2-} : (0 0 0) (2/3 1/3 1/2) Zn^{2+} : (0 0 3/8) (2/3 1/3 7/8)

Origine sur cation: S^{2-} : (0 0 5/8) (2/3 1/3 1/8) Zn^{2+} : (0 0 0) (2/3 1/3 1/2)

b) Nombre de motifs

La maille élémentaire de ZnS wurtzite comprend 2 cations Zn^{+2} et 2 anions S^{-2} , le nombre groupements formulaires ZnS par maille est donc: $z=2$.

c) Coordinence

La coordinence des deux ions est la même. L'indice de coordination est 4 pour Zn^{+2} et 4 pour S^{-2} : soit une coordination de 4-4

Les coordonnées respectives sont donc :

d) Positions

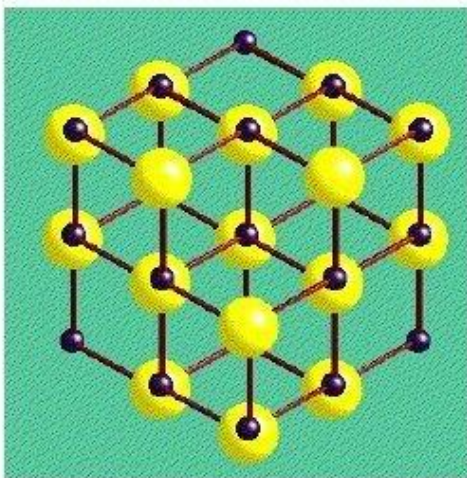
-un premier voisin : $V1 = \frac{1}{3}a + \frac{2}{3}b$

-un deuxième voisin : $V2 = a$

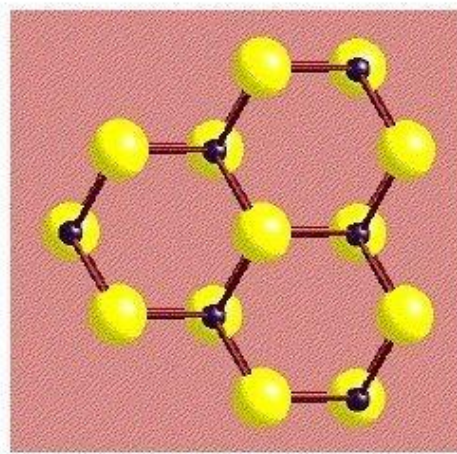
-un troisième voisin : $V3 = (1 + \frac{1}{3})a + \frac{2}{3}b$

Les coordonnées respectives sont donc :

$(\frac{1}{3} \ \frac{2}{3} \ 0) \ (1 \ 0 \ 0) \ (\frac{4}{3} \ \frac{2}{3} \ 0)$. [7]

Comparaison entre ZnS Blende et Wurtzite :

ZnS Blende



ZnS Wurtzite

Figure I-4 : Comparaison des projections de ZnS Blende et Wurtzite**I-7-4 Les avantages des semi conducteurs III-V:**

Les principaux avantages des semi-conducteurs III-V sont les suivants:

- Leur propriété semi-isolant (substrat SI) permet la fabrication des circuits intégrés hyperfréquences.
- leur résistance aux radiations.
- leur capacité de travailler à des températures plus importantes que celle du silicium standard, ce qui est important pour les applications militaires.
- Leurs performances vitesse/consommation nettement supérieure à celles des calculateurs utilisant des circuits en silicium (applications numériques).

- Leur très vaste domaine de fréquences couvert puisqu'il s'étend de 1 GHz à plus de 100 GHz.

Ce dernier aspect est fondamental, parce que les composants à base de silicium sont actuellement limités à une fréquence inférieure à quelque Giga Hertz. [8]

La filière des composés III-V est la seule filière hyperfréquence dont la technologie soit actuellement mature pour des réalisations au niveau industriel. Cette maturité et son développement ont donc permis d'aboutir à des coûts de production abordables, qui restent cependant largement supérieurs à ceux de la filière silicium. [9]

Les composés III-V sont donc parfaitement appropriés à la réalisation de circuits hyperfréquences. On peut classer ces circuits par type :

1)- Les circuits bas niveau :

- Amplification faible bruit,
- Fonction de contrôle,
- commutation, etc.

2)- Les circuits de puissance :

Parmi les applications évoquée par la nouvelle technologie, le domaine des télécommunications pour les composants discrets et le balayage électronique radar pour les circuits intégrés micro-ondes

3)- Les circuits numériques :

Pour toutes les applications qui étaient couvertes jusqu'à présent par des circuits intégrés bipolaires au silicium.

I-8 - Le vanadium :

C'est l'élément chimique de numéro atomique 23, de symbole V.

C'est un métal rare, dur et ductile que l'on trouve dans certains minerais. Il est principalement utilisé dans les alliages. Le vanadium possède 26 isotopes connus de nombre de masse variant entre 40 et 65, et cinq isomères nucléaires. Seul l'un de ces isotopes est stable, ${}_{51}\text{V}$, et représente 99,75% du vanadium existant, les 0,25% restant étant constitués de ${}_{50}\text{V}$, un radio-isotope naturel avec une demi-vie particulièrement longue de $1,5 \times 10^{17}$ années (soit 10 millions de fois l'âge de l'univers).

De ce fait, le vanadium est un élément mono isotopique, mais pas un élément mono nucléidique.

Sa masse atomique standard est de 50,9415 a.u, très proche de la masse isotopique de ${}_{51}\text{V}$.

Le vanadium dans la nature est formé de 2 isotopes : l'isotope ${}_{50}\text{V}$ à 0,24 %, très faiblement radioactif dû à sa demi-vie extrêmement longue de $1,5 \times 10^{17}$ ans ; et l'isotope ${}_{51}\text{V}$ à 99,76 %, stable. [10]

I-8-1 Caractéristiques notables :

Le vanadium est un métal blanc, brillant, dur et ductile, Il possède une bonne résistance à la corrosion par les composés alcalins, ainsi qu'aux acides chlorhydrique et sulfurique.

Il s'oxyde rapidement à environ 660 °C. Le vanadium possède une bonne force structurale ainsi qu'une faible section efficace d'interaction avec les neutrons de fission, ce qui le rend utile dans les applications nucléaires.

C'est un métal qui présente à la fois des caractéristiques acide et basique. Environ 80 % du vanadium produit est utilisé dans le ferro-vanadium et comme additif dans l'acier.

Autres utilisations :

Le pentoxyde de vanadium (V_2O_5) est utilisé dans les céramiques et comme catalyseur ; c'est aussi un des responsables de la corrosion chaude par des gaz (fluxage).

Le vanadium est utilisé pour stocker l'énergie électrique dans des batteries à flux, encore peu répandues et en cours de développement⁵ (2007).

Le vanadium est utilisé dans certains alliages d'acier inoxydable comme pour l'acier chirurgical. Mélangé à l'aluminium et au titane on l'utilise dans la fabrication des moteurs de jet. [11]

I-9 Structure de bande d'énergie électronique :

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction (**Figure.4**). Ce sont la bande de valence la plus basse, la bande de conduction la plus haute, et la bande interdite qui les sépare qui déterminent principalement les propriétés de transport du semi-conducteur.

I-9-1 Gap direct – Gap indirect:

Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Les structures de bande représentées.

Dans la **figure 5** font apparaître deux cas fondamentaux de semi-conducteur. Les semi conducteurs à gap indirect, dont les quels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des k et les semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des k (*au centre de la zone de Brillouin, en $k=0$*).

Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Par contre ceux qui ont un gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité. [12]

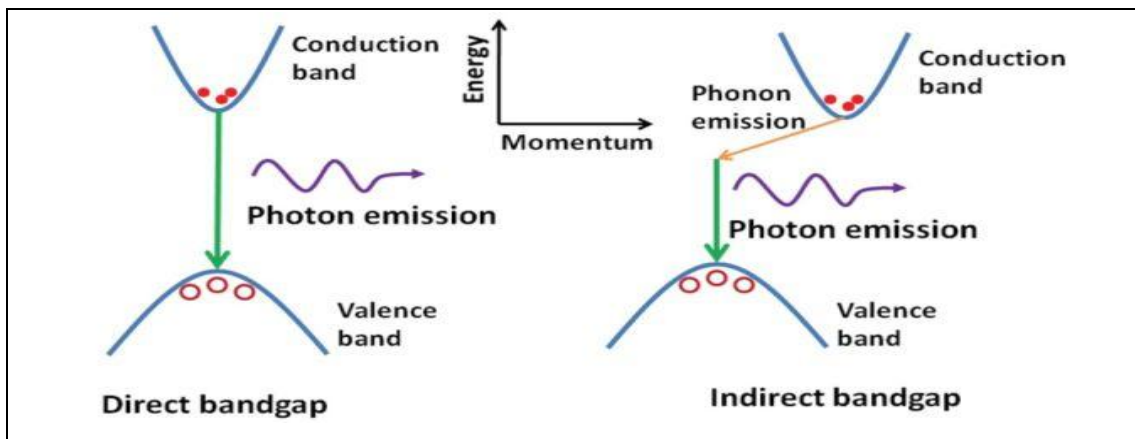


Figure I-5 : Structure de bande d'énergie du : **A-gap indirect**

Et **B-gap direct** [13]

I-10 L'électronique de spin :

Le spin :

Le spin est une propriété quantique d'une particule qui, d'une manière imagée (et un peu faussée) pourrait être décrite comme un moment cinétique dû à la rotation de cette particule sur elle-même, à l'instar d'une toupie. Le spin est l'équivalent quantique du moment cinétique en physique classique. Le moment cinétique quantique a ceci d'étonnant qu'il est responsable du moment magnétique que porte une particule possédant un spin. D'une manière encore imagée, une particule possédant un spin serait un minuscule aimant. [14]

La spintronique, électronique de spin ou magnéto électronique, est une technique qui exploite la propriété quantique du spin des électrons dans le but de stocker des informations.

L'électronique classique, qui a envahi notre quotidien, est basée sur le contrôle du courant de charge, électrons de charge négative et trous de charge positive. Les composants, des plus simples (amplificateurs, filtres, ...) aux plus complexes (mémoires, microprocesseurs), sont réalisés avec des matériaux semi-conducteurs, majoritairement du silicium. Les phénomènes physiques à l'origine des fonctionnalités obtenues mettent en jeu des

processus complexes d'injection et de recombinaison des porteurs (électrons et trous) dans le matériau semi-conducteur, dont les caractéristiques varient localement par dopage ou par la réalisation d'hétéro structures en multicouches. Or, d'après le théorème d'Ampère, les électrons, charges électriques en mouvement de rotation sur eux-mêmes, possèdent également un moment magnétique propre appelé moment de spin ou spin, quantifié selon deux valeurs opposées $+1/2$ (up, vers le haut) et $-1/2$ (down, vers le bas). Dans les métaux usuels (cuivre, aluminium,...), ce moment de spin ne joue aucun rôle. Dans les matériaux magnétiques, par contre, le spin des électrons peut être utilisé en plus de la charge électrique comme facteur discriminant des porteurs électriques.

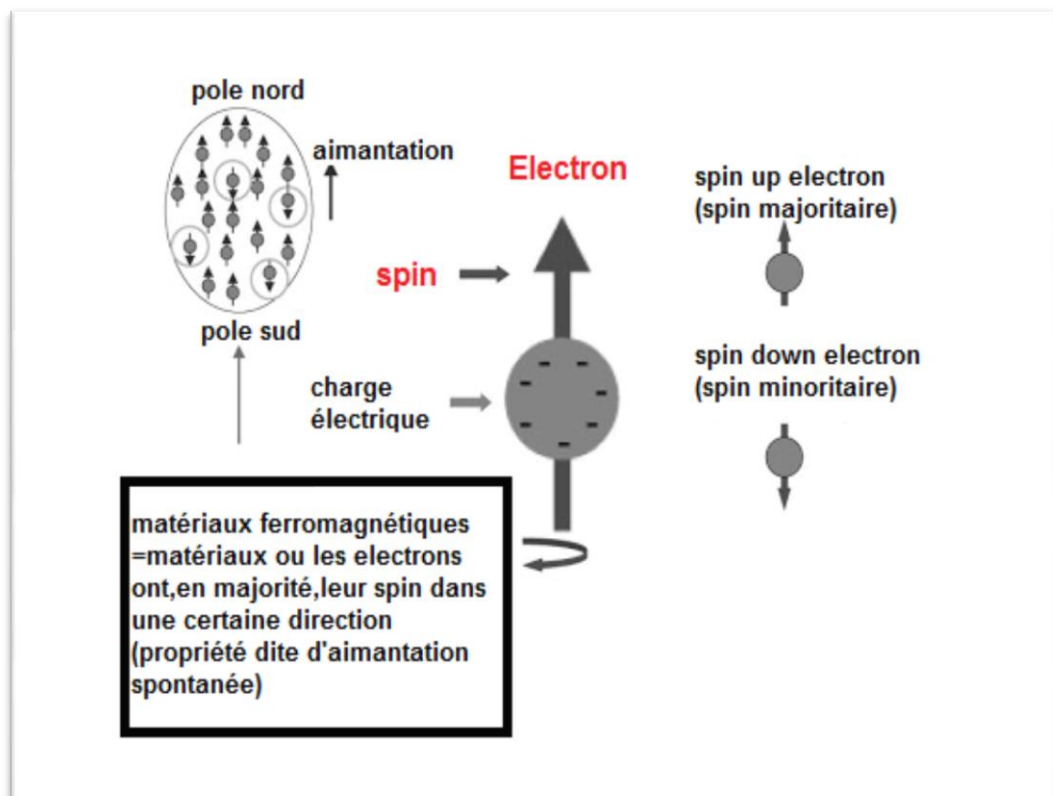


Figure I-6 :L'électronique de spin

I-10-1 Les quatre principes de base de la spintronique :

Dans un matériau non magnétique, qu'il soit métallique, isolant ou semi conducteur, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est le même. Dans un matériau magnétique, par contre, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent, puisque c'est justement cette différence qui donne lieu à l'apparition d'un moment magnétique macroscopique non nul. Dans les métaux magnétiques usuels (fer, cobalt, nickel et leurs alliages), les électrons responsables du magnétisme sont les mêmes que les électrons mis en jeu dans le transport électrique. L'asymétrie de spin des porteurs du courant est le premier principe de base de la spintronique. Dans un métal, le mouvement des électrons est freiné par la diffusion due aux impuretés du réseau, aux défauts (dislocations, joints de grain, ...) et aux excitations collectives (phonons, magnons) : c'est l'origine de la résistance électrique.

En première approximation, lors des collisions et autres diffusions subies par les électrons lors du passage du courant, la probabilité de diffusion avec retournement du spin est négligeable. En d'autres termes, le spin des électrons est, en première approximation, conservé. On peut donc considérer que les deux espèces électroniques (électrons de spin up et de spin down) conduisent le courant en parallèle : C'est l'approximation de Mott, le deuxième principe de base de la spintronique.

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

Enfin, lorsque le courant est injecté d'un matériau magnétique vers un matériau non magnétique, un désaccord apparaît à l'interface puisque le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent dans le métal magnétique alors qu'il est identique dans le métal non magnétique.

Le système doit donc passer d'un état de déséquilibre de spin vers un état d'équilibre de spin, ce qui induit l'apparition d'une zone de transition dans laquelle l'asymétrie de spin décroît progressivement.

La faible probabilité des diffusions avec renversement du spin, conduit à une longueur de transition, appelée longueur de diffusion de spin, Cet effet d'accumulation de spin est le quatrième principe de base de la spintronique.

I-11 Semi-conducteurs magnétiques dilués :

Les termes de semi-conducteur magnétique dilué (*DMS pour Diluted Magnétique Semi conductor*) ou de *semi-conducteur semi magnétique* ont été employés à partir des années soixante lorsque ces semi conducteurs présentaient une phase magnétique (Appelée verre de spin).

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont des matériaux alliant à la fois les propriétés magnétiques et semi-conductrices, L'idée de ces matériaux vient de la volonté de maîtriser les propriétés magnétiques du matériau, et donc les propriétés liées aux spins, au travers des propriétés semi-conductrices.

La dénomination « dilué » provient du fait que les composants de la partie magnétique du matériau sont dilués dans la partie semi-conductrice.

[15]

Les DMS ont commencé à voir le jour dans les 70 avec l'introduction d'impuretés magnétiques (Mn, Fe, Co) dans une matrice de semi conducteur à base de II-VI. Non dopés, ces DMS sont paramagnétiques à faible concentration en impuretés magnétiques, et présentent des phases verre de spin ou antiferromagnétiques à forte concentration en raison des interactions de super échange entre les états *d-d*. Ce n'est qu'en 1997 que par modulation

de dopage de type p de puits quantiques CdMnTe, que le ferromagnétisme induit par les porteurs a pu être obtenu. [16]

Entre temps le premier DMS à base de semi-conducteur III-V a pu être fabriqué en incorporant du Manganèse (Mn) dans une matrice InAs .[17] L'InMnAs a montré des propriétés ferromagnétiques car le Mn est un accepteur dans un semi conducteur II-V ce qui induit le ferromagnétisme à travers les trous. L'archétype de ces DMS est le GaMnAs qui a certainement été le plus étudié et qui détient le record de la plus grande température de Curie avec $T_C = 173$ K. [18]

I-11-1 Les DMS à base des semi-conducteurs III-V :

Les DMS III-V (essentiellement dopés au manganèse) font aujourd'hui l'objet de nombreuses publications. Le premier composé étudié en couches minces fut l'arséniure d'indium dopé au Mn. Le groupe d' H .

Ohno a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène dans le $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ferromagnétique [19], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous. [20]

Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semi-conducteurs III-V dopés Mn et notamment le composé $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ qui fait l'objet, depuis 1996 [21], de nombreuses publications expérimentales et théoriques. Dans les DMS III-V composés de manganèse, les ions magnétiques divalents Mn^{2+} sont accepteurs.

Le couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs, domine. Le caractère magnétique et le dopage sont totalement liés, ce qui est un inconvénient de taille pour l'étude et la compréhension de ces systèmes.

I-11-1-a Avantage des DMS à base de semi-conducteur III-V:

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

Tout d'abord, certains sont compatibles cristallographiquement avec des dispositifs existants : par exemple, on peut intégrer une couche d'aligneur de spin à base de séléniures sur un dispositif préexistant en GaAs.

Ensuite ils disposent de quelques avantages intrinsèques : grands temps de vie (jusqu'à 100 ns) des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres ; forte efficacité dans la polarisation et l'injection de spins ; localisation des porteurs au sein d'hétérostructures dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques.

Ajoutons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux : Ajustement de gap, du paramètre de maille, des contraintes, en fonction des besoins.

Ces matériaux ont également quelques propriétés magnétiques intéressantes, Bien évidemment, l'existence d'une phase ferromagnétique au-delà de la température ambiante est importante.

Citons également le fait que l'importance de leur facteur de Lande, qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, assure un splitting Zeeman conséquent.

Les propriétés dépendantes du spin, telle que la rotation de Faraday géante est ainsi amplifiée, et un champ magnétique assez faible peut suffire pour Polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi [22].

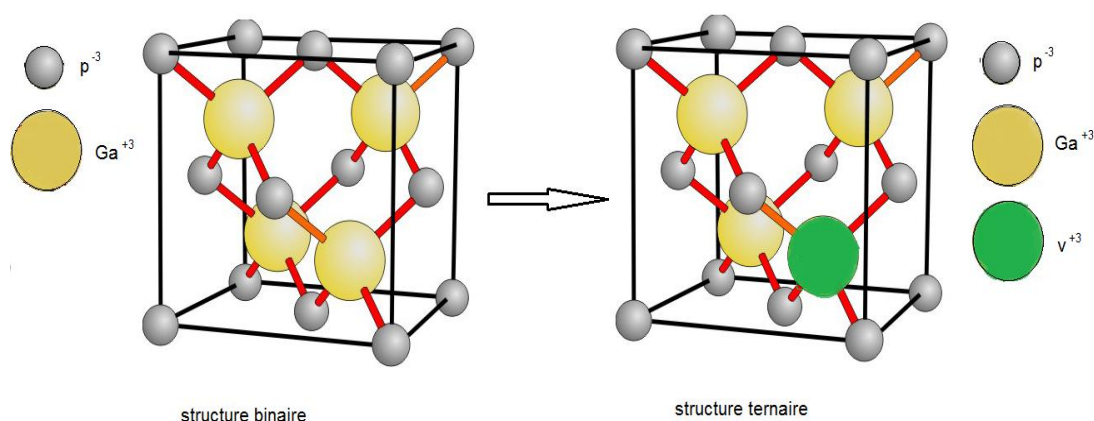


Figure I-7 : Structures cristallines

Références de Chapitre I

- [1] : Jean Pierre Mercier, Gérald Zambelli, Wilfried Kurz, Introduction à la science des matériaux, PPUR, 1999.
- [2] : Henry Mathieu. Physique des semi-conducteurs et des composants Électroniques, Masson, (1987).
- [3] : a et b (en) K.S.A. Butcher et T.L. Tansley, Superlattices and Microstructures 38, 1 (2005).
- [4] : Languy Fabian, « mémoire de physique sur la haute conductivité de l'InN » .
- [5] : S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. 56, 665 (1990).
- [6] : Marius Grundman: Graduate texts in physics. The physique of semiconductor. An Introduction Including Nanophysics .second edition .springer.
- [7] : C.Kittel Introduction à la physique de l'état solide, Dunod (1972)
- [8] : J.Zimmermann, these de doctorat d'état << Etude par la méthode Monté Carlo des phénomènes de transport électronique dans le Silicium de type N en régime stationnaires et non stationnaire. Application à la simulation de composants submicroniques>>, université de l'île 1, (1980).
- [9] : W.T.Anderson << simulation of Semiconductor Device failure Mechanisms>>, Naval research Laboratory, Washington. D. C, 2. Fraunhofer Institute, Freiburg, Germany (2003)
- [10] : (en) David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, 2009, 90e éd., 2804 p., Relié (ISBN 978-1-420-09084-0)
- [11] : (en) Beatriz Cordero, Verónica Gómez, Ana E. Platero-Prats, Marc Revés, Jorge Echeverría, Eduard Cremades, Flavia Barragán et Santiago Alvarez, « Covalent radii revisited », Dalton Transactions, 2008, p. 2832 - 2838 (DOI 10.1039/b801115j)

[12] : Henry Mathieu, physique des semiconducteurs et des composants électroniques, Dunod, ISBN 2 10 005654 9, paris, 2001

[13] : Alain Ricaud, Convertisseurs photovoltaïques, 2007

[14] : Des ondes de spin pour l'électronique, Dossier Pour la Science n°79, avril-juin 2013

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

[16] : Emmanuel Arras étude théorique de la structure et de la stabilité des alliages GeMn dans le cadre de la spintronique Soutenue publiquement le 22 avril 2010.

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

[18] : Pierre Cayez, « *Négociier et survivre : La stratégie de Rhône-Poulenc pendant*

la Seconde Guerre mondiale » [archive], dans Histoire, économie et société, vol. 11, no 11-13, pp. 479-491

[19] : 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*".

[20] : H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, and L. L. Chang, Phys. Rev. Lett., 68, p. 2664, (1992). "*Magnetotransport Properties of p-type (In,Mn)As Diluted Magnetic III-V semiconductors*".

[21] : 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"*

[22] : A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y. M. D'aubigne and S. Tatarenko,

Phys. Rev. Lett., 79, p. 511, (1997). "*Observation of ferromagnetic transition induced by two dimensionnal hole gas in modulation doped CdMnTe quantum wells*"

CHAPITRE II
MÉTHODES DE CALCUL

II-1 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [2, 3].

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [4] à été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « *muffin-tin* » MT, développe le potentiel sous la forme suivante:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \dots\dots(\text{II.1})$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « *Full-Potential LAPW* » Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

II-2 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article. [2] Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (*MT*) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère *MT* et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II .01).

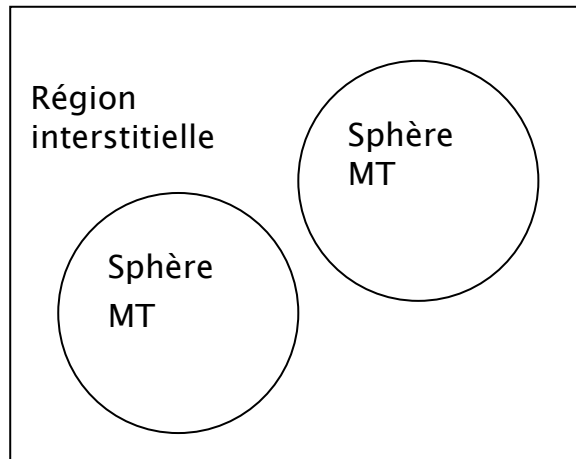


Figure II-1 Potentiel « Muffin-Tin »

Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_\ell(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \dots\dots\dots(\text{II.2})$$

Où R_α représente le rayon de la sphère MT , Ω le volume de la cellule, C_G et $A_{\ell m}$ les coefficients du développement en harmoniques sphériques $Y_{\ell m}$.

La fonction $U_\ell(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r U_\ell(r) = 0 \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

$V(r)$ Représente le potentiel Muffin-Tin et E_ℓ l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (III.3) sont orthogonales à tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [1] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} + U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \dots\dots\dots(II.4)$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III.4) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_ℓ est une valeur propre.

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

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

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi i^\ell}{\Omega^{1/2} U_\ell(R_\alpha)} \sum_G C_G j_\ell(K + g|R_\alpha) Y_{\ell m}^*(K + G) \dots\dots\dots(II.5)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients $A_{\ell m}$ sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G .

Les paramètres d'énergie E_ℓ sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

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

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_\ell(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de (II.5). En effet, suivant la valeur du paramètre E_ℓ , la valeur de $U_\ell(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [5] et par Andersen [1]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_\ell(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_\ell(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II-3 Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW [6, 7, 8], les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_ℓ sont définies comme dans la méthode APW (II .3) et la fonction $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r\dot{U}_\ell(r) = rU_\ell(r) \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_ℓ et \dot{U}_ℓ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_\ell(r) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r)] Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

Où les coefficients $B_{\ell m}$ correspondent à la fonction \dot{U}_ℓ et sont de même nature que les coefficients $A_{\ell m}$. Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_ℓ diffère peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira la fonction radiale mieux que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_ℓ peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_ℓ et de l'énergie E_ℓ .

$$U_\ell(E, r) = U_\ell(E_\ell, r) + (E - E_\ell)\dot{U}_\ell(E, r) + 0((E - E_\ell)^2) \dots\dots\dots(\text{II.8})$$

Où $0((E - E_\ell)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, très correctement les fonctions d'onde, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les

fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$.

Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_ℓ est nulle à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_ℓ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [9] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées.

Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour N=2 et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour N>2 les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [10] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II-3-1. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

Les fonctions U_ℓ et \dot{U}_ℓ sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-coeur avec les états de valence [8]. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de

quelques états de coeur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut effectuer le calcul sans modifier E_l .

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

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

II-3-2. Construction des fonctions radiales :

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW consiste à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_\ell(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_\ell(r)$.
- Les coefficients a_{lm} et b_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire l_{\max} et pour la représentation du cutoff G_{\max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_α . Un choix judicieux consiste à prendre ce cutoff, tels que $R_\alpha G_{\max} = l_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{\max}$ compris de 7 et 9.

II-4. Description du code WIEN2k :

Le code WIEN2k développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz et leurs collaborateurs [11], représente une application réussie de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [12], il est un des codes les plus exacts disponible pour les calculs de propriétés électroniques des matériaux, et il est utilisé par plus de 900 groupes mondiaux [13]. Ce code est appliqué avec succès à de grands problèmes, tel que le gradient du champ électrique [14], les systèmes supraconducteurs à haute température [15], les surfaces des métaux de transition [16], les oxydes non ferromagnétiques [17], et les molécules [18].

Le code WIEN2k comprend différents programmes indépendants (figure IV.1) [19], qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Le calcul avec WIEN2k consiste en deux parties essentielles [13] :

- 1)- une phase de l'initialisation selon différents paramètres auxquels on accède, où une densité de charge initiale sera calculée.
- 2)- L'exécution du cycle self consistent (SCF) où une dernière densité de charge électronique sera calculée itérativement.

La première partie de L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires qui génèrent [19]:

NN : Un programme qui calcule les distances entre proches voisins, afin de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : un programme produit les densités atomiques, et détermine comment les différents orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme les états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, produit l'expansion pour les harmoniques du réseau, et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART: génère une densité de départ pour le cycle SCF, par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

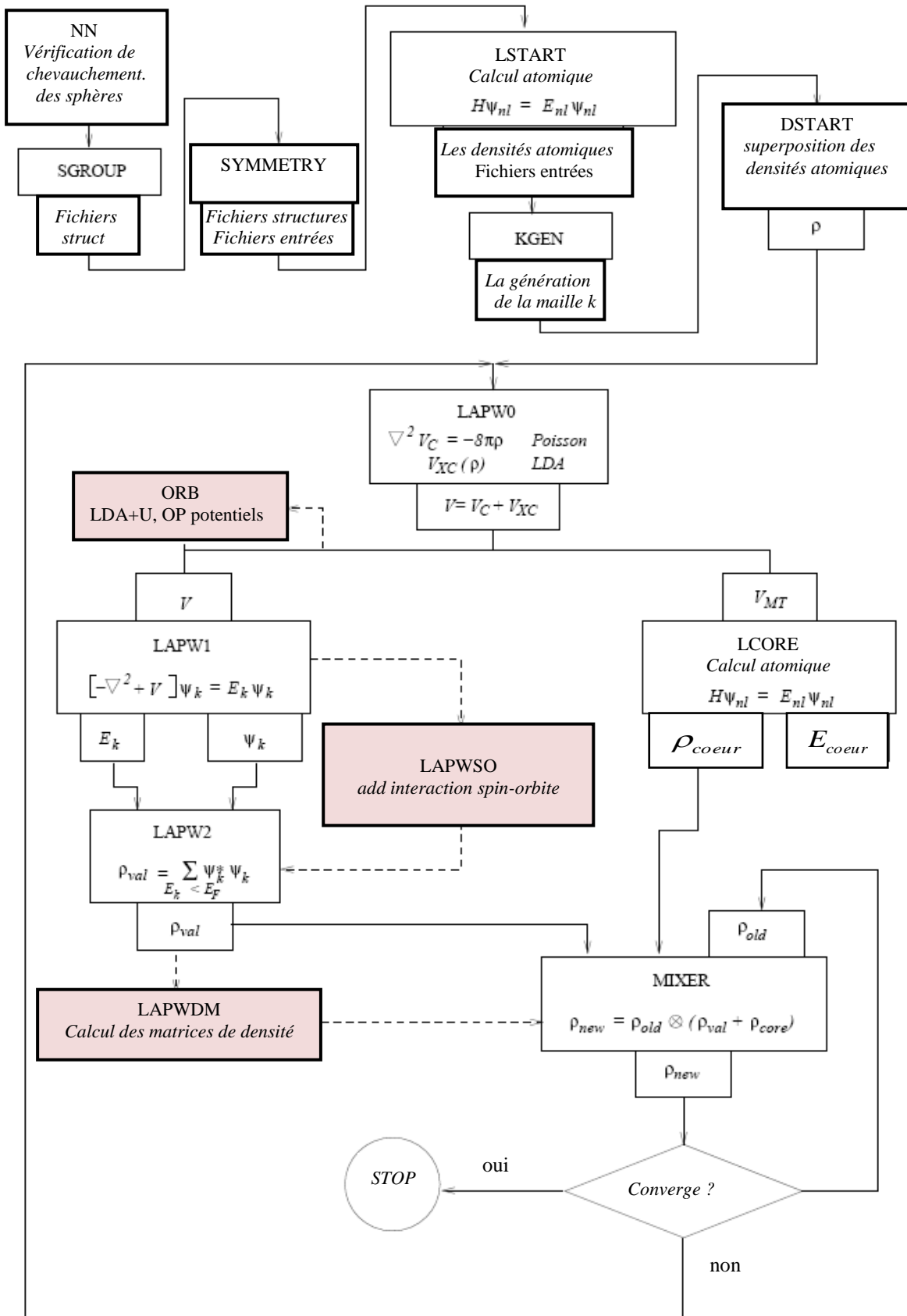


Figure II.2 Cycle utilise par l'organigramme du code WIEN2k [19].

La deuxième partie est consacrée au calcul du cycle (SCF) illustré par la figure (II.3) [20], qui est composé de cinq programmes indépendants [21]:

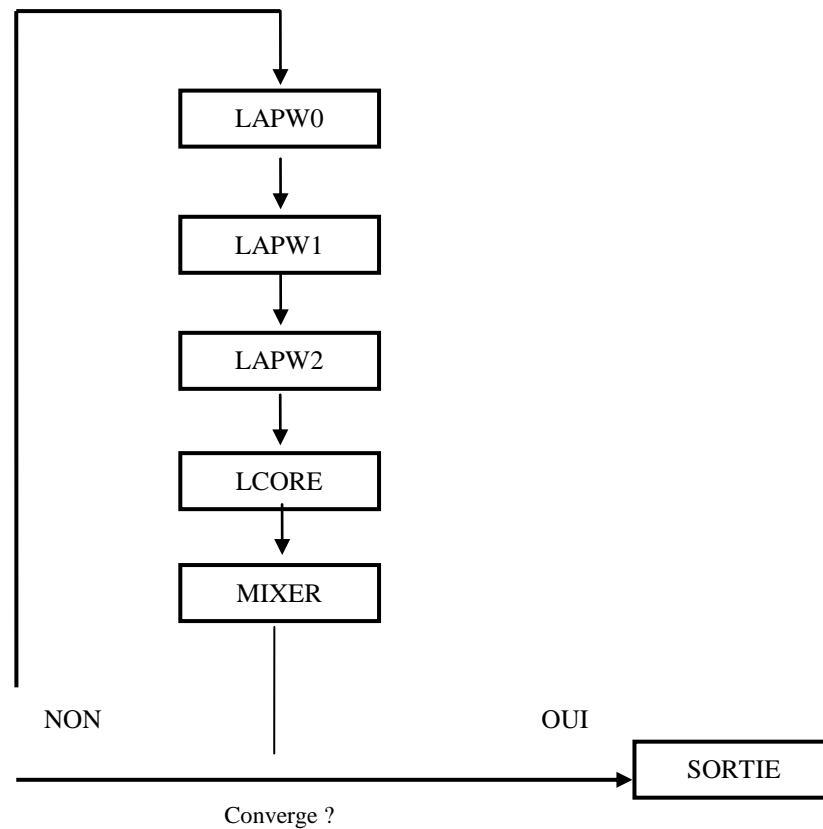


Figure II.3 Le schéma du cycle SCF de WIEN2K [20]

- (1) LAPW0 : Génère le potentiel d'une densité de charge donné.
- (2) LAPW1: Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et vecteurs propres.
- (3) LAPW2: calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
- (4) CORE: calcul les états du cœur et les densités.
- (5) MIXER: mélange les densités générées par LAPW2 et CORE avec la densité l'itération antérieure pour produire une nouvelle densité de charge.

II-5 Les méthodes GGA :

Les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\alpha}, n_{\beta}] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n_{\alpha}, n_{\beta}, \nabla n_{\alpha}, \nabla n_{\beta}] d^3 r$$

Références de Chapitre II

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [2] J. L. Basdevant, Mécanique Quantique, édition ellipse, Paris (1986).
- [3] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry **1**, 35 (1964).
- [4] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev B **24**, 864 (1981).
- [5] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [6] M. Weinert, E.Wimmer, A.J. Freeman, Phys. Rev. B **26**, 4571 (1982).
- [7] H.J.F. Jansen, A.J. Freeman, Phys. Rev. B **30**, 561 (1984).
- [8] A. Canning , W. Mannstadt , A.J. Freeman, Computer Physics Communications **130**, 233–243 (2000).
- [9] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F **5**, 661 (1979).
- [10] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [11] K. Schwarz, P. Blaha, Comput. Mater. Sci. **28**, 259 (2003).
- [12] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comp. Phys. Commun. **147**, 71 (2002).
- [13] C. Hébert, Micron **38**, 12–28 (2007).
- [14] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, phys. Rev. Lett. **75**, 3545 (1995).
- [15] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B **42**, 2051 (1990).
- [16] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **74**, 1387 (1995).
- [17] X. G. Wang, W. Weiss, S. K Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler Phys. Rev. Lett. **81**, 1038 (1998).
- [18] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, C. Ambrosch-Draxl, Comp. Phys. Commun. **94**, 31 (1996).
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, (2001)
- [20] Shiwu Gao, Computer Physics Communications **153**, 190–198 (2003)
- [21] Max Petersen, Frank Wagner, Lars Hufnagel, Matthias Scheffler, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Computer Physics Communications **126**, 294–309 (2000).

CHAPITRE III

RÉSULTATS DE CALCUL ET INTERPRÉTATIONS

III-1 Propriétés structurales :

Nous essayons de calculé le paramètre de maille (**a**) et le module de compressibilité (**B**) et son premier dérivé (**B'**). Nous rappelons que le GaP cristallise et est stable dans la structure Zinc-blende. Son paramètre de maille expérimentale est $a_{exp} = 5.451 \text{ \AA}$. [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 :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right) \quad (\text{III-1})$$

La constante du réseau d'équilibre est donnée par le minimum de la Courbe $E(a)$ *total* et le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III-2})$$

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

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right) - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III-3})$$

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.

a-Paramètre cristallin :

Les paramètres cristallins, aussi appelés paramètres de maille, sont des grandeurs utilisées pour décrire la maille d'un cristal, On distingue trois longueurs (a, b, c) et trois angles (α , β , γ) qui déterminent entièrement le parallélépipède qu'est la maille, élémentaire ou multiple.

Les paramètres a, b et c appelons aussi paramètres structurales sont mesurés en Å ou en nm, et α , β et γ appelons les paramètres angulaires sont mesurés en °.

b-Module de compressibilité :

La compressibilité est une caractéristique d'un corps, définissant sa variation relative de volume sous l'effet d'une pression appliquée. C'est une valeur très grande pour les gaz, faible pour les liquides et très faible pour les solides usuels. Elle se définit comme:

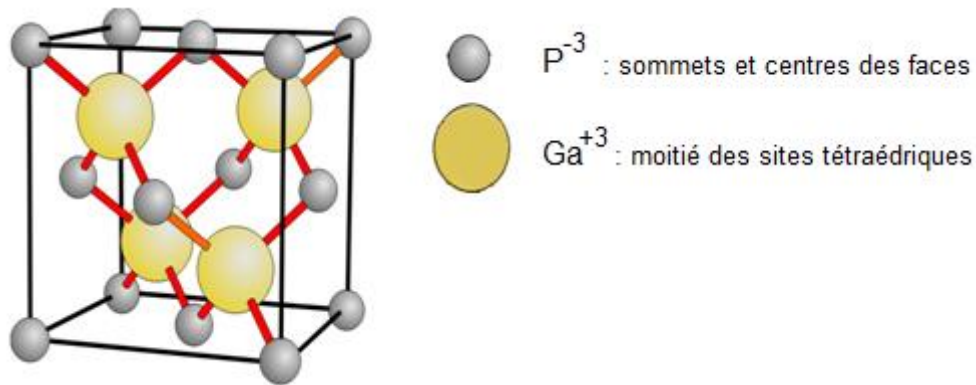
$$\chi = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP}$$

Où **V** est le volume du corps et **P** la pression appliquée (en Pa).

La compressibilité χ s'exprime donc en Pa⁻¹. **[3]**

III-1.1 Description des structures :**III-1-1-1 Structure binaire :**

Dans cette structure les anions P⁻³ occupent les sommets et les centres de six faces c.-à-d. occupent un cube à faces centrées, les cations Ga⁺³ occupent la moitié des sites tétraédriques soit quatre sites. Donc la maille comporte 4 cations Ga⁺³ et 4 anions P⁻³ calculés : $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2}$.

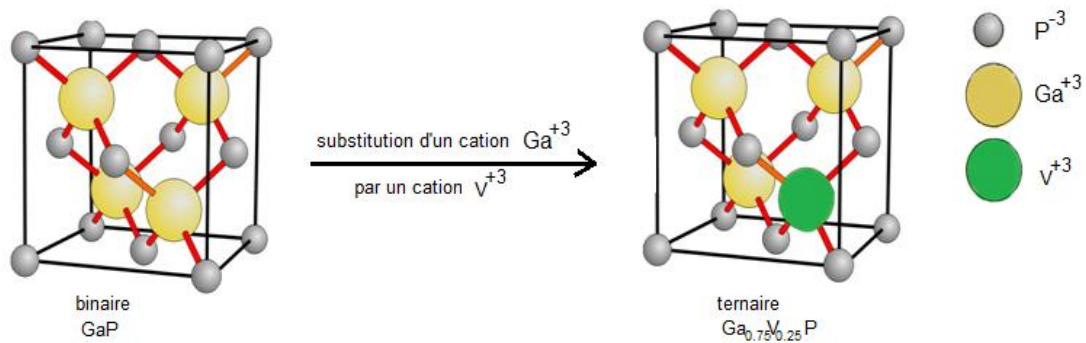


La figure III-1 : Structure cristalline de la Maille *GaP*.

III-1-1-2 Structure ternaire :

a- Structure ternaire Ga_3VP_4 :

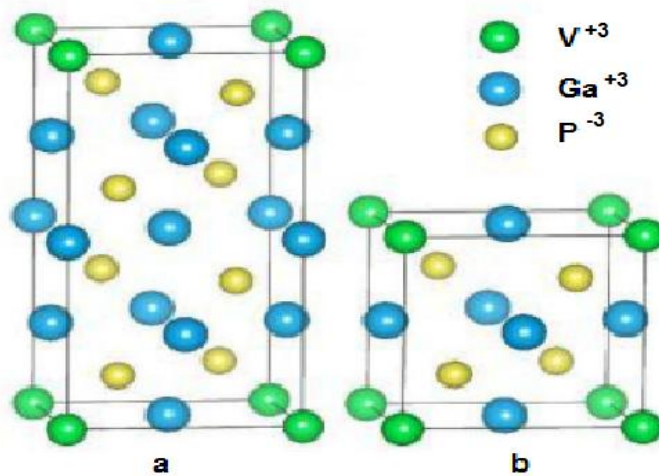
La forme ternaire est préparée par substitution d'un cation galium par un cation vanadium donc le un quart des sites est occupé par le vanadium alors que les trois quart des sites tétraédriques sont toujours occupés par le galium.



La figure III-2 : Préparation de la Structure ternaire $Ga_{0.75}V_{0.25}P$.

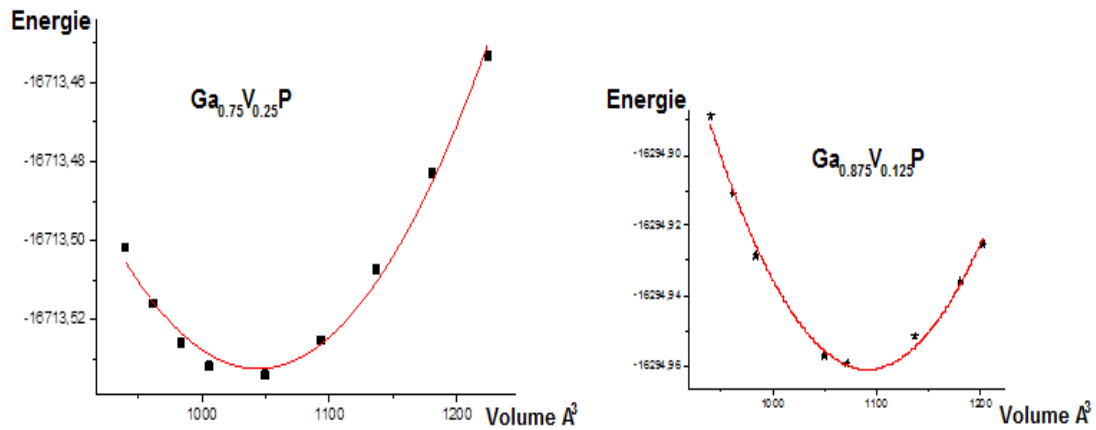
b-Structure ternaire Ga_7VP_8 :

Cette super-maille est préparée on fait une répétitions de la maille binaire dans l'une des trois directions X, Y ou Z, cette super-maille comporte huit anions phosphore et huit cations galium, en remplaçons les cations de galium situés dans les sommets de cette super-maille par l'ion vanadium le nombre des cations galium sera réduis en sept cations, est la structure devienne Ga_7VP_8 qui correspond exactement à la structure $Ga_{0.875}V_{0.125}P$. Voir la figure III.3.



La figure III-3 : Préparation de la Structure ternaire $Ga_{0.875}V_{0.125}P$

On portants l'énergie en fonction de volume de la maille, et avec l'application de l'équation de Murnaghan, on tire nos paramètres structuraux des deux déférentes compositions.



La figure III-4 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $\text{Ga}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ et $\text{Ga}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{P}$ dans l'approximation GGA-WC.

Nous reportons aux tableaux III.1 un récapitulatif des différentes valeurs du paramètre de réseau, du module de compressibilité ainsi que de sa première dérivée par rapport à la pression.

Le tableau comporte une comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques provenant de travaux disponibles en bibliographie, ces valeurs expérimentales et théoriques correspondantes y sont reportées en vue de juger et d'évaluer la qualité des résultats obtenus.

Tableau III-1. Calcul du paramètre de maille (a), module de compressibilité (B) et son premier dérivé (B') de la structure ternaire $\text{Ga}_{1-x}\text{V}_x\text{P}$.

| Composé | Concentration. (x) | a (Å^0) | B (GPa) | B' |
|-------------------------------------|------------------------|----------------------|-----------|------|
| Notre travail | | | | |
| GaP | 0.00 | 5.446 | 85.95 | 4.58 |
| $\text{Ga}_{1-x}\text{V}_x\text{P}$ | 0.25 | 5.429 | 88.08 | 4.25 |
| | 0.125 | 5.434 | 87.8 | 4.08 |
| Autres calculations | | | | |
| GaP | 0.00 | 5.448[4] | 85.50 [4] | |
| | | 5.451[5]* | 88.0[6]* | |

[5], [6], Données expérimentales.

Nos résultats ont donc une cohérence interne. D'autre part, l'erreur de calcul ne dépasse pas les **1%** ($\Delta a/a_{\text{exp}} = (5,451-5,446)/5,451=0,01$) par rapport aux résultats expérimentaux, On remarque que si la concentration du métal à dopé augmente les valeurs de paramètre de maille devient de plus en plus petit ceci veut dire que le rayon ionique de vanadium est considéré comme élevé que celui de galium.

Et les valeurs de module de compressibilité des composés ternaires sont plus grandes que celui de la structure binaire ceci explique que l'intérêt d'alliage est plus favorisé dans la structure binaire.

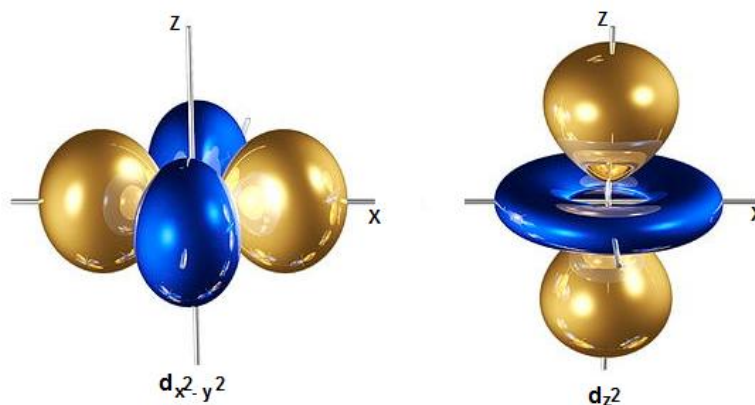
III-2 Propriétés électroniques :

III-2-1 Représentation de l'orbitale 3d :

III-2-1-1 Champ cristallin tétraédrique :

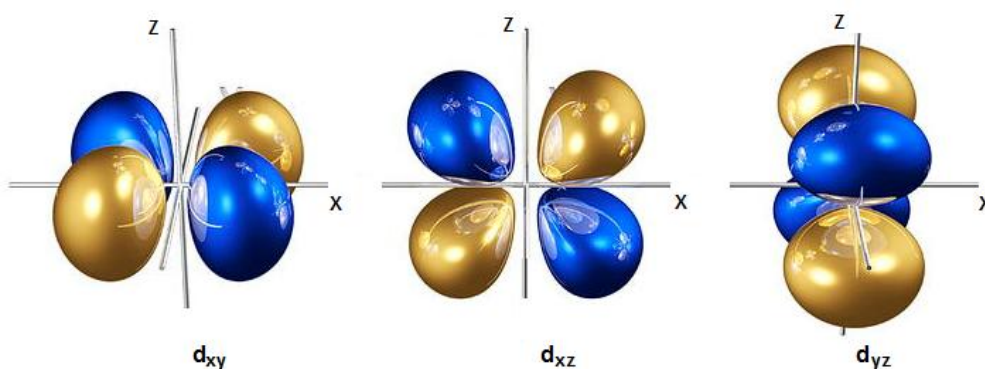
Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales **3d** sont dégénérés (même énergie). sous l'effet d'un champ électrique sphérique, les orbitales sont déstabilisées d'une quantité ΔE . Maintenant, si le cation (atome central) est placé au centre d'un environnement tétraédrique, les 4 ligands vont créer un champ électrostatique dont l'influence sur les 5 orbitales **d** du cation dépendra de l'orientation de celles-ci. Les cinq orbitales d ne sont donc plus équivalents vis-à-vis des 4 ligands : il y a levée de dégénérescence.

Les orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_z^2 sont stabilisées elles pointent entre les ligands un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les ligands donc l'énergie de ces orbitales est abaissée, Elles sont appelées **t_{2g}** .



La figure III-5 : Les orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_z^2

Les orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} sont déstabilisées elles sont dirigées directement vers les ligands, un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion plus forte des ligands donc l'énergie de ces orbitales est augmentée, Elles sont appelées e_g .



La figure III-6 : Les orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}

Sous l'effet du champ cristallin tétraédrique formé par l'encerclement des quatre anions phosphuriques l'orbital 3d de vanadium initialement dégénéré se décompose en deux niveaux complètement différents en énergie selon figure suivante.

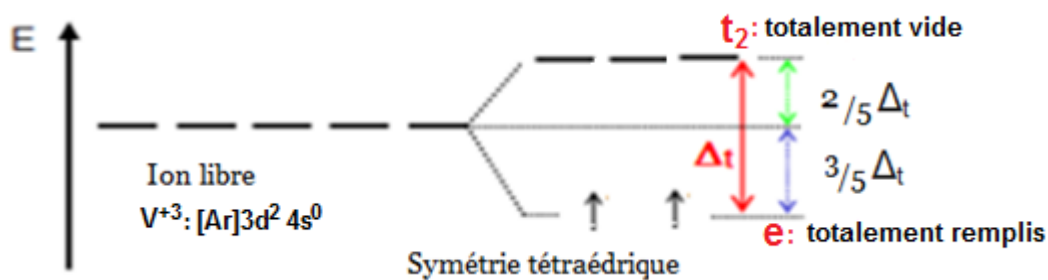


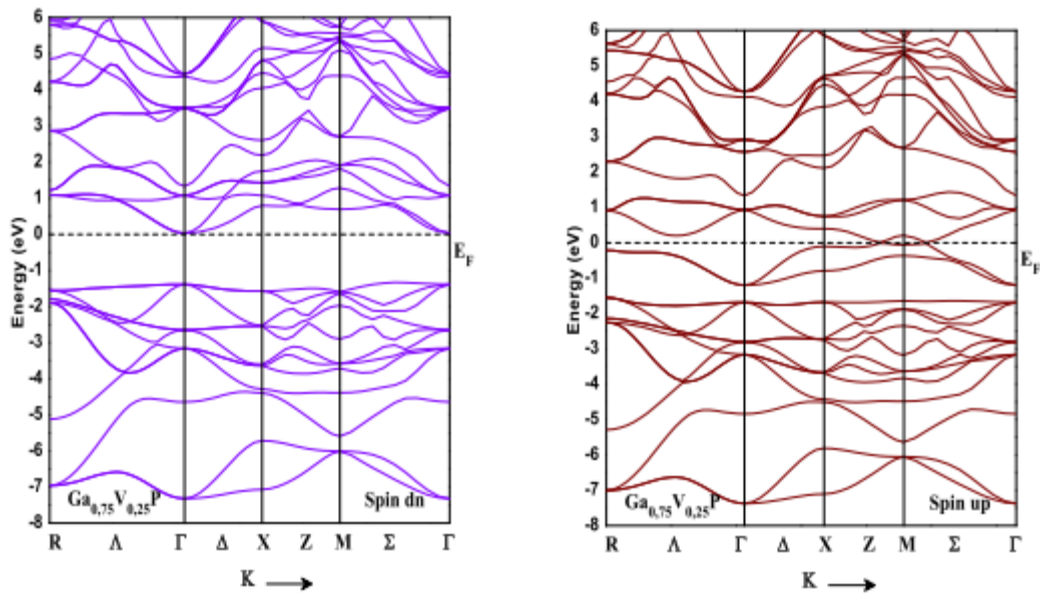
Figure III-7 : Eclatement des orbitales 3d de V^{+3} dans la symétrie tétraédrique

Les structures de bandes de nos composés ont été calculées avec les paramètres de maille théoriques. Les figures III-8 et III-9 représentent les

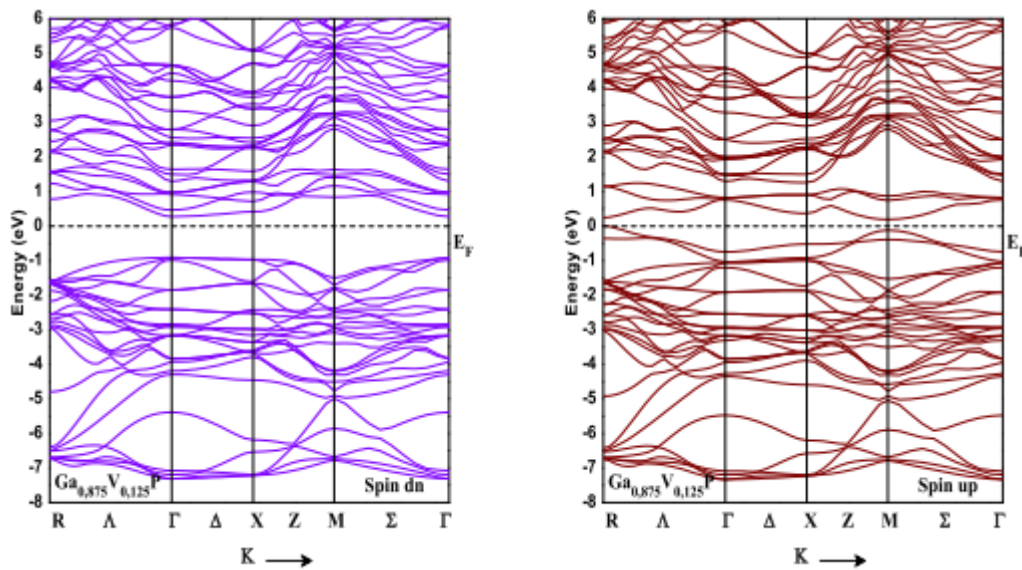
structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure zinc blende.

Les structures sont obtenues par la résolution des équations de Kohn-Sham (avec le formalisme du GGA-WC) au moyen de la méthode FP-LAPW pour GaP , $\text{Ga}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ et $\text{Ga}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{P}$ Respectivement.

Une première comparaison entre les structures de bandes montre des transitions différentes de la bande interdite. En effet le **GaP** est à gap indirect au point X par contre le $\text{Ga}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ et $\text{Ga}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{P}$ sont à gap direct.



La figure III-8 : Structure de bande de $\text{Ga}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC.



La figure III-9 : Structure de bande de $Ga_{0.875}V_{0.125}P$ calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC.

Les densités de charges totales et partielles PDOS de ces produits, sont basées sur l'hybridation entre les états 3d (V) et les états 3p (P) pour les spins majoritaire.

L'étude par l'approximation (GGA-WC) des Composés $Ga_{0.75}V_{0.25}P$ et $Ga_{0.875}V_{0.125}P$ a montré clairement la création d'une forte hybridation entre les orbitales p des atomes de phosphore (P) et l'orbitale 3d de l'atome de métal de transition (V) dans la région anti- liante des spins majoritaires, qui domine le niveau de Fermi E_F .

Dans $Ga_{0.75}V_{0.25}P$ et $Ga_{0.875}V_{0.125}P$ l'atome **V** est substitué sur le site cationique de Ga^{+3} , sous l'effet du champ cristallin tétraédrique formé par l'anion P^{-3} , les orbitales 3d (V) 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}, d_{yz}) et un doublet des états de basse énergie e_g (d_z^2 et $d_x^2 - y^2$) symétriques [7].

III-2-2 Densité d'états électroniques :

En physique du solide, la densité d'états électroniques, en anglais Densité of States ou DOS, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle est généralement notée par l'une des lettres g , ρ , D , n ou N . Plus précisément, on définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $N(E) dE$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $E + dE$ par unité de volume du solide ou, plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié.

La densité d'états est égale à l'intégrale de la fonction spectrale sur la première zone de Brillouin :

$$D(E) = \int_{\text{PZB}} \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} A(\mathbf{k}, E).$$

Le PDOS de figure (III-10) montre que les états t_{2g} se situent au-dessus des états e_g , ce qui indique que l'atome (V) 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 des $Ga_{0.75}V_{0.25}P$ et $Ga_{0.875}V_{0.125}P$ montrent qu'il existe une forte Hybridation entre les états 3d (V) 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 (**anti-bonding states**) (t^a) dans la bande interdite (**bande gap**).

D'autre part, les états e_g s'étendent à la région interstitielle, d'où on remarque qu'un faible l'hybridation résulte entre ces états et la bande de valence, cela crée les états non-liants (**non-bonding states**) (e) dans la bande interdite [9].

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 (V).

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} (V) dans les états des anti-liants qui domine le gap.

Cette hybridation domine la partie supérieure des états de la bande de valence, elle est située entre (-0.91 eV et 0.35 eV), pour $\text{Ga}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$.

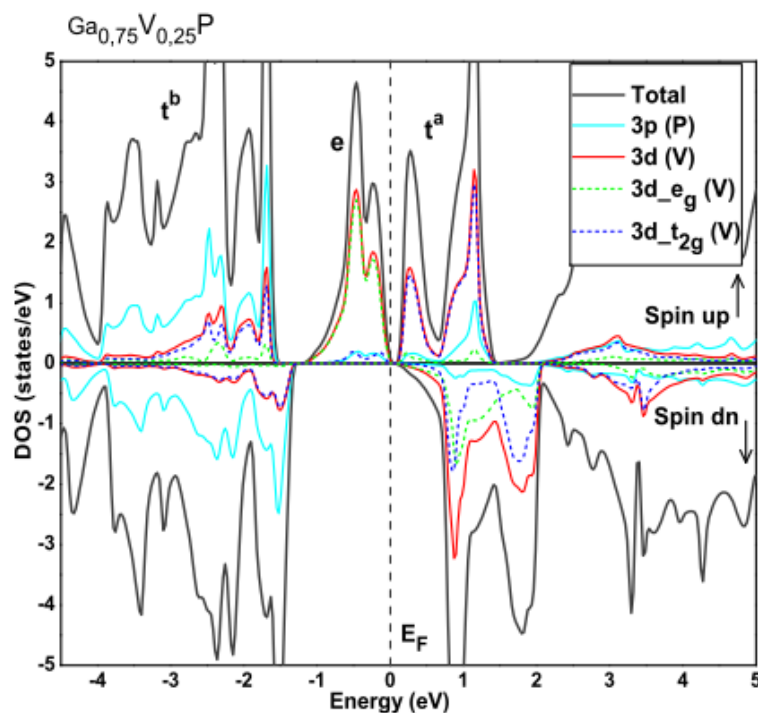


Figure III-10 : la densité électronique du $\text{Ga}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC.

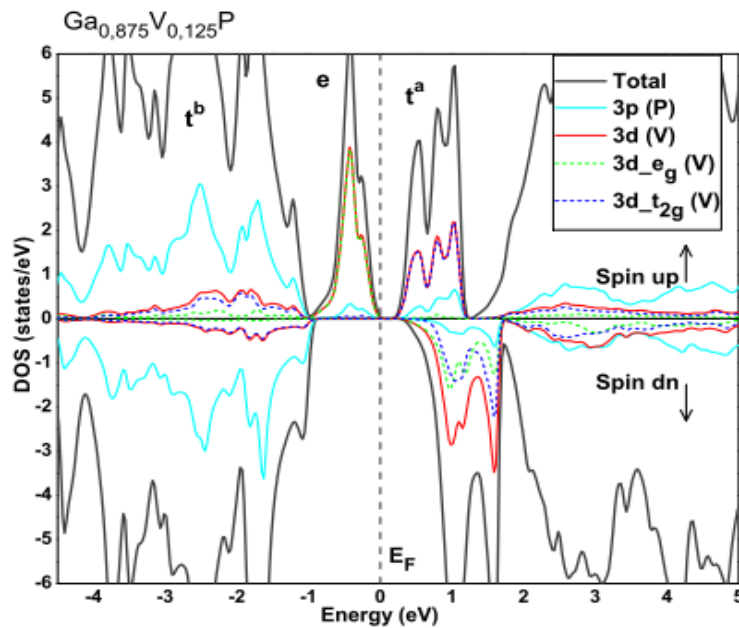


Figure III-11 : la densité électronique du $Ga_{0.875}V_{0.125}P$ calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC.

III-2-3 demi-métallique ferromagnétique HMF :

Le concept de demi-ferromagnets métalliques a été introduit par de Groot et al, sur la base des calculs de structure de bande dans les phases semi-Heusler NiMnSb et PtMnSb. En raison du désaccouplement ferromagnétique, l'une des sous-bandes de spin (généralement la sous-bande spin majorée ou spin-up) est métallique, alors que le niveau de Fermi tombe dans un intervalle de l'autre sous-bande (spin-down).

Les conditions évidentes pour l'apparition de cette nouvelle classe de matériaux sont l'existence de bandes étroites et les lacunes énergétiques dans le spectre d'énergie, et de fortes interactions ferromagnétiques.

Les demi-métaux sont le cas extrême de ferromagnets puissants (ou ferromagnétiques saturés Hubbard), où non seulement les électrons 3d sont entièrement polarisés, mais aussi d'autres bandes spin-sp (sp) ne traversent pas le niveau de Fermi

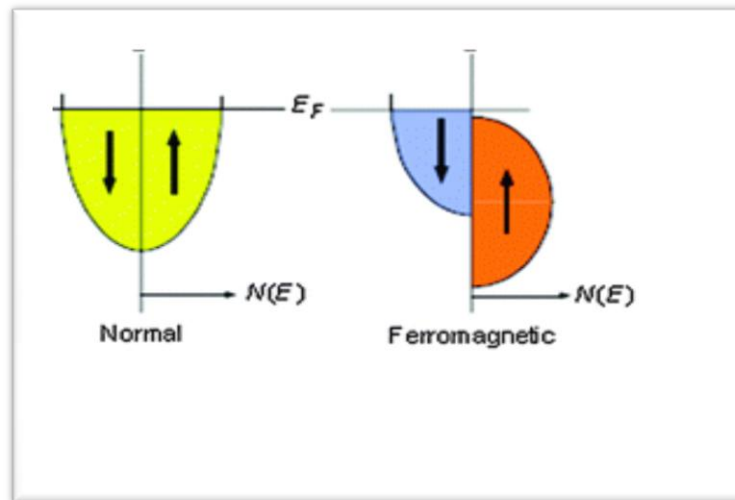


Figure III-12 : schéma d'un matériau demi-métallique ferromagnétique

Table III-2. Calcul du caractère half-métallique ferromagnétique du gap E_g et half-métallique du gap G_h des spins minoritaires pour $Ga_{0,75}V_{0,25}P$ et $Ga_{0,875}V_{0,125}P$

| Composé | Concentration (x) | E_g (eV) | G_h (eV) |
|------------------------|-------------------|------------|------------|
| $Ga_{0,75}V_{0,25}P$ | 0.25 | 1.417 | 0.027 |
| $Ga_{0,875}V_{0,125}P$ | 0.125 | 1.195 | 0.273 |
| GaP | 0 | 2.12 | // |

En revanche, on peut décrire un nouveau paramètre d'un gap demi-métallique 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 (spins 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 (spins minoritaires) des bandes de valence (BV) [1].

Le tableau III-2 représente les calculs des énergies des gaps demi-métalliques ferromagnétiques E_g (eV) et les gaps demi-métalliques G_h (eV) des spins minoritaires des composés $Ga_{0,75}V_{0,25}P$ et $Ga_{0,875}V_{0,125}P$.

III-3 Propriétés magnétiques :

Le calcul des moments magnétiques du composé $Ga_{0.75}V_{0.25}P$ et $Ga_{0.875}V_{0.125}P$ sont de $2\mu_B$ (magnéton Bohr), la contribution principale du moment magnétique total Revient au moment magnétique de V, et à cause de l'hybridation p-d, des Petites contributions des moments magnétiques sont induites sur les autres Sites (Ga, P) et interstitiels.

Tableau III-3. Calcul des moments magnétiques total et local en magnéton Bohr μ_B .

| Composé | Concentration(x) | Total (μ_B) | (V) (μ_B) | Ga (μ_B) | (P) (μ_B) | Intersite(μ_B) |
|----------------|------------------|-------------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------------|
| $Ga_{1-x}V_xP$ | 0.25 | 2 | 1.639 | 0.079 | -0.094 | 0.39 |
| $Ga_{1-x}V_xP$ | 0.125 | 2 | 1.628 | 0.046 | -0.096 | 0.372 |

Le calcul des moments magnétique totaux et locaux du $Ga_{1-x}V_xP$ montre le bon accord avec les résultats théorique.

Aussi ne remarque que le moment magnétique local au tour de l'atome de phosphore est négatif qui indique que l'interaction est antiferromagnétique entre les moments des spins de V et les moments des spins des atomes P d'autre part l'interaction ferromagnétique est observée entre les moments des spins des atomes V et les moments des spins des atomes Ga.

Références de Chapitre III

- [1]:Heyd, .F, 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] : Thermodynamique des matériaux (TM Volume 5) - De l'élaboration des matériaux à la genèse des microstructures, Gérard Lesoult, Presses Polytechniques Universitaires Romandes (PPUR) - Collection : Traité des Matériaux, 2010, (ISBN 978-2-88-074-690-2), paragraphes 3.6.8 et 5.8.5
- [4] : Tran, F., Laskowski, R., Blaha, P., Schwarz, K.: Phys. Rev. B 75, 115131 (2007)
- [5]:Heyd, J., Peralta, J.E., Scuseria, G.E., Martin, R.L.: J. Chem. Phys. 123, 174101 (2005)
- [6]: Wang, S.Q., Ye, H.Q.: Phys. Rev. B 66, 235111 (2002)
- [7]: Szczytko, J., Twardowski, A., Swiatek, K., Palczewska, M., Tanaka, M., Hayash, T., Ando, K.: Phys. Rev. B 60, 8304(1999).
- [8]: Sasaki, Y., Liu, X., Furdyna, J.K., Palczewska, M., Szczytko, J., Twardowski, A.: J. Appl. Phys. 91, 7484(2002).
- [9]: Sato, K., Katayama-Yoshida, H.: Jpn. J. Appl. Phys. 40, L485 (2001).

CONCLUSION

A l'aide des calculs de premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité basés sur la méthode des planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) introduite dans le code WIEN2K nous avons trouvé des résultats intéressants sur les propriétés électroniques et demi-métalliques ferromagnétiques du composé $\text{Ga}_x\text{V}_{1-x}\text{P}$.

Par l'utilisation de l'approximation $\text{Ga}_x\text{V}_{1-x}\text{P}$ nous avons calculer les paramètres de l'état fondamental tels que le paramètre de réseau, le module de compressibilité, la première dérivée de module de compressibilité des deux matériaux binaire GaP et ternaire $\text{Ga}_x\text{V}_{1-x}\text{P}$ confronté a d'autres travaux, nos résultats paraissent très significatifs par rapport aux récents calculs théoriques avec la même méthode GGA-WC.

Les résultats des propriétés électroniques nous ont permis de constater en détails le caractère demi-métallique ferromagnétique du composé $\text{Ga}_x\text{V}_{1-x}\text{P}$, Les structures électronique ont montré que les spins majoritaires sont métalliques a cause de l'existence d'une forte hybridation entre les états p de l'atome (P) et les états 3d de l'atome de vanadium (V) dominant le niveau de fermi, Tandis que les spins minoritaires sont semi-conducteurs, qui sont caractérisés par un gap demi-métallique, Quant aux propriétés magnétiques, le moment magnétique total est un nombre entier égal $2 \mu_B$ qui confirme le caractère demi-métallique des matériaux $\text{Ga}_x\text{V}_{1-x}\text{P}$ étudiés.

En fin nous avons prédit que le $\text{Ga}_x\text{V}_{1-x}\text{P}$ à la concentration 0.25 et 0.125 de vanadium dopé sont des matériaux demi-métalliques ferromagnétiques avec une polarisation en spin magnétique égale à 100%, et ils semblent d'être des candidats potentiels pour les applications de l'électronique de spin.

Résumé : Le travail présenté dans le cadre de ce mémoire concerne l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des nouveaux matériaux $Ga_{1-x}V_xP$ dans la concentration 0.25 et 0.125 de vanadium. Il est constitué essentiellement de trois parties distinctes:

La première partie : une description du matériau semi-conducteur III-V à base de vanadium, et le spintronique et leur DMS.

La deuxième partie : Présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, ainsi que le principe de la méthode « FP-LAPW » implémenté sur le code Wien2k.

La troisième partie : comporte toutes les interprétations des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la structure binaire et des composés ternaires de $Ga_{1-x}V_xP$ à la concentration 0.25 et 0.125 de vanadium, nous constatons que nos matériaux sont demi-métalliques ferromagnétiques et qu'ils induisent un moment magnétique total égales à $2U_B$.

Mots clés : DMS, DFT, spintronique, Gap, demi-métallique.

Abstract: In this work we use de density functional of theory to study the structural, electronic and magnetic properties of new materials $Ga_{1-x}V_xP$ at concentration 0.25, 0.125 of vanadium impurity, its formed essentially from three parts:

First part: A description of semiconductors materials of III-V class basis on vanadium and general notions of spintronic field and DMSs materials.

Second part: Presentation of density functional of theory and of the first principal method FP-LAPW as implemented in Wien2K code.

Third part: All interpretations and discussions of the structural, electronic and magnetic properties of the binary and the ternaries materials of $Ga_{1-x}V_xP$ at $X=0.25$ and 0.125 of vanadium impurity, We found that our material are half-metallic ferromagnetic and exhibit a magnetization of $2U_B$.

Keys words: DMS, DFT, spintronic, Gap, half-metallic.

ملخص : في هذا العمل نستخدم دي كثافة وظيفية من الناحية النظرية لدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية للمواد الجديدة $Ga_{1-x}V_xP$ عند تركيز 0.25، 0.125 من الفاناديوم، شكلت أساسا من ثلاثة أجزاء :

الجزء الأول: وصف لمواد أشباه الموصلات من أساس الفئة III-V على الفاناديوم و المفاهيم العامة من مجال ، الإلكترونيات الدورانية و أشباه الموصلات المغناطيسية المخفف.

الجزء الثاني: عرض الكثافة الوظيفية للنظرية وأول طريقة رئيسية FP-LAPW كما تم تنفيذها في شفرة Wien2K .

الجزء الثالث: جميع التفسيرات والمناقشات حول الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية للمواد الثنائية و الأحادية من $Ga_{1-x}V_xP$ في $X=0.25$ و 0.125 من الفاناديوم , وجدنا أن موادنا هي نصف معدنية مغناطيسية و معرض مغنطة $2U_B$

الكلمات المفتاحية : أشباه الموصلات المغناطيسية المخفف ، الإلكترونيات الدورانية، نظرية الوظيفية الكثافة ، الفجوة، نصف معدني