

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » De SAIDA

FACULTE DES SCIENCES



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : **Physique des Rayonnements**

Par

M^{elle}. NOUARI Warda

Sur le thème

Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de phosphure d'aluminium dopé en vanadium et chrome.

Soutenu le : 29/05/2018

Devant le jury composé de :

Mr. Zemouli Mustapha	Président	M.C.A	U.Saida	Président
Mr. Boutaleb Miloud	Rapporteur	M.C.B	U.Saida	Rapporteur
Mr. Meskine Mohamed	Examineur	M.C.A	U.Saida	Examineur
M ^{elle} . Saadaoui Fatiha	Examineur	M.C.B	U.Saida	Examineur

Année Universitaire 2017 – 2018

Remerciement

بسم الله الرحمن الرحيم

و الصلاة والسلام على سيدنا محمد

قال الله تعالى «يرفع الله الذين امنوا منكم و الذين اوتوا العلم درجات»

قال عليه الصلاة والسلام «ان الله وملائكته وأهل السماوات والأرض حتى النملة في جحرها وحتى الحوت في البحر يصلون على معلمي الناس الخير»


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

D'aborde, nous remercions Dieu le tout puissant. C'est grâce à lui que nous avons en le foie et la force pour accomplir ce travail.

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

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

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

Mille Merci 

Dédicace

Je dédie ce travail

Les plus chères personnes dans la vie :

*Aux deux bougies qui éclairées dans ma vie: **ma mère** et **mon père**, qui m'ont toujours entouré et motivé à sans cesse devenir meilleur. Dieu les protèges*

Mes frères et sœurs

Ma chère grande mère que son amour et ses prières que dieu protège

Mon défunt grand père qui a quitté ce monde durant l'année 2017

*A toute ma famille **NOUARI** et **BELMAHI***

A mes proches amis

A toutes les personnes chères à mon cœur et qui ont une place dans ma vie.

A tous les professeurs de l'université de Saïda et spécialement mon

*Encadreur Mr : **Boutaleb Miloud***

A toute ma promotion du master spectroscopie 2017-2018.

N.WARDA

LISTE DES FIGURES :

Chapitre I

Figure I.1 : La Structure cristalline de phosphore d'aluminium.....	12
Figure I.2 : Schéma de la structure wurtzite(A) et de la structure Zinc Blende (B)...	13
Figure I.3 : Structure de bande du composé AIP.....	17
Figure I.4 : La structure cristalline du vanadium.....	18
Figure I.5 : La structure des bandes d'énergie ; Gap direct et Gap indirect.....	20

Chapitre II

Figure II.1 : L'électronique de spin.....	27
Figure II .2: Effet GMR dans la vanne de spin	28
Figure II .3 : Concept d'applications des composants spintronique	30
Figure II.4 : Représentation schématique de ;(A) Semi conducteurs magnétique ;(B) Semi conducteurs diluée ; (C) Semi conducteurs non magnétique.....	31
Figure II.5 : Structures cristallines.....	32
Figure II.6: Disposition spatiale des cinq orbitales	34
Figure II.7: Influence du champ cristallin sur les niveaux d'énergie des orbitales d ;(A) Champ Octaédrique, (B) Champ Tétraédrique.....	35

Chapitre III

Figure III.1: Représentation de la cellule unitaire une région interstitielle et des régions sphérique : sphères α et β de rayons muffin-Tin.....	43
Figure III.2: Le code wien2k.....	51

Chapitre IV

Figure IV.1 : Préparation de la structure ternaire $Al_{0.75}TM_{0.25}P$ avec (TM=Cr, V)....	57
---	-----------

Liste des figures

Figure IV.2 : La distribution des électrons sur deux niveaux e_g et t_{2g} en utilisant le champ d'énergie tétraédrique.....	59
Figure IV.3 : Les structures des bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) d'AIP.....	61
Figure IV.4 : Structure de bande de l' $Al_{0.75}Cr_{0.25}P$ calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC.....	62
Figure IV.5 : Structure de bande de l' $Al_{0.75}V_{0.25}P$ calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC.....	62
Figure IV.6 : La densité électronique de l' $Al_{0.75}Cr_{0.25}P$ calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC.....	65
Figure IV.7 : La densité électronique de l' $Al_{0.75}V_{0.25}P$ calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC.....	66

LISTE DES TABLEAUX :

Chapitre I

Tableaux I.1 : Paramètres caractéristiques pour les principaux III-V.....**10**

Tableaux I.2 : Exemples de semi conducteurs.....**11**

Chapitre IV

Tableaux IV.1 : Calcul de la constante de réseau(a), module de compressibilité (B) et son dérivé de pression (B') de la structure binaire AIP et Ternaire $Al_{1-x}TM_xP$ aux concentrations ($x= 0,25$) de (TM= V ; Cr).....**58**

Tableaux IV.2 : Calcul du caractère half- métallique ferromagnétique du gap E_g et half- métallique du gap G_h des spins minoritaire, et e_g ; t_{2g} de champ cristallin tétraédrique de spin majoritaire pour $Al_{1-x}Cr_xP$; $Al_{1-x}V_xP$ aux concentrations ($X=0.25$).....**60**

Tableaux IV.3 : Calcul la bande de conduction (ΔE_c) et valence (ΔE_v); et les constantes d'échanges pour $Al_{1-x}V_xP$; $Al_{1-x}Cr_xP$ à la concentration ($x=0.25$).....**63**

Tableaux IV.4 : Moment magnétique totale et local (en magnéton de Bohr u_B) pour $Al_{0.75}Cr_{0.25}P$ et $Al_{0.75}V_{0.25}P$**67**

LISTE DES ABREVIATION

DMS	Dilutes magnetic semi conductor	Semi conducteurs magnétiques diluées
CFC	Cubic Face-centered	Cubique à faces centré
GMR	Giant Magnetic résistance	Magnétorésistance Géant
TMR	Tunnel magnetic résistance	Magnétorésistance Tunnel
DFT	Density functional theory	Théorie de la fonctionnelle de la densité
FP-LAPW	Full potential- local approximation plane wave	Ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total
LAPW	Linéaire Augmented plane wave	Ondes planes augmentées linéarités
APW	Augmented plane wave	Ondes planes augmentées
GGA	Generalized Gradient Approximation	Approximation du Gradient Généralisé
MT	Muffin-Tin	Muffin-Tin
TC	Curie Temperature	Température curie

TABLE DES MATIÈRES

Remerciement	
Dédicaces	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	01
Bibliographie.....	05
<i>CHAPITRE I : présentation des matériaux étudiés</i>	
I.1 Introduction.....	07
I.2 Définitions des semi-conducteurs III –V.....	07
I.3 Les type composés des semi-conducteurs III–V... ..	08
I.3.1 Les composés binaires.....	09
I.3.2 Les composés ternaires et quaternaires	10
I.4 Définition de phosphure d'aluminium.....	11
I.5 Propriétés physique des semi-conducteurs III –V.....	12
I.5.1 Propriétés structurales : la structure Zinc blende et Wurtzite.....	13
I.5.2 Propriétés électronique	15
I.6 Le Vanadium	17
I.7 Le Chrome.....	18
I.8 Structure des bandes d'énergies du semi-conducteurs III-V.....	19
I.9 Gap direct – Gap indirect.....	19
I.10 Conclusion.....	20
Bibliographie.....	21

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

II.1 Introduction.....	25
II.2 Historique	26
II .3La spintronique	26
II.3.1La magnétorésistance géante (GMR)	27
II .3.2 La magnétorésistance Tunnel(TMR)	28
II.4 Les avantages et inconvénients de la spintonique	29
II.5 Les semi-conducteurs magnétique dilués (DMS).....	31
II.5.1 Les DMS à basé des semi-conducteurs III-V.....	32
II.5.2 Les avantages des DMS à base de semi-conducteurs III-V.....	33
II.6 Champ cristallin.....	33
II.7 Conclusion	35
Bibliographie	36

CHAPITRE III : Méthode de calcul

III.1Introduction	40
III.2.La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	40
III.3 La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW).....	41
III.3.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	42
III.3.1.1 Historique dela méthode des ondes planes augmentées(APW).....	42
III.3.1.2 Principe de la méthode des ondes planes augmentées(APW).....	43
III.3.2 La méthode des ondes planes augmentées linéairisées (LAPW)...	46
III.3.2.1 Les avanages de la méthode LAPW pa rapport à la méthode APW.....	47
III.3.3. Le principe de la méthode FP-LAPW.....	48
III.4 Role des énergie des linéarisation (E_f).....	49
III.5 Le code Wien2K.....	50
III.6 L'approximation du gradient généralisé(GGA).....	51
III.7 Conclusion	52
Bibliographie.....	53

CHAPITRE IV : Résultats de calcul et interprétations

IV.1 Introduction	56
IV.2 Propriétés structurales.....	56
IV.2.1 Description des structures	57
IV.2.2 Paramètres d'équilibre.....	57
IV.3 Propriétés électroniques.....	59
IV.3.1 Structure de bandes.....	59
IV.3.2 Densité d'états électroniques (DOS).....	63
IV.4 Magnétique du composé $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{P}$ et $\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$	66
IV.5 Conclusion	68
Bibliographie.....	69
Conclusion générale	71
Résumé	

*INTRODUCTION
GENERALE*

La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines très actifs de la recherche et technologie modernes. De ce fait leur rôle dans les futures industries ne cessera de prendre de plus en plus d'importance [1]. Puisque dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale 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 composés III-V sont des bons exemples de substance qui sont partiellement ionique et partiellement covalentes [2]. Parmi ces semi conducteurs ; le phosphore d'aluminium, de galium, d'indium et de bore, qui acquièrent une particulière aussi bien que ses alliages.

Le phosphore d'aluminium (AlP) constitue une source d'hydrogène phosphoré, il est utilisé dans la fabrication maritime. Il est également employé dans l'industrie agroalimentaire et comme fongicide. Il est hydrolysant (il réagit avec l'eau), c'est pourquoi il doit être maintenu au sec, car mélangé à l'eau on a un acide, il donne un hydroxyde de phosphine PH_3 , un gaz très dangereux, toxique et inflammable.

Les semi conducteurs III-V à base de phosphore font l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches ces dernières années, que ce soit à des fins technologiques, pour leurs éventuelles applications dans les domaines l'optoélectronique (les lasers, les lecteurs DVD, les télécommandes, les téléphones portables et autres dispositifs) et des télécommunications notamment, ou bien sur plan purement fondamental. Dans le présent travail, nous étudions les propriétés structurales électroniques et magnétiques des matériaux binaires à base AlP appartenant au groupe III-V des semi conducteurs ; ces composés peuvent se cristalliser dans la phase structurale cubique du type zinc blende avec le nombre de coordination (nombre de plus proches voisins) égal à 4.

Les semi conducteurs dilués sont composés d'un réseau hôte semi conducteurs généralement de classes II-VI (ZnO , CdTe ...) ou III-V (GaAs , InAs

,AIP...) dans lequel est réalisé un dopage avec des ions portant un moment magnétique tel que les métaux de transition (Mn, Co, Cr ...)[3]. Récemment, des études approfondies ont été étudiées pour contrôler les propriétés de(DMS) comme AIP dopé en Vanadium $\{Al_{1-x} V_x P\}$;et en Chrome $\{Al_{1-x} Cr_x P\}$. Nous estimons bien sûr que nos produits seront de bons candidats pour les applications spintroniques.

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. [4]

Les études ab-initio menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, et ont donné des résultats fiables en les comparants avec les mesures expérimentales. Nous avons utilisé dans nos travail le code wien2k, basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)[5] du quel l'énergie d'échange et corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé (GGA-WC) de Z. Wu, R.E.Cohen[6].

Le travail que nous présentons dans ce manuscrit est organisé en quatre chapitres après une introduction générale et suivie par une conclusion générale :

- Le **premier chapitre** ; est consacré à la présentation des généralités sur nos matériaux semi conducteurs à base d'AIP, et les alliages, et leurs propriétés.
- Le **deuxième chapitre** ; nous présenterons un historique de la découverte de magnétorésistance géante et de la spintronique, et les avantages des DMS à base semi conducteurs.
- Le **troisième chapitre** concerne la description de la méthode de calcul ab-initio qui représente le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que la méthode de FP-LAPW de première principe avec fonction d'approximation de GGA. Implémentée dans le code Wien2k.
- Le **quatrième chapitre** représente la partie résultats et interprétations de ce travail. Nous exposerons nos résultats correspondant aux propriétés structurales des composés binaire phosphure d'aluminium ; composé ternaire phosphure de vanadium-aluminium; phosphure de chrome-aluminium et les propriétés électroniques (densité

Introduction générale

d'états et structure de bande), et les propriétés magnétique du $Al_{1-x}V_xP$; et du $Al_{1-x}Cr_xP$ a la concentration $X= 0.25$.

Enfin nous terminerons par une conclusion générale dans laquelle nous allons montrer quelques perspectives liées à nos résultats et les matériaux étudiés.

Bibliographie

[1]:C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, Hatree-Fock ab-initio treatment of crystalline systems, Springer Verlag, (1986).

[2]:N.W.Ashcroft, N.D. Mermin, Physique du solide, EDP Sciences, France, (2002).

[3] : François Virost étude théorique de matériaux pour la spintronique, thèse doctorat, Aix Marseille université (2012).

[4] : BRAHIMI Nassima, construction et exploitation d'une base de données sur les semi conducteurs, mémoire magister universite ABOU-BAKR BELKAID, Tlemcen (2011).

[5] : Shiwu Gao, Computer Physics Communications 153, 190 (2003).

[6] : Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73, 235116 (2006).

*Chapitre I : Présentation des
matériaux étudiés*

I.1.Introduction

La nécessité de contrôler des courants de forte et de faible intensité fait des **semi-conducteurs des** matériaux incontournables dans l'électronique d'aujourd'hui. Les semi-conducteurs ont une importance considérable dans les nouvelles technologies.

Ils forment la base de la plupart des dispositifs électroniques et optoélectroniques modernes pour le traitement de l'information et de la communication. Leur importance est née avec la découverte en 1948, du transistor [1]. Les propriétés physiques (électroniques, structurales,...) des systèmes complexes ont attiré l'intérêt considérable pour la physique fondamentale et appliquée ; alors qu'une grande quantité de travail a été concentrée sur la compréhension théorique d'une variété de semi-conducteurs composés et de leurs propriétés relatives.

Les semi-conducteurs III-V sont des composés formés par les éléments des groupes III et V du tableau périodique, dont les propriétés sont généralement similaires à celles des semi-conducteurs du groupe II-VI et IV. En raison du transfert de charge électronique de l'atome du groupe III à celui du groupe V, les liaisons deviennent de plus en plus ioniques lorsque l'on passe des semi-conducteurs du groupe IV aux semi conducteurs du groupe II-VI. [2]

Ce chapitre a pour but d'introduire une définition pour les semi-conducteurs III-V, les différents types des semi-conducteurs III-V. Enfin une description de structure cristallin sur des semi-conducteurs III-V.

I.2.Définition des semi-conducteurs III-V

Les semi-conducteurs III-V sont des composés formés à partir d'élément de la 3^{ème} colonne de la classification périodique des éléments, et obligatoirement de l'élément de la 5^{ème} colonne.

Les semi-conducteurs à base d'Aluminium se sont de semi-conducteurs III-V formés à partir de l'Aluminium et d'un élément de la Vème colonne de la classification périodique de Mendeleïev, par exemple, AlN ; AlP ; AlAs ; AlSb.

-Al : possède un nombre d'électron de valence de 3 électrons.



-P : possède un nombre d'électron de valence de 5 électrons.



Alors lorsque l'atome de l'aluminium s'engage dans une liaison avec le l'atome de phosphore qui soit une liaison ionique ou l'atome d'aluminium participe dans la sphère de coordination comme étant cation Al^{+3} et le phosphore comme anion P^{-3} . Ceci est expliqué par le fait que l'aluminium est un élément électropositif possédant un pouvoir de céder les électrons (électronégativité est de 1.61 sur l'échelé de Pauling) et que le phosphore est un atome électronégatif de pouvoir attracteur considérable (électronégativité est de 2.19 sur l'échelé de Pauling). [3]

La liaison entre l'aluminium et le phosphore se traduit par le transfert de trois électrons de l'aluminium vers le phosphore pour avoir la structure des gaz parfaits. Cette liaison provoque une hybridation de type SP^3 qui a la géométrie tétraédrique.

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique intermédiaire entre celle des conducteurs ($\sim 10^6 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $\sim 10^{-14} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). [4]

Ce matériau semi-conducteur possède une bande interdite suffisamment petite pour que des électrons de la bande de valence puissent facilement rejoindre la bande de conduction. Si un potentiel électrique est appliqué à ses bornes, un faible courant électrique apparaît, provoqué à la fois par le déplacement des électrons et par celui des « trous » qu'ils laissent dans la bande de valence.

I.3 Les différents types des composés des S/C III-V

Les semi-conducteurs III-V sont classés en trois types de composés ; les composés binaires, ternaires et les composés Quaternaires.

I.3.1. Les composés binaires

Dans ce type, les semi-conducteurs sont constitués de deux atomes différents.

Les semi-conducteurs binaires les plus courants sont les semi-conducteurs composés d'éléments des colonnes III-V du tableau périodique, comme le composé AlN qui ayant le gap énergétique direct le plus élevé parmi les composés semi-conducteurs III-V, est sans doute le plus "exotique" et le moins étudié. [5] Cependant, ces dernières années, une attention particulière à son incorporation dans les hétérostructures à base d'AlAs/AIP et de GaP/AIP lui est consacrée.

Parmi tous les composés binaires possibles, tous n'ont pas le même intérêt potentiel. L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bandes, montre que les éléments les plus légers donnent des composés à large bande interdite, dont les propriétés se rapprochent de celles des isolants, et à structure de bande indirecte. Ces composés ont des paramètres de maille les moins élevés dans cette classe vu la forte force d'interaction électrostatique entre ces atomes qui traduits par une faible liaison internucléaire (entre les deux noyaux) et par conséquent un paramètre de maille le moins élevé. Cette classe des composés inclue les semi-conducteurs à base de bore, de l'aluminium, de galium et d'indium et d'autre côté de a base d'azote, de phosphore, d'arsenic et de l'antimoine dont le phosphure d'Aluminium AIP entre dans cette catégorie ; ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide, qui demande des semi-conducteurs à forte mobilité de porteurs, ou pour l'optoélectronique où une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions opaques soient efficaces. A l'autre extrémité, les éléments lourds comme le thallium ou le bismuth donnent des composés à caractère métallique. On considérera donc essentiellement les composés à base d'indium (InP, InAs, InSb), ou gallium (GaAs, GaSb), dont les propriétés sont les plus intéressantes.

Le tableau (1) donne des exemples des matériaux ou des classifications semi-conducteurs selon leurs paramètres de maille (a) et leurs gap énergétique ; en fonction des éléments dans le tableau de Mendeleïev. [6, 7,8]

Composé III-V	Nomenclature	Gap en (eV)	Paramètre-a (Å)
AlN	Nitride d'aluminium	6.28	4.380
AlP	Phosphure d'aluminium	2.45	5.463
AlAs	Arséniure d'aluminium	2.16	5.661
AlSb	Antimoniure d'aluminium	1.58	6.135
GaN	Nitride de gallium	3.36	4.520
GaP	Phosphure de gallium	2.26	5.449
GaAs	Arséniure de gallium	1.42	5.653
GaSb	Antimoniure de gallium	0.72	6.095
InN	Nitride d'indium	1.2	3.548
InP	Phosphure d'indium	1.35	5.868
InAs	Arséniure d'indium	0.36	6.058
InSb	Antimoniure d'indium	0.17	6.479

Tableau I-1 : Paramètres caractéristiques pour les principaux composés III-V [9, 10, 11,12]

I.3.2 .Les Composés Ternaires et Quaternaires

L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par un autre élément de la même colonne. On sait par exemple obtenir des alliages ternaires du type $Al_{(1-x)}V_xP$ ou quaternaires comme $Al_xGa_{(1-x)}As_yP_{(1-y)}$. [13]

-Le tableau (2) montre une représentation simplifiée du tableau périodique de Mendeleïev permettant de connaître les composés et alliages possible.

colonne III-V	Semi-conducteurs
Binaire	GaAs ; GaP ; GaSb ; InAs ; InSb
Ternaire	$Al_xGa_{1-x}As$; $GaAs_yP_{1-y}$
Quatenaire	$Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$

Tableau I-2 : Exemples de semi-conducteurs [14]

Dans ce manuscrit nous avons utilisées les alliages binaires : phosphore d'aluminium (AlP), et les alliages ternaires : phosphore de Vanadium-aluminium (Al V P), et Phosphure de Chrome- aluminium (Al Cr P). Dites aussi les phosphures d'aluminium dopés par vanadium ou chrome.

I.4. Définition de phosphure d'aluminium

Le phosphure d'aluminium est un composé inorganique de formule AlP, c'est un semi-conducteur binaire de type III-V constitué d'aluminium et de phosphore, il peut être utilisé comme rodenticide comme phosphure de Zinc ou phosphure de calcium. Il est également utilisé dans la fabrication des semi- conducteurs, les semi-conducteurs III-V sont rapidement à apparus comme les matériaux de choix pour des applications spécialisées.

Le phosphure d'aluminium possède une structure en système réticulaire cubique [15], il est stable thermodynamiquement jusqu'à 1000°C. [16,17]

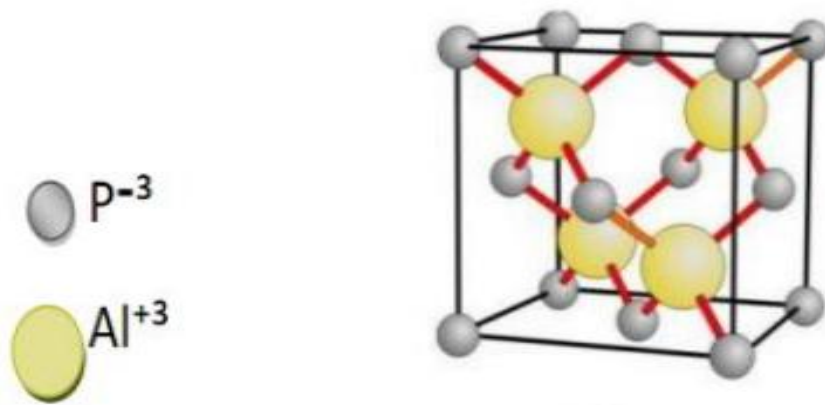


Figure I.1 : la structure cristalline de phosphure d'aluminium

I .5. Propriétés physique des semi conducteurs III –V

Dans ce paragraphe, nous rappelons les propriétés principales des semi-conducteurs III-V et plus particulièrement celles d'AIP ; nous décrivons leur structure cristalline, et leur structure de bandes.

I .5.1. Propriétés structurale

Les semi-conducteurs composés III -V sont formés à partir du groupe III (B, Al, Ga, In) et du groupe V (N, P, As, Sb) de la classification Périodique des éléments. Globalement dans le motif cristallin d'un composé III-V chaque atome possède quatre électrons de valence comme dans le cristal d'un semi-conducteur du groupe IV (C, Si, Ge, Sn, Pb). De nombreux semi-conducteurs cristallisent selon une structure de type diamant ou zinc-blende présentant un arrangement tétraédrique des atomes. Chaque atome est relié à ses quatre plus proches voisins, situés au sommet d'un tétraèdre régulier centré sur lui-même, par une liaison cristalline comportant en moyenne deux électrons de valence de spins opposés. Les réseaux de type diamant ou zinc-blende sont constitués de deux réseaux cubiques à faces centrées (cfc) décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube.

Les éléments de la colonne IV, corps simples, cristallisent selon la structure diamant, et les éléments III-V, qui nous intéressent, cristallisent dans une structure zinc-blende (phosphures, arséniures, antimoniures d'aluminium de gallium et d'indium). Dans le réseau de la zinc-blende, les nœuds d'un des réseaux cubiques à faces centrées sont occupés par des atomes de la colonne III tandis que ceux de l'autre

réseau sont occupés par des atomes de la colonne V. Autour de chaque atome d'une espèce sont disposés, aux Sommets d'un tétraèdre régulier, quatre atomes de l'autre espèce [18]. La maille élémentaire, à partir de laquelle on peut reconstituer le cristal entier par un ensemble de translations, est formée par un atome de chaque type [19].

➤ **Structure cristalline :**

La structure cristalline est complètement décrite par les paramètres de son réseau de Bravais, son groupe d'espace et la position des atomes dans la maille. Ces atomes se répètent dans l'espace sous l'action des opérations de symétrie du groupe d'espace et forment ainsi la structure cristalline. Cette structure est un concept fondamental pour de nombreux domaines de la science et de la technologie [20]. Comme la plus part des semi conducteurs III-V qui présentent principalement sous deux phases cristallines : la structure wurtzite (hexagonale) et la structure zinc blende (Cubique). Ces composés, représentés sur la **figure I.2**.

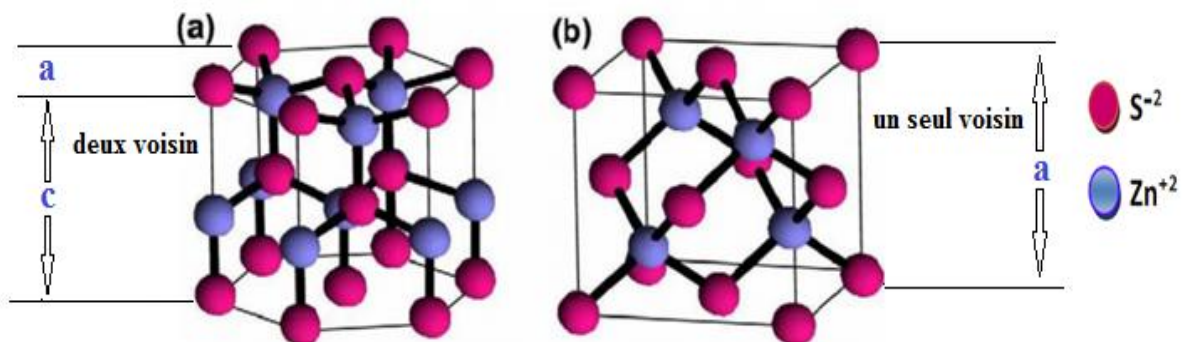


Figure I.2 : schémas de la structure Wurtzite(a) et de la structure Zinc blend(b).

a/Structure Wurtzite

C'est la structure cristalline de nombreux composés binaires et quelques de ces composés semi-conducteurs II-VI tels que le ZnS se cristallisent Wurtzite (Figure I.2). La structure Wurtzite est hexagonale.

a.1. 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.

a.2. Coordonnées réduites :

Origine sur l'anion:

$$S^{-1}: (0\ 0\ 0) \quad (2/3\ 1/3\ 1/2) \quad Zn^{+2}: (0\ 0\ 3/8) \quad (2/3\ 1/3\ 7/8)$$

Origine sur cation:

$$S^{-1}: (0\ 0\ 5/8) \quad (2/3\ 1/3\ 1/8) \quad Zn^{+2}: (0\ 0\ 0) \quad (2/3\ 1/3\ 1/2)$$

a.3 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: $Z=2$.

a.4 Positions :

-un premier voisin : $V1= 1/3 a + 2/3 b$

-un deuxième voisin : $V2= a$

-un troisième voisin : $V3= (1+1/3).a + 2/3b$

Les coordonnées respectives sont donc :

$$(1/3\ 2/3\ 0) \quad (1\ 0\ 0) \quad (4/3\ 2/3\ 0). \quad [21]$$

b/structure Zinc blende :

Les composés III-V massifs cristallisent généralement dans une structure zinc blende .

Ce réseau est constitué de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc). [22]

b.1. Stœchiométrie de la maille

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. $1= 4$ 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 : $8.1/8 + 6.1/2 = 4$ atomes de soufre. On retombe bien sur une stœchiométrie 1-1.

b.2. 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.

b.3. 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 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).

b.4. Positions

-un premier voisin : $V1=1/4 a + 1/4 b + 1/4 c$

-un deuxième voisin : $V2=1/2 a + 1/2 b$

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

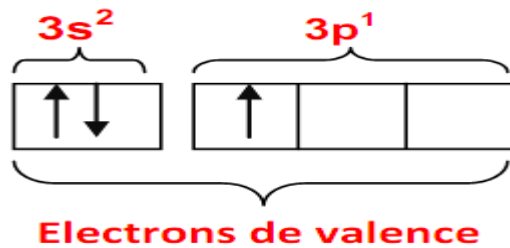
I.5.2 Propriétés électronique

a. Structure électronique de l'Aluminium (Al) :

L'atome de l'aluminium (Al) possède 13 électrons, la configuration électronique de l'aluminium est donnée par la forme condensée suivante :

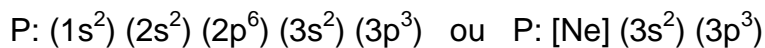
Al: (1s²) (2s²) (2p⁶) (3s²) (3p¹) ou Al: [Ne] (3s²) (3p¹)

La distribution des électrons sur les orbitales atomiques obéit au principe d'exclusion de Pauli et à la règle de Hund.

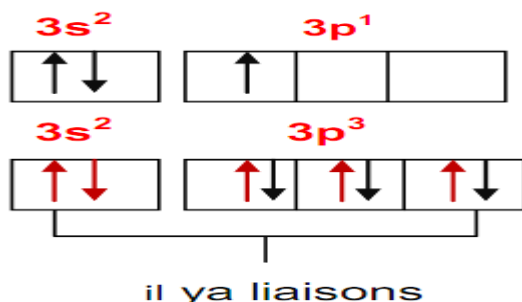
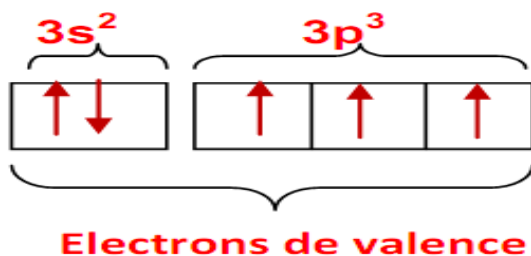


b. Structure électronique du phosphore (P) :

Dans l'atome du phosphore (P) il y a 15 électrons, la configuration électronique du phosphore est donnée par la forme condensée suivante :



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



-La famille de semi-conducteurs est très vaste puisqu'elle va des éléments III-V (AlAs, GaAs, AlSb, AlN, AlP). Les atomes III-V ne possèdent que III électrons de valence sur leurs dernières orbitales s et p (ex : Al de structure électronique [Ne] : $3s^2 3p^1$) contre V sur les orbitales s et p (ex : P de structure électronique

[Ne]:3s³ 3p²) la liaison III-V résulte donc de L'hybridation **sp³** des orbitale atomique (liaison covalente). Par exemple l'Aluminium (Al) avec les orbitales des atomes de phosphore ; donc est forment des liaisons covalentes tétraédriques de type **sp³** : 4 orbitales liantes et 4 orbitales anti-liantes, les quatre orbitales liants donnent lieu à bandes 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 de la bande de conduction, **La figure I.3** représenté la décompose en bandes de valence et bandes de conduction .Ce sont la bande de valence est la plus basse ; la bande de conduction est plus haute et les deux séparée par une bande interdite on dit aussi le gap [23]. Pour les semi-conducteurs à gap direct [24] le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point Γ .

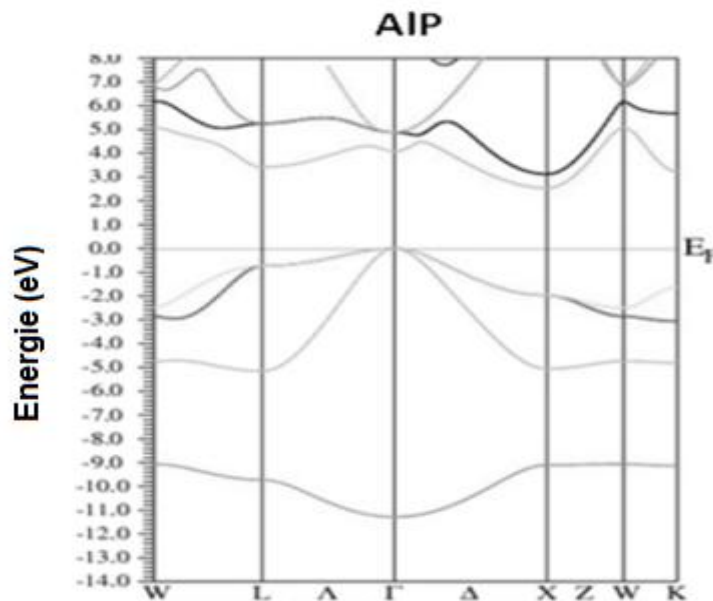


Figure I.3: Structure de bandes du composé AIP. [25]

I.6- Vanadium

Le vanadium fut découvert en 1801 à Mexico par A.M Del Rio contesté, Puis redécouvert en 1831 par N.G Selfström à Falun, en suède [26], étymologie du nom:Vient de vanadis, déesse de la beauté dans la mythologie scandinave. Le vanadium, classé parmi les 2^{ème} éléments les plus répandus dans toute la lithosphère, est situé à des niveaux de Concentrations peu élevés : 0.07% en

moyenne, pouvant aller jusqu'à 2%. Le vanadium se rencontre dans la nature sous forme de composés chimiques présents dans plus de 65 espèces de minerais, l'en trouvé également dans les gisements de pétrole. Le vanadium est l'élément chimique de symbole V, de numéro atomique 23 et de configuration électronique [Ar] 3d³ 4S² situé à la 5^{ème} colonne du tableau de Mendeleïev. Le vanadium est un élément mono isotopique, mais pas un élément mono -nucléidique. Sa masse atomique standard est de 50,9415 a.u, très proche de la masse isotopique de 51V.

Le vanadium dans la nature est formé de 2 isotopes : l'isotope 50V à 0,24 %, très faiblement radioactif dû à sa demi-vie extrêmement longue de 1,5×10¹⁷ Ans ; et l'isotope 51V à 99,76 %, stable. [27]

Dans le cristal les atomique de vanadium occupent les nouds d'un réseau Cubique à faces centrées, sous sa structure cristalline l'oxyde de vanadium est un semi-conducteur. [26]

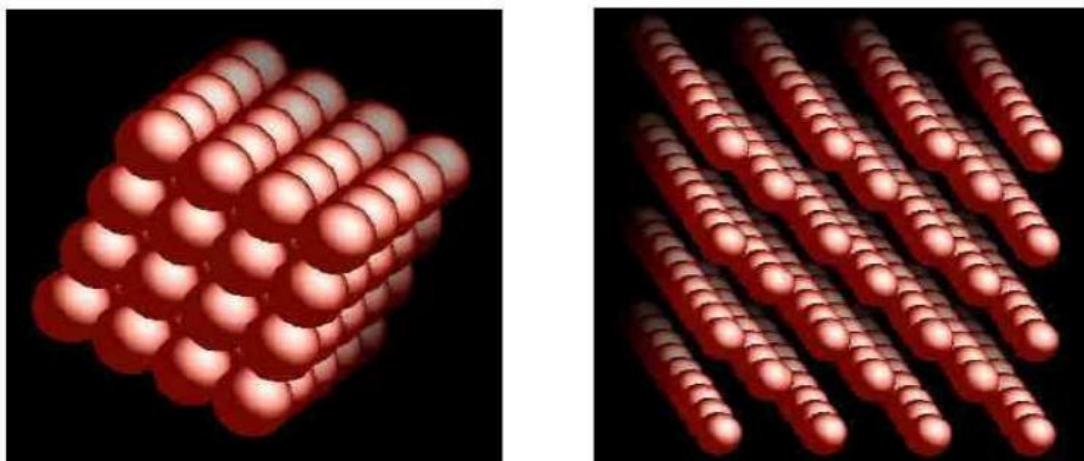


Figure I-4 : la structure cristalline du Vanadium. [26]

I.7 -Le Chrome

Le chrome a été découvert par Louis-Nicolas Vauquelin(FR) en 1797, Etymologie du nom : Vien de grec chroma signifiant couleur (les dérivés du Chrome ont des couleurs varies) [28].

Le chrome est l'élément chimique de symbole Cr de numéro atomique 24 et de configuration électronique [Ar] 3d⁴4S² situé à la 6^{ème} colonne du tableau de Mendeleïev [29].

Le chrome possède 26 isotopes connus de nombre de masse variant entre 42 et 67 et deux isomères nucléaires. Quatre de ces isotopes sont stables et représentent la totalité du chrome présent dans la nature, ^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr , et ^{54}Cr , ^{52}Cr étant le plus abondant (83.789% d'abondance naturelle). La masse atomique standard du moins $1,3 \cdot 10^{18}$ année.

I.8 Structure des bandes d'énergie du semi conducteurs III-V

La structure de bande est les relations entre l'énergie de la particule et son Vecteur d'onde k , on représente donc dans l'espace réciproque, et pour simplifier dans le direction de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin, Elles se décomposent en bandes de plus basse, et les deux séparées par une bande interdite de largeur E_g ou le gap [1].

I.9 Gap direct et indirect

La bande interdite (le gap) est une caractéristique essentielle de chaque matériau, elles représentent les valeurs d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence dans une structure de bande, les structures représentées dans la **figure I.5** font apparaitre deux cas fondamentaux de semi-conducteur.

Les semi-conducteurs sont divisés en deux familles: les matériaux à « gap direct » ou « gap indirect ».si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont alignés sur la même vecteurs d'onde K ; alors la bande interdite est dite direct ou gap direct ; c'est le cas de nombreux matériaux III-V .Au contraire, s'ils possèdent des vecteurs d'onde différents alors la bande interdite et interdite ou gap indirect.

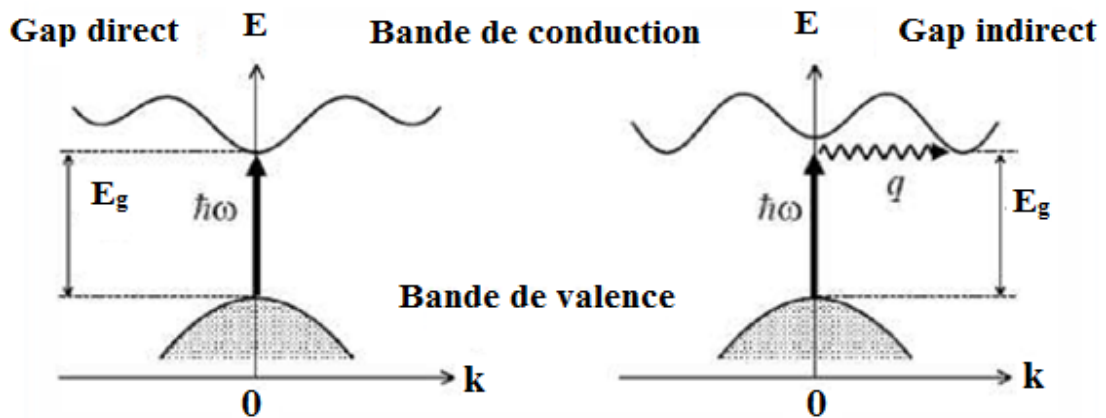


Figure I.5 : La structure des bandes d'énergie: gap direct et gap indirect [30].

I.10 Conclusion

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

- La plupart des matériaux III-V cristallisent dans la structure sphalérite dite Zinc Blende.
- Les semi-conducteurs III-V se présentent principalement sous deux phases cristallines : la structure Wurtzite (Hexagonale) et la structure Zinc Blende (Cubique).
- Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde.

Bibliographie

- [1] :C. Ngo et H. Ngo, Les semi-conducteurs, Dunod, Paris, 2003
- [2] : BOUBENDIRA KHALED, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des alliages ternaires $Al_{1-x}B_xP$, $Al_{1-x}B_xAs$, $Al_{1-x}B_xSb$. Université Badji Mokhtar (2015).
- [3] :[www.atomer.fr /1/1b_electronégativité-elements.html](http://www.atomer.fr/1/1b_electronégativité-elements.html).
- [4] : BAGHDADLI Nawel- évolution du paramètre exciton de Bohr en fonction des propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs III-V. thèse doctorat. (2013).
- [5] :P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 864, (1964) 136.
- [6] : Gerald Bastard, Wave mechanics applied to semi-conducteur hétérostructures, Les éditions de physique, Paris, (1988).
- [7]: Peter Y.YU, Manuel Cardona. Fundamentals of semi-conductors Physics and materials properties. Springer (2001).
- [8] :C. Kittel .Introduction a la physique de l'état solide, Dunode (1972).
- [9] :J.S. Blakemore.Semi-conducting and other major properties of gallium arsenide J.Appl.phys.53 (10) .October (1982).
- [10] :Francis Levy. Traité des matériaux (18).Physique et technologie des semi-conducteurs. Presses polytechniques et universitaires Romandes(1995).
- [11]: Adachi S. Properties of Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors.Department of Electronic Engineering. Gumma University, Japon, (2005).
- [12] : Claus Klingshirn .semiconductor optics.seconde edition.springer.
- [13] :Bounab Sabrina. Etude des états électroniques et positronique de l'alliage $AlInN$ dans la phase Zinc-Blinde (2002).
- [14] : C .physique des semi-conducteurs –A. Chovet et P. Masson, (2004/2005)
- [15] : (en) Van Zeghbroeck et B. J., « *Bravais Lattices; Zinblend Lattice* » [archive], Université of Colorado, 1997

[16] : (en) White, W. E., Bushey, A. H., Holtzclaw, H. F. et Hengeveld, F. W., « *Aluminum Phosphide* », *Inorganic Syntheses*, vol. 4, 1953, p. 23

25 (ISBN 9780470132357, DOI 10.1002/9780470132357.ch7).

[17] : (en) White, W. E. et Bushey, A. H., « *Aluminum Phosphide – Preparation and Composition* », *Journal of the American Chemical*

Society, vol. 66, n° 10, 1944, p. 1666 (DOI 10.1021/ja01238a018).

[18] :Hélène MOULIN , étude et caractérisation de matériaux semi- conducteurs iu-v en vue de leurs applications a la détection de rayonnements ionisants, (1989).

[19] : Baaziz Hakim. Étude des propriétés électronique et structurales des alliages semi-conducteurs ternaires GaInPSbAs.Thèse d'état en sciences des matériaux. Université de Batna (2006).

[20] : BOUCENNA Sara. Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques de la famille des chalcogénures de calcium CaX (X= S,Se et Te).thèse MAGISTER ,Université Ferhat Abbas SETIF,(2010).

[21] :C.Kittel. Introduction à la physique de l'état solide, Dunod (1972)

[22]:Jessica Bolinsson, Philippe Caroff, Bernhard Mandl, Kimberly A Dick, « Wurtzite–zinblend superlattices in InAs nanowires using a supply interruption method », *Nanotechnology*, vol. 22, n° 26, 2011 .

[23] :Nawel-Baghdadli.étude des propriétés optoélectronique des semi-conducteurs III-V a base de galium, thèse magister, Tlemcen.2009.

[24]: S. Datta and B. Das, *Appl. Phys. Lett.* 56, 665 (1990).

[25] :Boubendira Khaled ; Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des alliages ternaires Al_{1-x}B_xP, Al_{1-x}B_xAs, Al_{1-x}B_xSb ,thèse Doctorat ,Annaba,2015.

[26] : Mohamed Amine BELKHIR, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de vanadium déposées sur microbalance a cristal de quartz (qcm): application pour capteur de gaz toxique, diplôme d'ingénieur, Annaba, 2016.

[27]: (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).

[28]: <https://www.periodni.com/fr/cr.html>.

[29]: Courte présentation du Cr ou chromium par le National Laboratory de Los Alamos [archive].

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

*Chapitre II : Spintronique
et semi conducteurs
magnétiques dilués (DMS)*

II.1.Introduction

Dans les composantes électriques standards à base de semi conducteurs, L'électronique repose sur la manipulation de porteurs de charge électriques Dans assemblages de matériaux semi conducteurs sur les quels on applique Des champs électriques. [1]

L'électronique est une approche basée sur le contrôle des charges Électriques, et qui vise à exploiter l'information. Ces électrons, particules Élémentaires à charge négatives découvertes par Joseph John Thomson en 1897, animé d'un mouvement de rotation sur eux-mêmes, permettant d'exploité une propriété supplémentaire appelé moment de spin. En effet, la diversité de ces propriétés permettant d'interagir le champ électrique, le Champ magnétique, le courant et la polarisation, par exemple en contrôlant le courant non plus avec un champ électrique, mais aussi avec un champ magnétique. L'acquisition de cette nouvelle propriété confirme la stratégie de la naissance d'un nouvel axe de recherche : L'électronique de spin.

Aujourd'hui, la recherche se concentre sur l'élaboration des dispositifs fondés sur la Connaissance de nouveaux matériaux permettant de répondre à l'intégration de la spintronique aux technologies des semi-conducteurs.et la réalisation de tels dispositifs rencontre de sérieux problème à cause de la grande différence de conductivité lors de l'injection de spin polarisé dans Un semi-conducteur à partir d'un métal. Il faut élaborer des solutions basées sur de nouveaux matériaux comme les semi-conducteurs magnétiques dilués dans lesquels une partie du semi-conducteur est remplacée par des ions magnétiques, ce qui pourraient être une solution pour résoudre ce problème [2]. Et donc dans ce chapitre a pour but d'introduire une définition pour la Spintronique et permet l'importance des DMS dans la réalisation de composants de l'électronique de spin, et donne les notions fondamentales des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) de type III-V qui sont l'objet de l'étude, Enfin une description de l'effet du champ cristallin sur les propriétés magnétiques des ions de transition.

II.2.Historique : [3]

Dans cette partie est consacré à la présentation de quelques historiques qui reviennent sur la découverte de la spintronique et l'effet magnétorésistance :

-**1988** : la découverte de l'effet magnétorésistance géante(GME) par Albert Fert en France et Pete Grunberg en Allemagne.

-**1989** : les scientifiques d'IBM on fait une succession de découvertes principales au sujet de " l'effet magnétorésistance géant " dans les structures en couches minces.

-**1997** : première tête de GMR (magnétorésistance géante) "Harddisk" présentée par IBM.

-**2000** : l'université de Buffalo obtient 10 millions dollars aux matériaux ferromagnétiques spécifiques pour l'utiliser dans la spintronique.

-**2002** : un nouveaux dispositif permet à la polarisation (ou au spin) d'un électron de déterminer la commutation du dispositif.

-**2002** : le plastique est utilisé pour la spintronique et les mémoires magnétiques d'ordinateur.

II .3.La spintronique

❖ Le spin :

Le spin est une caractéristique quantique des particules intimement liée à leurs propriétés de rotation, il joue rôle essentiel dans les propriétés de la matière [4].Le spin est le moment cinétique intrinsèque des particules quantique [5].ces moment à ceci d'étonnant qu'il est responsable du moment magnétique de porte une particule possédant un spin [6].

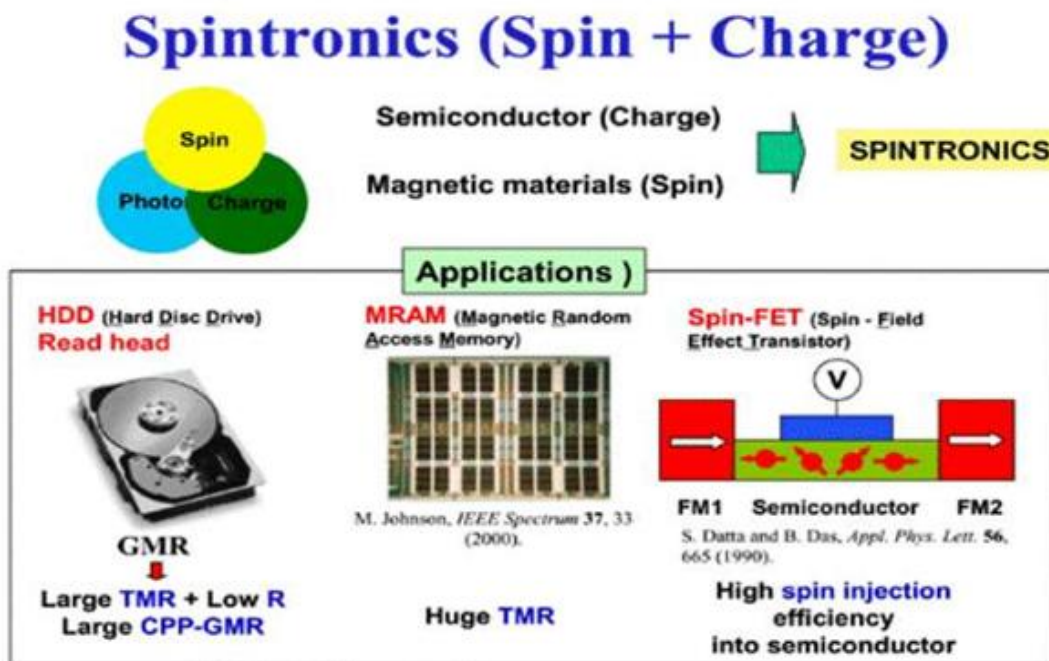
❖ La spintronique

La spintronique \longrightarrow l'électronique de spin

La spintronique peut se décrire comme une électronique qui exploite non seulement la charge, mais aussi le spin des électrons. Son développement a suivi la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 [7,8]. Le concept

général de la spintronique est déplacer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott [9] en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [10,11]. La découverte de la GMR a conduit aux premières utilisations pratiques de cette influence. De nombreux autres phénomènes exploitant aussi le spin des électrons se sont ensuite révélés et, aujourd'hui, la spintronique se développe dans de très nombreuses directions.

La spintronique possède des applications importantes, les plus répandues étant la lecture des disques durs par la GMR, la magnétorésistance tunnel (TMR: Tunnel Magnétorésistance) et l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM :Magnetoresistive Random Access Mémoires) dans nos ordinateurs.



- TMR : tunnel magnétorésistance
- CPP-GMR : curen t perpendiculaire to plane- géante magnétorésistance

Figure II-1 : L'électronique de spin [12].

II.3.1.La magnétorésistance géante (GMR)

Est découvert en 1988 à Orsay par l'équipe d'Albert Fert [13], et de Peter Grunberg [14]. Est un effet quantique observé dans les structures de films mince composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de Couches non

magnétiques communément appelées multicouches. Elle se manifeste sous forme d'une baisse significative de la résistance observée Sous l'application d'un champ magnétique externe [15] ; les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'une configuration antiparallèle une configuration parallèle aligné.

Les différentes orientations relatives des aimantations des couches Magnétiques produisent une différence de résistance à cause de la diffusion Magnétique dépendante du spin. Et la différence des résistances étant importante, cet effet a été nommé GMR. **La figure II.2** présente l'effet GMR dans un cas simplifié avec deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non-magnétique métallique. Ce type de structure est à la base des vanes de spin utilisées largement pour les disques durs.

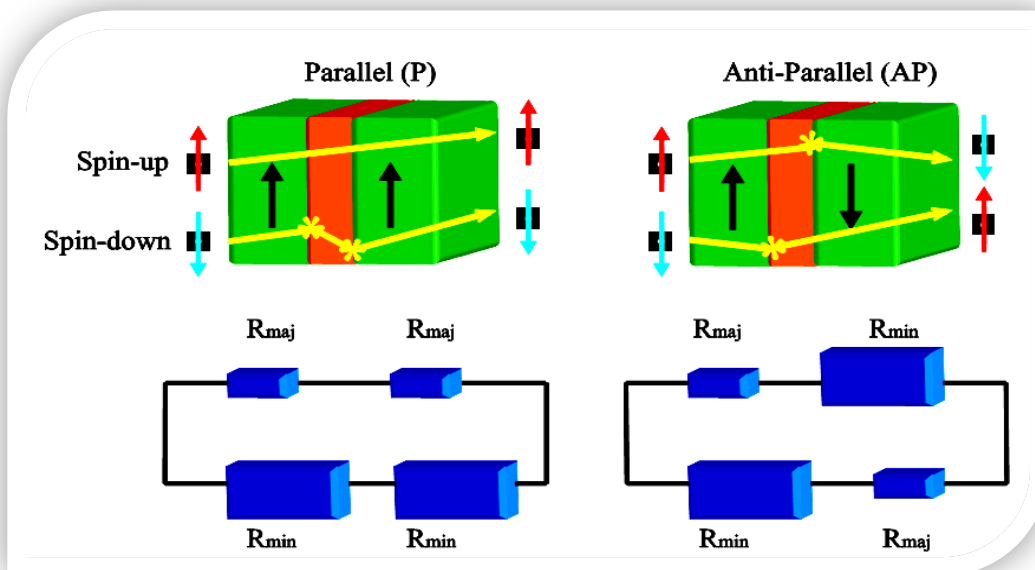


Figure II-2 : Effet GMR dans la vanne de spin [16].

II .3.2.La magnétorésistance Tunnel (TMR)

La magnétorésistance à effet tunnel a été découverte en 1975 par Michel Jullière (INSA de Rennes, France). La magnétorésistance à effet tunnel, est Une propriété qui apparaît dans une jonction tunnel ; dont laquelle les deux électrodes métallique sont magnétique [17].Les jonctions tunnel magnétiques se présentent sous la forme plus simple, une mince barrière isolante entre Deux électrodes conductrices. Le passage du courant se fait par effet tunnel à

Travers cette barrière. Pour qu'un courant tunnel soit possible l'épaisseur de cette barrière ne doit pas excéder 1 à 2 nanomètres. Puisque ce phénomène est interdit en physique classique, la magnétorésistance à effet tunnel est une propriété dérivant strictement de la mécanique quantique. Il est utilisé de fabrication des multicouches magnétique, les têtes inductives de lecture des disques durs modernes fonctionnent à partir de jonctions magnétiques à effet tunnel qui se comporte comme des vannes de spin. Celles-ci sont également à l'origine des MRAM (pour Magnetic Random Access Memory) Qui permet de stocker de l'information de manière non volatile grâce au même type d'empilement, mais en remplaçant la couche non magnétique par une couche d'isolant. On obtient alors une jonction tunnel magnétique dont l'état permet de stocker un bit d'information.

Les jonctions magnétiques à effet tunnel sont aussi utilisées dans l'instrumentation industrielle et la conception de capteurs. Par exemple, les capteurs à magnétorésistance géante peuvent mesurer des angles dans des girouettes modernes de haute précision, utilisées dans l'industrie éolienne [18].

II.4 Les avantages et les inconvénients de la spintronique

➤ Les avantages :

La spintronique présente plusieurs avantages, nous citons dans cette partie les principaux avantages de cette électronique de spin ; la spintronique est une nouvelle branche dans la recherche en nanotechnologie, qui est la combinaison de trois supports d'information : la charge de l'électron, le spin de l'électron et le photon. **Figure II-3. [19-20].** Ces trois supports représentent trois branches différentes de la technologie d'information et communication (TIC), traitement des données avec le transport des électrons, stockage d'information avec l'assemblage des spins et enfin le transfert des données avec les connections.

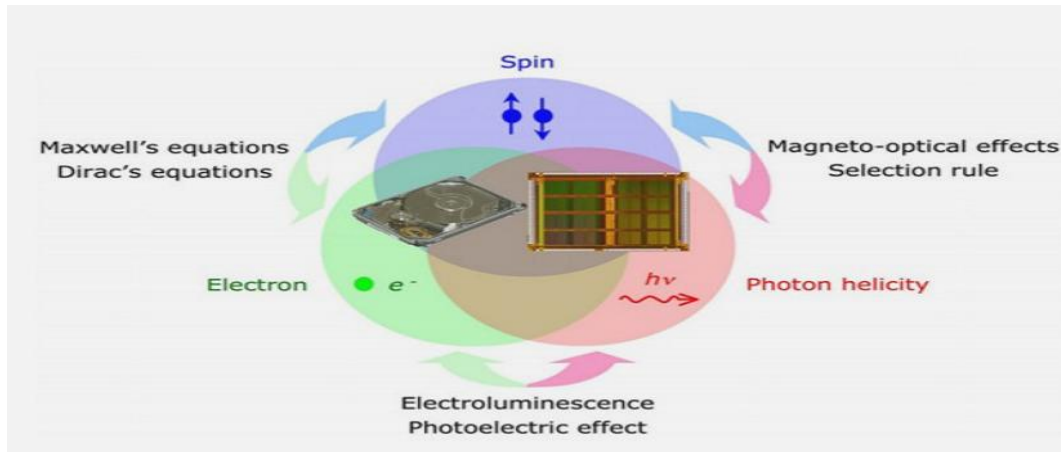


Figure. II-3 : Concept d'applications des composants spintronique [21].

-**la rapidité** : par exemple l'utilisation des spins rend la MRAM 1000 fois plus rapide qu'une mémoire du type flash, car le spin se retourne très vite dans les matériaux, ils sont par ce fait plus rapide, par contre les électrons ont tendance à circuler difficilement dans ce dernier.

- **la permanence** : contrairement à la SRAM (statice Random Access Memory) et la DRAM (Dynamic Random Access Memory), la MARAM (Magnétic Random Access Memory) permet d'avoir une mémoire non-volatile du fait que le spin d'un électron est permanent c'est-à dire pendant le transport des électrons en traversant un matériau ferromagnétique, l'orientation de spin ne ne change pas même si on coupe le courant.

- **la taille** : dans le cas de la MGR, les matériaux utilisés pour la manipulation des spins ont des tailles de l'ordre du nanomètre ce qui permet d'avoir une grande précision dans la lecture des données dans les disques dures , et aussi d'avoir des espaces de stockage de plusieurs centaines de GO dans une taille réduite.

- **la consommation électrique** : le spin d'un électron consomme 1000 fois moins d'électricité pour retourner l'aimantation d'un matériau ferromagnétique, inversement à un champ magnétique.

➤ **Les inconvénients :**

il y a aussi des aspects inconvénient pour spintronique, mais les points positifs sont plus que les négatifs.la spintronique est donc un domaine très intéressant pour le développement technologique, cependant, le seul inconvénient qu'elle présente

est qu'elle Utilisé la nanotechnologie qui est une nouvelle technologie très couteuse et Incertaine du fait qu'elle retourne encore beaucoup d'erreurs. [22]

II.5 Les semi-conducteurs magnétique dilués (DMS)

- **Définition :**

Les matériaux semi-conducteurs qui sont constitués d'une partie d'atomes magnétiques de substitution sont appelés semi-conducteurs magnétiques dilués; c'est-à-dire semi-conducteur avec une concentration diluée de dopants magnétiques.

- **Propriétés de DMS:**

Les propriétés magnétiques bien définies de ces matériaux DMS les rendent importants pour le stockage de masse et les applications de stockage d'information. Les degrés de liberté de charge et de spin des matériaux DMS sont utilisés pour améliorer la technologie des semi-conducteurs. À basse température, les matériaux DMS présentent des propriétés magnétiques que les semi-conducteurs normaux ne les possèdent pas. Les DMS ont la forme générale de $A_{1-x}M_xB$, où AB soit un semi conducteurs III-V et M un élément magnétique. [23]

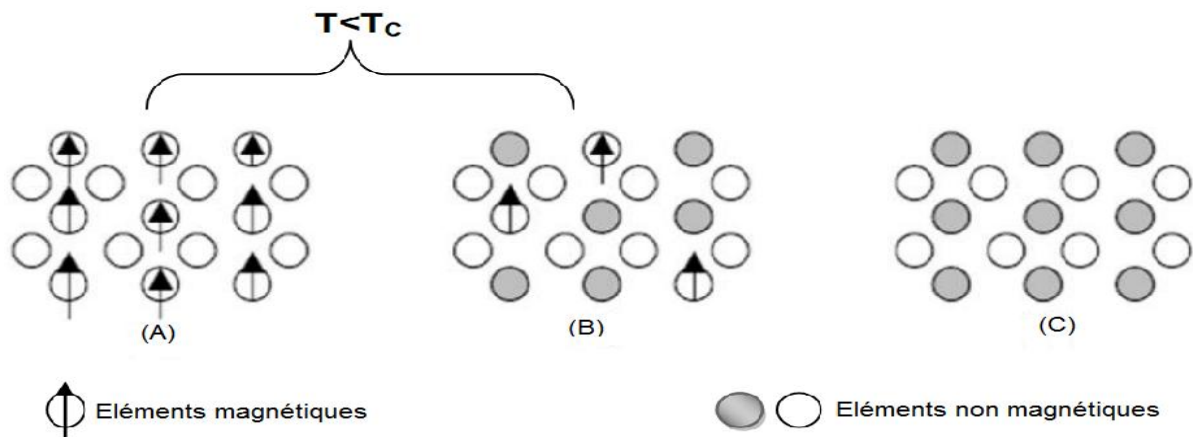


Figure II-4 : Représentation schématique de :(A) Semi-conducteurs magnétique ;(B) Semi- conducteurs magnétique diluée ; (C) Semi-conducteurs non magnétique. [23]

La caractéristique la plus importante de DMS est le magnétisme véhiculé par le transporteur qui peut être facilement contrôlé avec la tension. Les matériaux de DMS sont compatibles avec des semi-conducteurs en plus qu'il peut y avoir des sources

efficaces de forme d'injection de spin. Dans le DMS, il existe une interaction de deux sous-systèmes électroniques différents: les électrons à bande de conduction délocalisée (type s) et de valence (type p) localisés (type d ou f) d'ions magnétiques. L'interaction de nature s-p-d crée une interaction forte entre ces états et qui provoque la division de bande forte des états d ou f, ce qui conduit à des effets magnéto-optiques géants, les températures de curie, T_c des DMS sont autour de 110K. Cela doit être ramené à la température ambiante pour l'application de l'appareil.

II.5.1 Les DMS à basé des semi-conducteurs III-V

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 [24]. Dans les semi-conducteurs III-V, on peut remplacer une partie des atomes métalliques par des atomes de transition : par exemple, les atomes Al de AlP par des atomes V ou Cr (de configuration $3d^3 4s^2$; $3d^4 4s^2$ en respectivement). l'alliages obtenue, $Al_{1-x} V_x P$; $Al_{1-x} Cr_x P$, est un semi conducteurs magnétique dilué (voire la Fig. II-5).

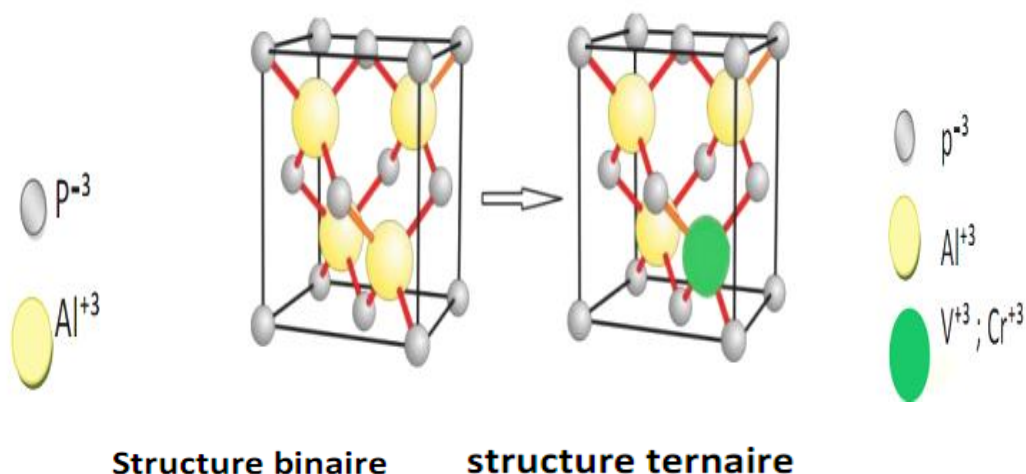


Figure II-5 : Structures cristallines

II.5.2 Les avantages des DMS à base de semi-conducteurs III-V

Dans cette partie nous avons donné quelques avantages des DMS à base S/III-V pour comprendre ; pourquoi ces matériaux sont très présents dans les recherches sur l'électronique de spin. Donc les principaux avantages de ces matériaux sont:

- 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'hétéro structurent dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques. Ajoutons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie des bandes sur ces matériaux : ajustement du gap, du paramètre de maille et des contraintes, en fonction des besoins. Ces matériaux ont également quelques propriétés magnétiques intéressantes:
 - l'existence, au-delà de la température ambiante d'une phase ferromagnétique.
 - 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, telles que la rotation de Faraday géante sont ainsi amplifiées et un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi [25].

II.6 Champ cristallin

Le champ cristallin est un champ électrique provenant des atomes voisins dans le cristal. Dans la théorie du champ cristallin, les orbitales voisines sont modélisées comme des charges ponctuelles négatives [26]. Il a été montré que le champ cristallin détruit la symétrie sphérique des ions de la série des métaux de transition. Cette levée de dégénérescence des orbitales **d** dépend de la forme et de la symétrie du complexe où se trouve l'ion, comme on peut le voir sur les figures II.7. Par exemple, comme on peut le voir sur la **Figure II.6**, dans le cas d'une symétrie octaédrique, les orbitales situées le long des axes du référentiel cartésien (d_z^2 et $d_x^2-d_y^2$) sont plus fortement repoussées que les orbitales dont les lobes se trouvent entre

les axes (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}). Il en résulte un dédoublement en deux Groupes notés e_g et t_{2g} .

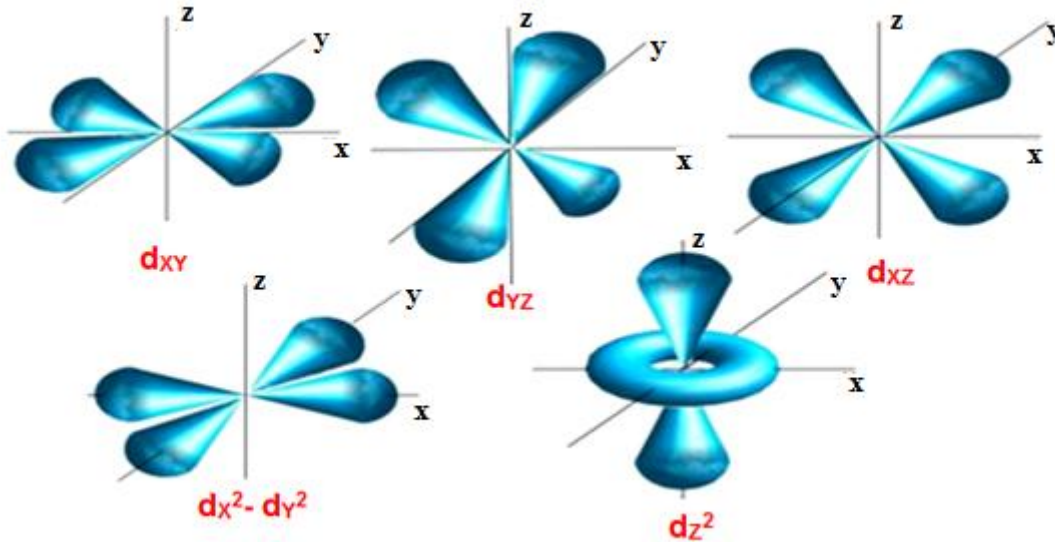


Figure II.6 : Disposition spatiale des cinq orbitales. [27]

- **Levée de dégénérescence des orbitales d :**

La théorie du champ cristallin est un modèle purement électrostatique qui prend en compte la répulsion entre les électrons d du centre métallique et les électrons des ligands. Au départ, les ligands sont éloignés à l'infini de l'ion métallique lorsqu'on les rapproche, l'attraction électrostatique assure la stabilité du complexe. Toutefois, les orbitales d du métal sont déstabilisées par la répulsion exercée par les électrons des ligands. Mais elles ne le sont pas toutes de la même manière : alors que dans l'ion libre (symétrie sphérique) les 5 orbitales d sont dégénérées, il n'en est donc plus de même dans un complexe. [28]

- **Complexes tétraédriques :**

Dans un complexe tétraédrique, les orbitales d se séparent en deux groupes comme dans les complexes octaédriques, mais les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} (t_{2g}) sont cette fois davantage déstabilisées que les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_z^2 (e_g). Si l'on représente par Δ_t la différence d'énergie entre les deux groupes d'orbitales (paramètre du champ des ligands) et si l'on choisit le barycentre des orbitales d dans le complexe (il s'agit du niveau des orbitales d dans un complexe hypothétique de symétrie

Sphérique) les énergies des orbitales e_g et t_{2g} sont respectivement égales à $-0,6\Delta t$ et $+0,4\Delta t$. [28]

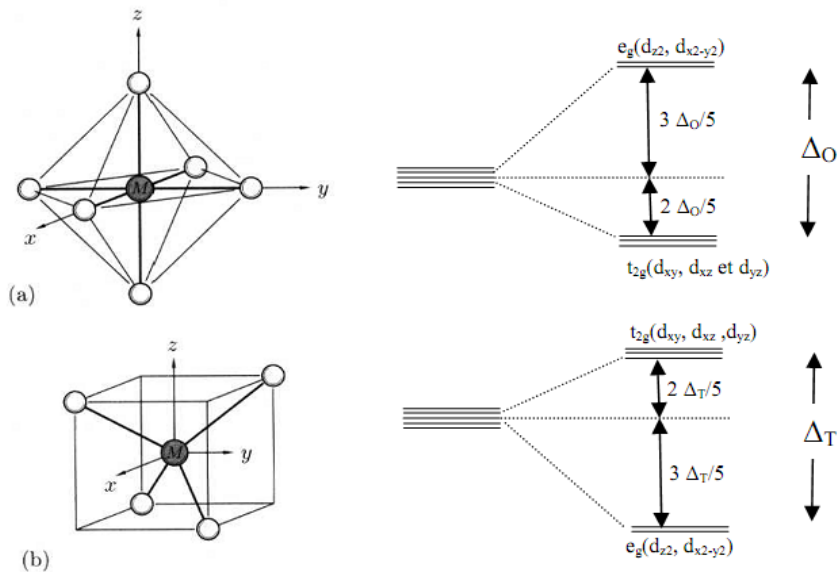


Figure II.7 : Influence du champ cristallin sur les niveaux d'énergie des orbitales d. [29]

a) champ octaédrique

b) champ tétraédrique

II.7.Conclusion

Dans cette partie, nous avons définis la spintronique comme une nouvelle discipline qui exploite à la fois la charge et le spin de l'électron, et les applications directes liée à cette discipline tel la GMR et TMR. Et donne aussi la description des comportements magnétiques des DMS à base de semi conducteurs phosphure d'aluminium (AIP).pour l'instant on se contente de présenter certaine notion de la méthode utilisé ; FP-LAPW qui basé sur la DFT, et les approches qu'on utilisés pour réaliser notre travail théorique.

Bibliographie

- [1]: Équipe CEA-CNRS-université Joseph Fourier « Nano physique et semi-conducteurs », 140 avenue de la Physique, 38402 Saint Martin d'Hères, laboratoire de spectrométrie physique, CNRS UMR 5588.
- [2]: Abdel Ghafour EL HACHIMI, Etude électronique et magnétique des Oxydes semi-conducteurs magnétiques dilués cas du : ZnO, SrO, YCrO3 et CeO2. Thèse de doctorat, 26-12-2015.
- [3] : <http://m.Futura-sciences.com/>
- [4] :Jean-Marc LÉVY-LEBLOND. Article «Qu'est donc le spin ?» ; Mars 2017.
- [5] : Toute la physique, article Spin, éditeur Dunod, 1999.
- [6] : Des ondes de spin pour l'électronique, Dossier Pour la Science n°79,avril-juin 2013
- [7] :M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas,Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2472.
- [8]:G. Binash, P . Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Phys. Rev. B 39 (1989) 4828.
- [9]:N.F. Mott, Proc. Roy. Soc. A 153 (1936) 699.
- [10] : A. Fert et I. A. Campbell, Phys. Rev. Lett.21 (1968) 1190, J. Physique 32 (1971) C1-46, J. Phys. F 6 (1976) 849.
- [11] :B. Loegel et F. Gautier, J. Phys. Chem. Sol. 32 (1971) 2723.
- [12]: <http://www.Futura.Sciences.com/science/actualités/physique> en mémoire plastique grâce à la spintronique.
- [13]: BAIBICH, M. N., BROTO, J. M., FERT, A., VAN DAU, F. N., PETROFF, F., ETIENNE,P., CREUZET, G., FRIEDERICH, A., AND CHAZELAS, J. Giant Magneto résistance of (001)fe/(001)cr magnetic super lattices. Phys. Rev. Lett. 61, 21 (Nov. 1988), 2472–2475.

- [14]: BINASCH, G., GRÜNBERG, P., SAURENBACH, F., AND ZINN, W. Enhanced magneto resistance in layered magnetic structures with anti Ferromagnetic interlayer exchange. Phys. Rev. B 39,7 (Mar 1989), 4828–4830.
- [15] :(en) Magnetic properties of super lattices formed from ferromagnetic and Anti ferromagnetic materials, L.L. Hinchey et D.L.Mills, physical Review B,33(5), 3329, mars 1986.
- [16] : YUE ZHANG ; modélisation compacte et conception de circuit hybride pour les dispositifs spintroniques basés sur la commutation induite par le courant, thèse de doctorat. 11 juillet 2014.
- [17]: M. Jullière, Phys. Lett. A 54, 225 (1975).
- [18] :(en) J.S. Moodera et .al.,« Large Magnétorésistance at. Room Température in Ferromagnétic Thin Film Tunnel Junctions»,Phys.Rev.Lett.; Vol.74,1995, p.3273-3276
- [19]: M. Ziese and M. J. Thornton (ed) 2001 Spin Electronics (Berlin: Springer)
- [20]: G A Prinz 1998 Science 282 1660.
- [21] : R J Jr Soulen et al 1998 Science 282 85.
- [22]: S. D. Sarma, American Scientist 89,516(2001).
- [23]: [magnetovision.in/download/material science/.../c1-dms-n.pdf](http://magnetovision.in/download/material%20science/.../c1-dms-n.pdf).
- [24]: François Dagognet, Tableaux et langages de la chimie : Essai sur la représentation, Champ Vallon, 2002, 210 p.
- [25]: 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
- [26]: S. J. Blundell: Magnetism in condensed matter, oxford master series in condensed matter physics (2001).

Chapitre II : Spintronique et semi conducteurs magnétiques dilués (DMS)

[27]: (en) J.H.Van Vleck, «Theory of the variation in paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group» physical Review, Vol.41, n02, 1932, P.208-215(DOI 10.1103/physRev.41.204).

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

[29]: KAHAL LARBI. Etude des Propriétés Electroniques des Matériaux Ferromagnétiques. Thèse Doctorat. Université Mohamed BOUDIAF – Oran. (2011).

*Chapitre III : Méthode de
calcul*

III.1- Introduction

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

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

III.2-La théorie de la fonctionnelle de la densité

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

$$\hat{H}\Psi = E \Psi \dots\dots\dots (III.1)$$

Ou :

E : est l'énergie totale du système.

Ψ sa fonction d'onde (fonction propre).

\hat{H} : Son hamiltonien.

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

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

Avec

$$\hat{T}_N(R) = - \sum_k \frac{1}{2M_k} \nabla_k^2 \quad \text{Energie cinétique de noyaux.}$$

$$\hat{T}_e(r) = \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad \text{Energie cinétique des électrons.}$$

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

$$\hat{V}_{Ne}(R, r) = \sum_i \sum_k \frac{Z_k}{d_{ik}} \quad \text{Potentiel d'interaction noyau-électron.}$$

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

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

III.3 la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [3], est Fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) élaborée par Slater [4 ,5]

Dans cette approche, l'espace de la matière est divisé en deux régions : une région sphérique proche du noyau des atomes dite sphère MT « muffin-tin » et une région interstitielle (voir la figure (III.3)) Dans la méthode LAPW, on doit avoir la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT. Le potentiel atomique s'écrit sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r)Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K(r)e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (III.3)$$

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

III.3.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

III.3.1.1. Historique de la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

À la recherche d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, Slater a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. En 1937, Slater expose la méthode les ondes planes augmentées APW (en anglais : Augmented Plane Wave) dans son article [6,7] dans laquelle, il a supposé qu'au voisinage du noyau atomique le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux que dans un atome isolé. Certainement, ils varient fortement, mais ils sont presque sphériques, alors que les électrons qui sont loin du noyau considérés comme libres, d'où leur comportement est représenté par des ondes planes. La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le Potentiel cristallin qui s'appelle le potentiel « Muffin-Tin ». [8]

III.3.1.2.Principe de la méthode des Ondes Planes Augmentées(APW)

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

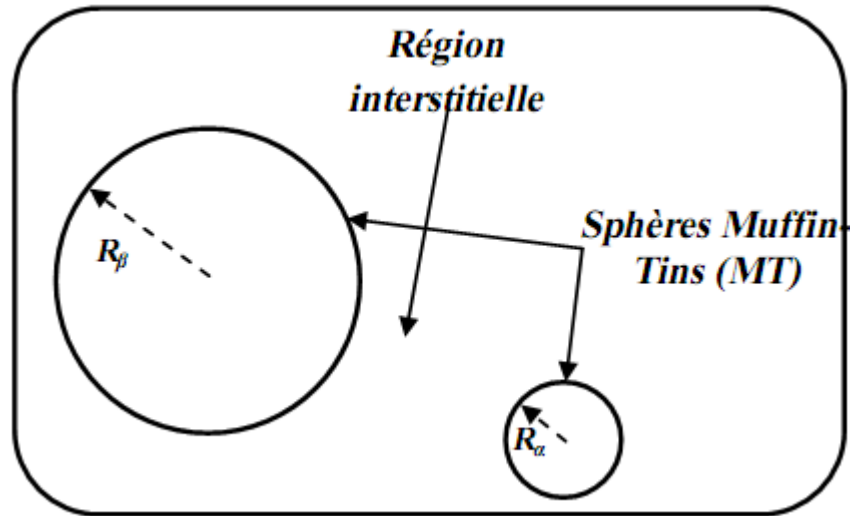


Figure III .1 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des Régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement.

- La première région décrit les sphères appelées les sphères « Muffin-tin» [9] qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α (les sites atomiques) dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées.
- La seconde décrit la région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (voir la figure III .1)), où le potentiel est lisse ou varie très lentement.

Dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

- ✓ Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région I).
- ✓ Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes ϕ_I et ϕ_S qui sont écrites sous la forme suivante :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \phi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} & r > R_\alpha \\ \phi_S(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E) Y_{lm}(\theta, \phi) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (III.4)$$

$\Phi(\mathbf{r})$: La fonction d'onde.

Ω : Le volume de la cellule unitaire de simulation.

$U_l^\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{E}_l)$: La fonction radiale.

$Y_{lm}(r)$: L'harmonique sphérique.

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

\mathbf{K} : Le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (ZIB).

\mathbf{G} : Le vecteur de réseau réciproque.

\mathbf{r} : Les positions à l'intérieur des sphères α et β .

$\mathbf{R}_\alpha ; \mathbf{R}_\beta$: Les sphères Muffin tin α et β .

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{III.5})$$

$V(r)$ est la composante sphérique du potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (III.5) sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît à la frontière de sphère [10] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{III.6})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement construit en utilisant l'équation (III.6) et en l'intégrant par parties.

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

- Les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

- Les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel Sphérique, Lorsque E_l est correspond à la valeur propre.

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

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

$$A_{lm} \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(K + g |R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (III.7)$$

Où j_l sont les fonctions sphérique de Bessel, provient de la surface des sphères Muffin-Tin. [8] A partir de cette équation (III.6), les A_{lm} coefficients sont déterminées à partir de ceux des ondes planes C_G et E_l (les paramètres d'énergie). Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

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

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées au problème de l'asymptote, car les coefficients donnés par l'équation contiennent (III.6) le terme $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels la valeur $U_l(R_\alpha)$ s'annule à la limite de la sphère. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Donc, afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [10] et par Andersen [11].

III .3.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode LAPW constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins, et comme nous avons déjà mentionné dans les paragraphes précédents que cette dernière utilise une description du potentiel de type Muffin-Tin et correspond à une amélioration de la méthode APW développée par Andersen [12, 13], Koelling et Arbman [12, 14] basé sur l'idée de Marcus.

Dans la méthode LAPW les fonctions de base dans MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)y_{lm}$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)y_{lm}$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l comme dans la méthode APW (III.5) et la fonction $U_l(r)y_{lm}$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = 0 \quad (\text{III.8})$$

Les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW [15]. Avec ce développement, la forme explicite des fonctions de base est :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & r > R \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_0) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_0)] Y_{lm}(r) & r < R \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

Où

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

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

Par conséquent, les fonctions radiales obéissent à l'équation de linéarisation suivante qui se base sur la série de Taylor [12] où la fonction $U_l(r)$ peut être développée en fonction de dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l :

$$U_l(r, E) = U_l(r, E_l) + (E - E_0)\dot{U}_l(r, E_0) + O((E - E_l)^2) \quad (III.10)$$

Où

$$\dot{U}_l(r, E_0) = \frac{\partial U_l(r)}{\partial E} \quad (III.11)$$

$O((E - E_l)^2)$: représente l'erreur quadratique énergétique La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec une seule valeur d' E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser la fenêtre énergétique en deux parties, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW.

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

III .3.2.1. Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW

On peut les résumer en quelques points :

- ❖ Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes (au K-point donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation. Alors que dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- ❖ Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas

- ❖ dans LAPW c.-à-d. suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale (la continuité) assure le non découlement des ondes planes et les orbitales locales.
- ❖ Les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté vibrationnelle au contraire de l'APW où le paramètre d'énergie est prié fixe au lieu d'être Variation.
- ❖ Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit et la convergence rapidement atteinte.

III .3. 3. Le principe de la méthode FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarités à potentiel total [16] Combine le choix de groupe de base LAPW avec le traitement complet de potentiel et la densité de charge.

Aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de Charge. Il n'existe pas d'approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des Muffin Tins, i.e. le potentiel n'est pas contraint d'être sphérique dans les sphères et il est constant entre elles [12,17]. Le potentiel et la densité de charge sont plutôt développés en des Harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom «Full-Potentiel ».

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r)Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \\ \sum_K V_K(r)e^{iKr} & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (III. 12)$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_K \rho_K(r) e^{iKr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (III.13)$$

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

III-4. Rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états semi-cœur avec les états de valence [18]. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

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

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

III-5. Le code WIEN2k

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FP-LAPW. Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz [19] (Vienna University of Technology, Austria). Le code

WIEN2k est formé de plusieurs programmes indépendants (**figure(III.2)**) qui sont liés par C. Shell Script :

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

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

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

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

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

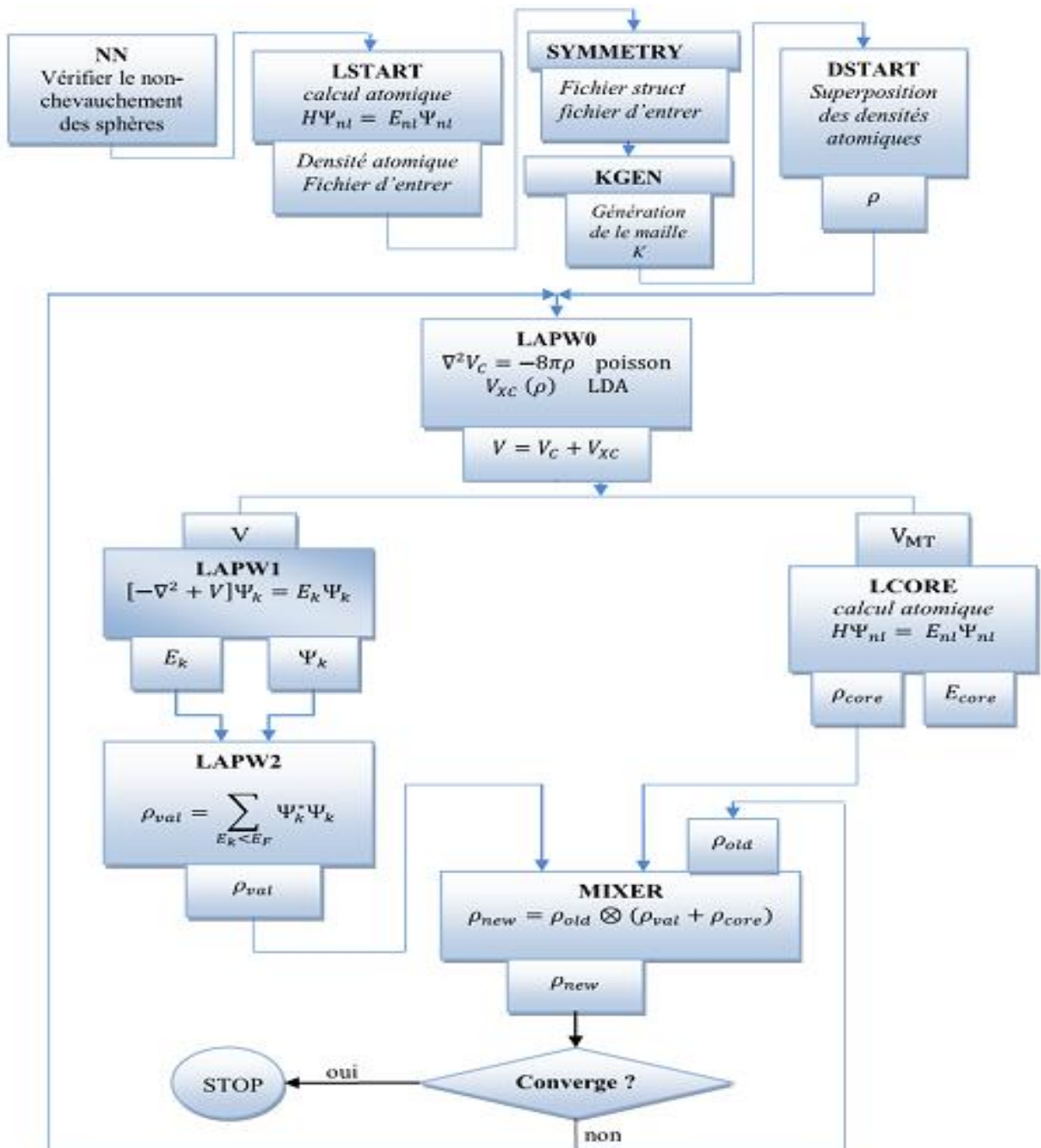
LAPW0: Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1: Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE: Calcule les états du coeur et les densités.

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



figureIII.2 : Le code Wien2k. [20]

III-6 l'approximation du gradient généralisé(GGA) :

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA. Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ mais aussi de son gradient de cette densité $|\nabla\rho(r)|$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons[21].

Donc l'énergie ϵ_{xc} s'écrit comme suit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f[(\rho(r), \nabla\rho(r))] d^3r \quad (\text{III.14})$$

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

III-7 conclusion

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

Bibliographie

- [1]: O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [2]: F. Bassani and G. Pastori Parravicini, in Electronic States and Optical Transition in Solids, edited by B. Pamplin and R. Ballinger (Pergamon Press, 1975).
- [3]: K. Endo, K. Yamamoto, and K. Deguchi, J. Phys. Chem. Solids 54, 15 (1993).
- [4]: A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 39, 1760 (1989).
- [5]: R. Wentzcovitch, K.J. Chang and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 34, 1071 (1986).
- [6]: J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [7]: R.M. Martin, "Electronic Structure" (Cambridge university press, 2004).
- [8]: Adrain P. Sutton, electronic Structure of Materials, Clarendon Press. Oxford (1992).
- [9]: J.S Slater Wave function in a peridodic potential, phy.Rev.51:846-851.(1937).
- [10]: D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5,2041 (1975).
- [11]: O. K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", Phys. Rev. B 12: 3060, 1975.
- [12]: S. Blugel et G. Bihlmayer, "Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave Method" (John von Neumann Institute for Computing, 2006)
- [13]: O. K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", Phys. Rev. B 12: 3060, 1975.
- [14]: D. D. Koelling et G. O. Arbman, "Use of Energy Derivative of the Radial Solution in an Augmented Plane Wave Method: Application to Copper", J. Phys. F (Metal Phys.) 5: 2041, 1975.
- [15]: J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [16]: P. Hohenberg and W. Kohn, «Inhomogeneous electron gas », Phys. Rev.B 136 : 864, 1964.

[17]: D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).

[18]: A. Canning, W. Mannstadt, A.J. Freeman, Computer Physics Communications 130, 233–243 (2000).

[19]: I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5815.

[20]: P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).

[21]: R.G.PARR ET W. YANG .Density-Functional Theory of atoms and Molecules. OXFORD UNIVERSITY PRESS, (1989).

*Chapitre IV : Résultats de
calcul et interprétations*

IV-1.Introduction

Les semi conducteurs binaires comme AIP représentent actuellement une Classe importante de matériaux dans le domaine technologique dans cette étude, nous présentons les résultats de calcul de propriétés structurale et les propriétés électronique ; magnétique et les propriétés des bande des alliages binaires AIP et ternaires $Al_{1-x}V_xP$; $Al_{1-x}Cr_xP$ dans la structure de zinc blende. Nous avons effectué ce calcul avec le code wien2k basé sur la théorie DFT, FP-LAPW dans l'approximation de gradient généralisée proposée par Wu et Cohen (WC-GGA) aux concentrations $x=0,25$.

IV-2.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 Phosphure d'aluminium AIP cristallise dans la structure Zinc-blende. Son paramètre de maille expérimentale est $a_{exp} = 5.463 \text{ \AA}$. [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 :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right) \dots\dots\dots (IV.1)$$

La constante du réseau d'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$ et le module de compressibilité B est déterminé par :

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

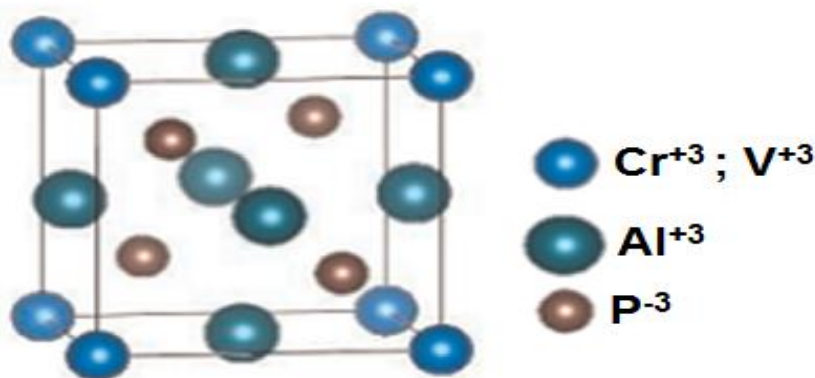
La dérivée du module de compressibilité B' est déterminé par :

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

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

IV-2.1. Description des structures

Nous étudions le semi-conducteur phosphure d'aluminium AlP dopé au vanadium (V) et au Chrome(Cr) en se basant sur la structure zinc blende autant que phase de stabilité. Dans cette maille cubique l'atome Al est situé à la position des sommets (0, 0, 0) et l'atome P se localise à la moitié des sites tétraédriques (0.25, 0.25, 0.25) avec le groupe d'espace F43m. On construit la super maille $\text{Al}_3\text{V P}_4$; $\text{Al}_3\text{Cr P}_4$ de 8 atomes par substitution d'un cation d'Aluminium (Al) par le vanadium (V) et le Chrome à la position (0, 0,0). On obtient la super maille de $\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ et $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{P}$ (1x1x1) maille élémentaire de 8 atomes avec la concentration $x = 0.25$, avec le groupe d'espace F43m (voir **figure IV.1**).



La figure IV.1 : Préparation de la Structure ternaire $\text{Al}_{0.75}\text{TM}_{0.25}\text{P}$ avec (TM=Cr ; V).

IV-2.2. Paramètres d'équilibre

Nous avons calculé les paramètres d'équilibre du matériau AlP et du composé ternaire $\text{Al}_{1-x}\text{TM}_x\text{P}$ (TM=V ; Cr) pour la concentration $x = 0.25$, on utilisant l'approximation de gradient généralisé WC-GGA. La variation des énergies totales et

des volumes d'équilibre a été ajustée avec l'équation d'état empirique de Murnaghan [3] pour obtenir les propriétés d'état fondamental telles que la constante de réseau d'équilibre (a), le module de compressibilité (B) et leur dérivée par rapport la pression de la zinc blende binaire et les super-maille de composés $Al_{1-x}TM_xP$ en fonction de la concentration x de (TM = Cr, V). Nos résultats et d'autres données théoriques sur ces matériaux [4, 5, 6,7] avec comparaison par les travaux expérimentaux [8-9] sont listés dans le tableau IV.1 :

Tableaux IV-1: calcul de la constante de réseau(a), module de compressibilité (B) et son dérivé de pression (B') de la structure binaire AIP et Ternaire $Al_{1-x}TM_xP$ aux concentrations (x= 0,25) de (TM= V ; Cr).

Composé	Concentration(x)	a (Å)	B (GPa)	B'	Méthode
Ce travail					
AIP	0.00	5.473	87.13	4.21	WC-GGA
$Al_{1-x}Cr_xP$	0.25	5.412	91.69	4.28	
$Al_{1-x}V_xP$	0.25	5.451	88.81	4.26	
Autres calculs théorique					
AIP	0.00	5.516 [4]	82.84 [4]		WC-GGA
		5.474 [6]	87.100 [6]		WC-GGA
		5.507 [7]	82.620 [7]	4.054 [7]	PW-GGA
		5.511 [7]	82.097 [7]	4.080 [7]	PBE-GGA
Calculs expérimentaux					
AIP	0.00	5.463 [8]	86.000 [9]		
		5.470 [10]	86.000 [10]		

Les paramètre d'équilibre calculés (a, B) de notre structure binaire AIP avec GGA-WC sont plus proche aux calculs de S.Kervan et al [4], nous remarque des petites écarts. Toutefois, le paramètre (a) du composé ternaire $Al_{0.75}Cr_{0.25}P$; $Al_{0.75}V_{0.25}P$ est diminué par rapport de la structure binaire, ceci revient au fait que le rayon ionique de l'atome de V, Cr est inférieur à ce lui de l'atome d'aluminium, le module compressibilité (B) du compose $Al_{0.75}Cr_{0.25}P$, $Al_{0.75}V_{0.25}P$ est supérieur à celui

du AIP, qui signifie que ce dernier est facilement compressible par rapport au composé ternaire.

IV-3. propriétés électroniques

La distribution électronique du vanadium et du chrome qui possédant 23, 24 électrons sont respectivement on respecte la règle de Hund, ${}_{23}\text{V} \equiv_{18} [\text{Ar}] 4\text{S}^2 3\text{d}^3$, ${}_{24}\text{Cr} \equiv_{18} [\text{Ar}] 4\text{S}^2 3\text{d}^4$ dans la liaison chimique ils apparent comme $\text{V}^{+3} \equiv_{18} [\text{Ar}] 4\text{S}^0 3\text{d}^2$, $\text{Cr}^{+3} \equiv_{18} [\text{Ar}] 4\text{S}^0 3\text{d}^3$. Dans $\text{Al}_{1-x}\text{TM}_x\text{P}$ (TM= V, Cr) quand l'atome TM est substitué par site cationique de Al, sous l'effet du champ cristallin tétraédrique [11-12] formé par l'encercllement des quatre ions(P), les orbitales 3d (V ; Cr) subissent une levée de dégénérescence des niveaux électroniques, et répartissent en deux groupes séparés par l'énergie du champ cristallin tétraédrique; 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 $d_{x^2-y^2}$) symétrique selon la figure IV.2 :

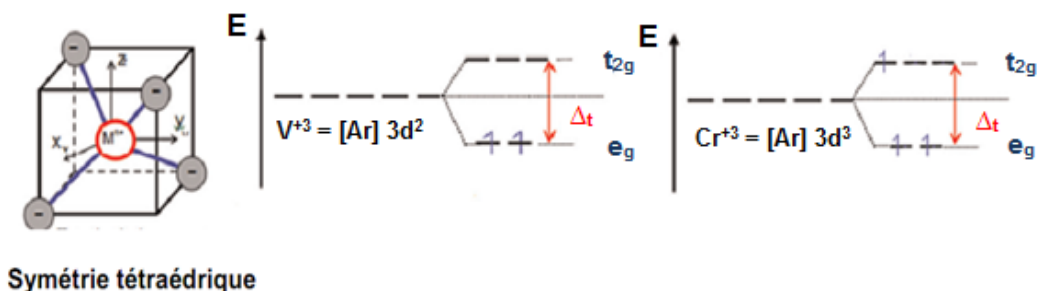


Figure IV-2 : La distribution des électrons sur deux niveaux e_g et t_{2g} en utilisant le champ d'énergie tétraédrique.

IV-3.1. Structure de bandes

La structure de bande est essentielle pour l'étude des propriétés électroniques des solides une des informations importantes fournie par la structure de bande est la largeur de la bande interdite (gap), valeur de l'énergie séparant le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence. La structure de bandes de nos composés a été calculée avec les paramètres théoriques. On a représenté les structure de bande électronique selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure Zinc blende. Cette structure est obtenue par la

résolution des équations de Kohn-Sham avec le formalisme du GGA-WC au moyen de la méthode FP-LAPW pour AIP ; $Al_{0.75}Cr_{0.25}P$ et $Al_{0.75}V_{0.125}P$ les spins majoritaires sont métalliques à cause de forte l'hybridation p-d et spins minoritaires sont semi-conducteurs, cette polarisation en spin permet la création 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 (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 (minoritaires) des bandes de valence (BV) [13]. Contrairement on ne distingue que le composé binaire AIP ne présente pas une polarisation en spin car ses structures des bandes montrent une symétrie entre des spins majoritaires et minoritaires qui sont similaires de caractère semi-conducteur (voire les figure IV 3;IV4 ; IV5).

Les calculs de l'énergie du gap demi-métallique ferromagnétique et le gap demi-métallique des spins minoritaires du composé $Al_{0.75}Cr_{0.25}P$ et $Al_{0.75}V_{0.25}P$; avec d'autres résultats théoriques [5-14] sont énumérés dans le tableau IV-2.

Tableaux IV-2: Calcul du caractère half- métallique ferromagnétique du gap E_g et half- métallique du gap G_h des spins minoritaire, et e_g ; t_{2g} de champ cristallin tétraédrique de spin majoritaire pour $Al_{1-x}Cr_xP$; $Al_{1-x}V_xP$ aux concentrations ($X=0.25$).

Composé	Concentration (x)	E_g (ev)	G_h (ev)	e_g (ev)	t_{2g} (ev)
Ce travail					
$Al_{1-x}Cr_xP$	0.25	1.894	0.282	- 0.4	1.1
$Al_{1-x}V_xP$	0.25	2.005	0.743	-0.35	1.0
Autres calculs théorique					
$Al_{1-x}Cr_xP$	0.25	1.60 [5]			
		1.69 [14]	0.19 [14]		

Alors nous avons trouvé que les composés $Al_{1-x}Cr_xP$; $Al_{1-x}V_xP$ sont des ferromagnétiques demi- métalliques avec une polarisation en spin magnétique de 100%, et semble d'être des bons candidats pour les applications de spintronique. Voir la figure IV-3 et figure IV-4 ; figure IV-5.

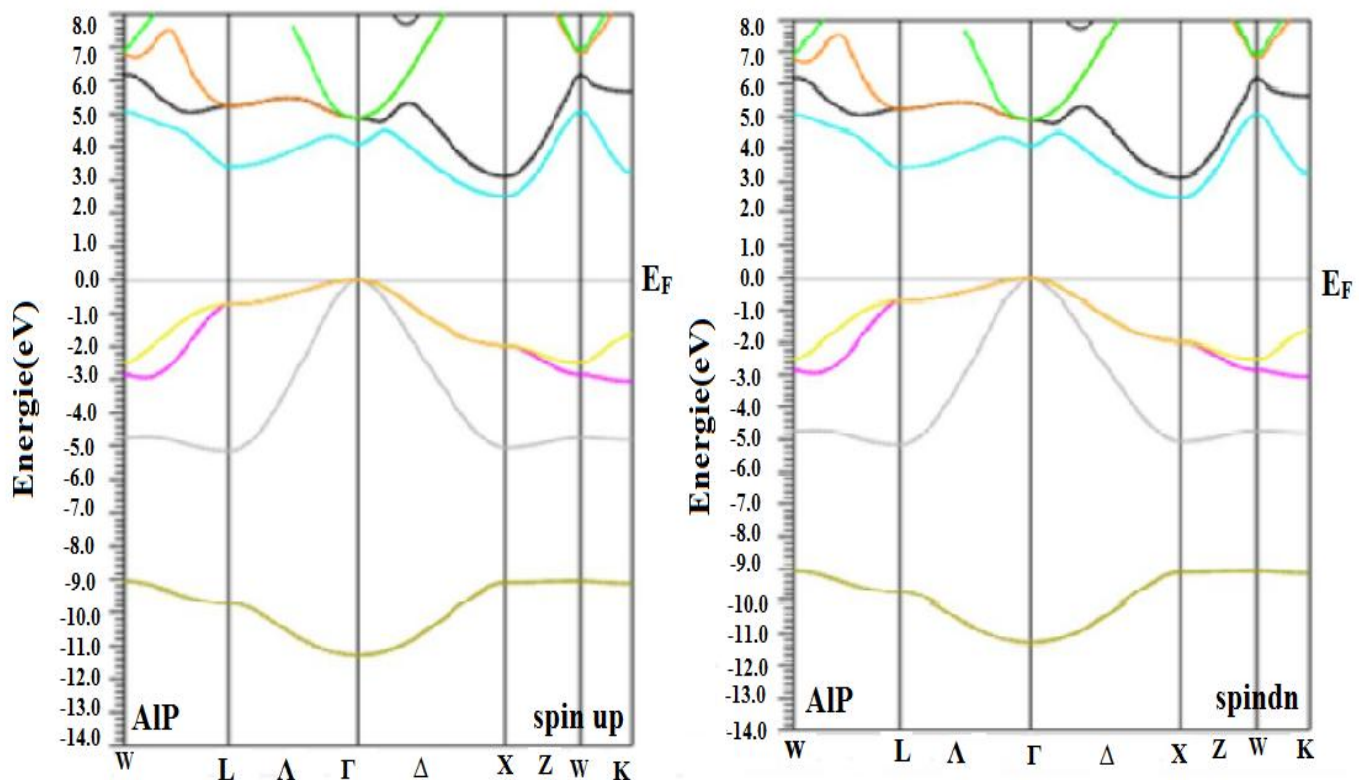
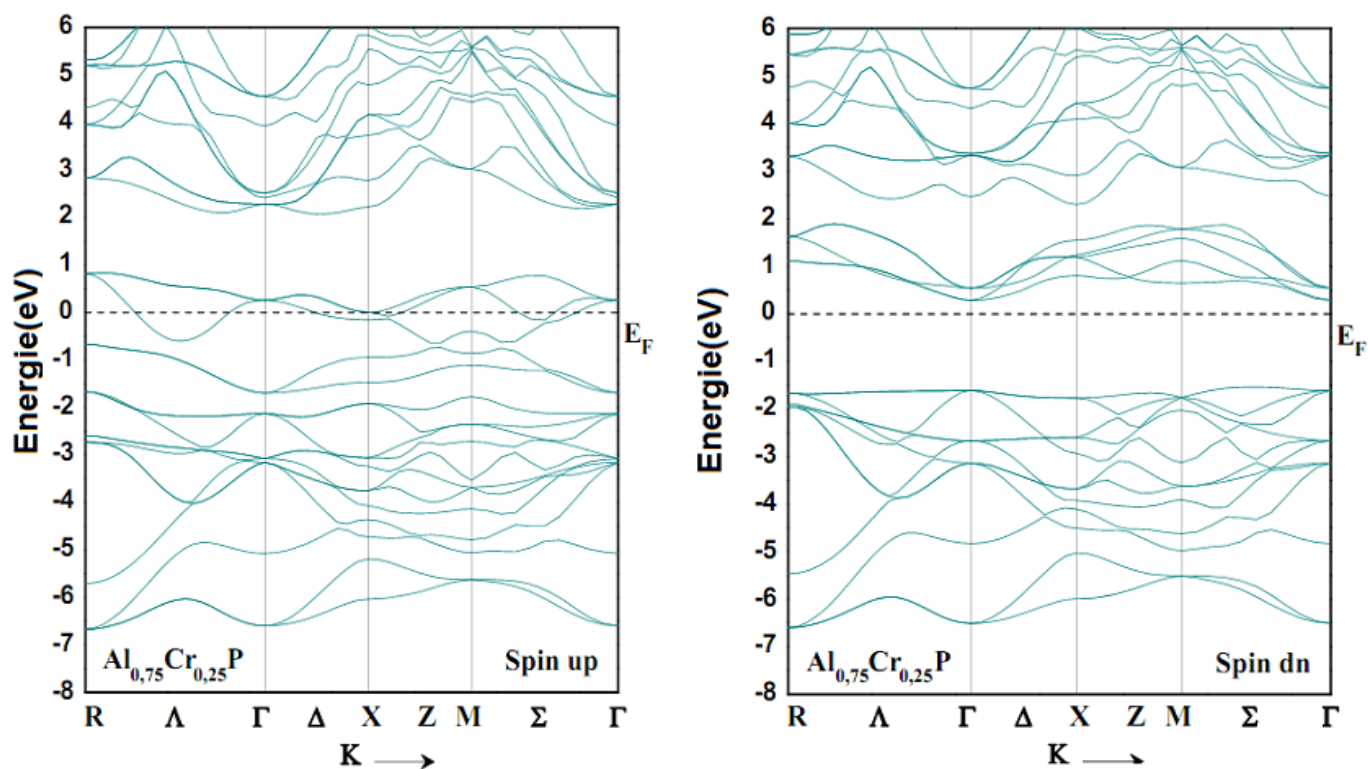
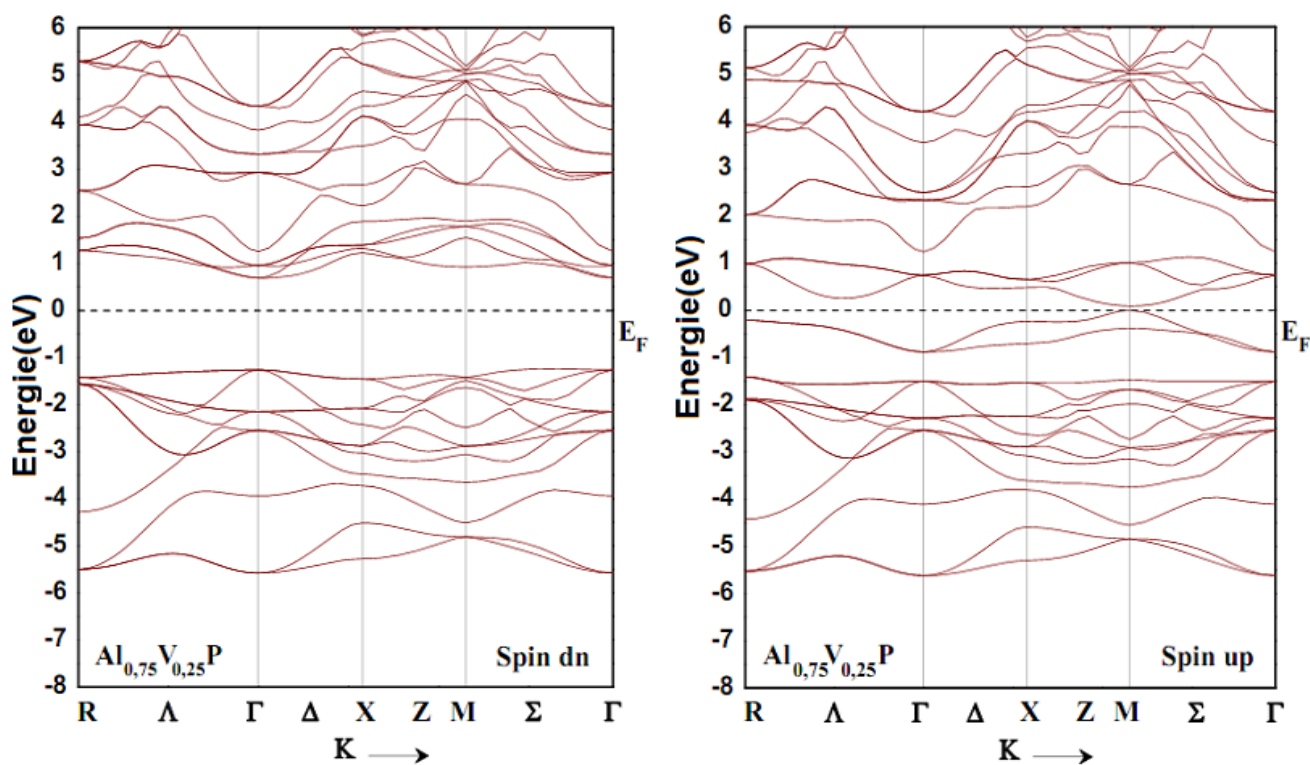


Figure IV- 3 : Les structures des bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) d'AIP.



La figure IV-4 : Structure de bande de l' $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{P}$ calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC.



La figure IV-5: Structure de bande de l' $\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC.

Les structures de bande polarisées en spin peuvent d'écrire deux paramètres importantes. Les constantes d'échanges $N_{0\alpha}$ à la bande de conduction (BC) et les constantes d'échanges $N_{0\beta}$ à la bande de valence (BV) et les valeurs de ces constantes estimées pour $Al_{1-x}Cr_xP$; $Al_{1-x}V_xP$ sont présentées dans le tableau suivant.

Tableaux IV-3: calcul la bande de conduction (ΔE_c) et valence (ΔE_v); et les constantes d'échanges pour $Al_{1-x}V_xP$; $Al_{1-x}Cr_xP$ à la concentration ($x=0.25$).

Composé	Concentration(x)	ΔE_c (eV)	ΔE_v (eV)	$N_{0\alpha}$	$N_{0\beta}$
Ce travail					
$Al_{1-x}Cr_xP$	0.25	1.999	-1.866	5.33	4.976
$Al_{1-x}V_xP$	0.25	0.495	-2.003	1.98	-8.01

Le tableau IV-3 montre que les états de conduction se comportent dans le sens opposé à la division d'échange des états de valence. Cependant, les constantes d'échanges négatives pour les états p-d sont cohérentes avec la division d'échanges p-d négative. Ceux-ci expliquent que le couplage d'échanges entre BV et le métal de transition 3d est **anti ferromagnétique**; alors qu'il est **ferromagnétique** entre BC et 3d métal de transition, de sorte que nos matériaux possèdent le caractère ferromagnétique.

IV-3.2. Densités d'états électroniques (D.O.S)

Divers travaux ont été effectués par les méthodes de premier principe sur les matériaux AIP ; $Al_{0.75}Cr_{0.25}P$, $Al_{0.75}V_{0.25}P$ dans la structure zinc blende dopés par les éléments de transition. L'étude théorique récente de M. Y. Saeed et al [5]. Des composés $Al_{0.75}Cr_{0.25}P$, $Al_{0.75}V_{0.25}P$ a montré clairement la création d'une forte hybridation entre l'orbitale 3p (P) avec l'orbitale 3d de l'atome de métal de transition (V ; Cr) dans la région anti-liante des spins majoritaires, qui domine le niveau de Fermi E_F . Les constantes des réseaux théoriques sont utilisées pour calculer les densités d'états électroniques (DOS) et les structures des bandes en spins polarisés des composés AIP et $Al_{0.75}Cr_{0.25}P$; $Al_{0.75}V_{0.25}P$. Les densités d'états électroniques sont calculées par une simple technique d'histogramme qui nécessite beaucoup de points k [15].

Les PDOS de la figure (IV.6 ; IV.7) montre que les états t_{2g} se situent au-dessus des états e_g , ce qui signifie que l'atome (V ; Cr) 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 faible interaction de Coulomb [12].

Les PDOS de $Al_{0.75}Cr_{0.25}P$; $Al_{0.75}V_{0.25}P$ montrent qu'il existe une forte hybridation entre les états 3d (Cr ; 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 (band 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 qui crée les états non-liants (non-bonding states) (e) dans la bande interdite [16].

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 (Cr ; V).

Aussi 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} (Cr ; 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 métalliques, car il existe une forte hybridation entre les orbitales (P) et l'orbitale 3d- t_{2g} (Cr ; V) dans les états des anti-liants qui domine le gap. Cette hybridation domine la partie supérieure des états de la bande de valence, pour $Al_{0.75}Cr_{0.25}P$; $Al_{0.75}V_{0.25}P$, voire les figures suivante.

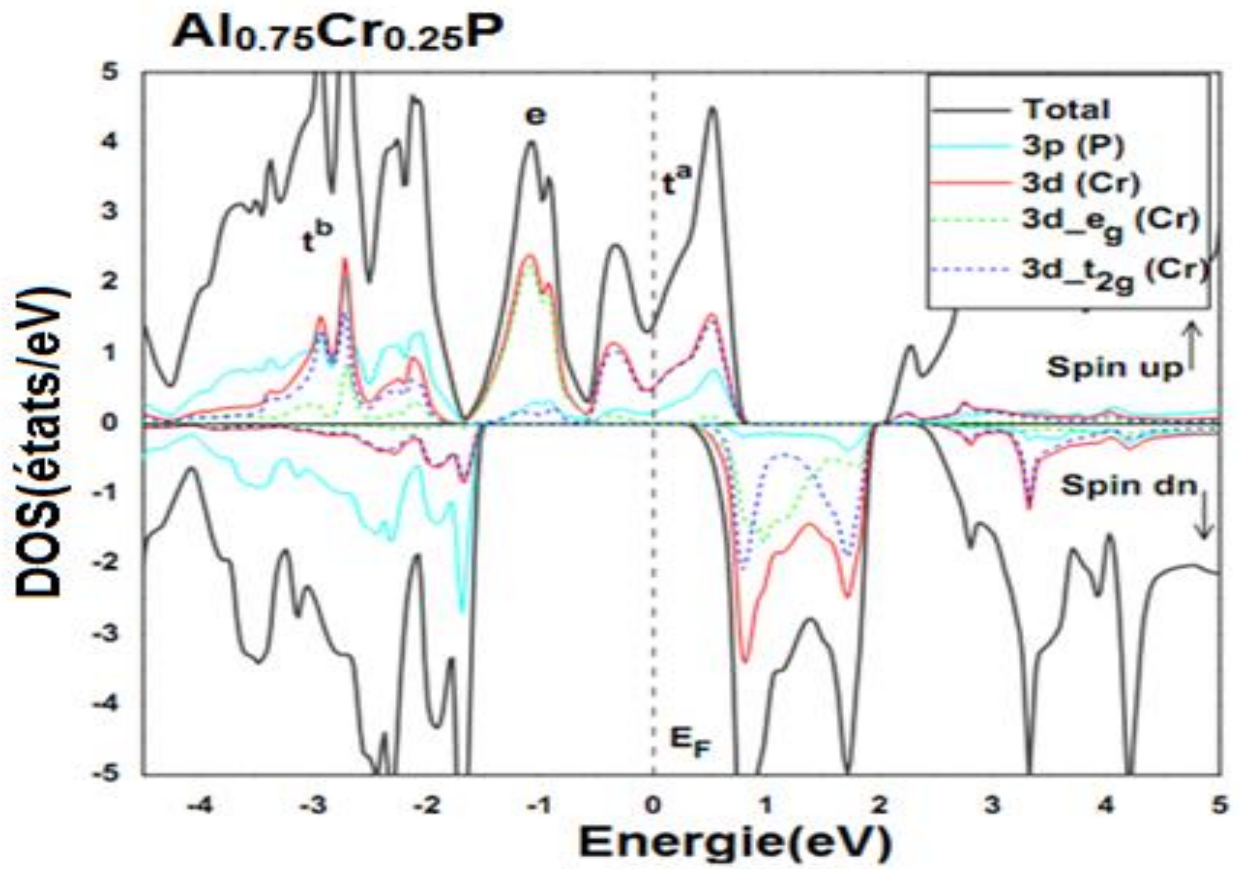


Figure IV-6 : La densité électronique de l' $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{P}$ calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC.

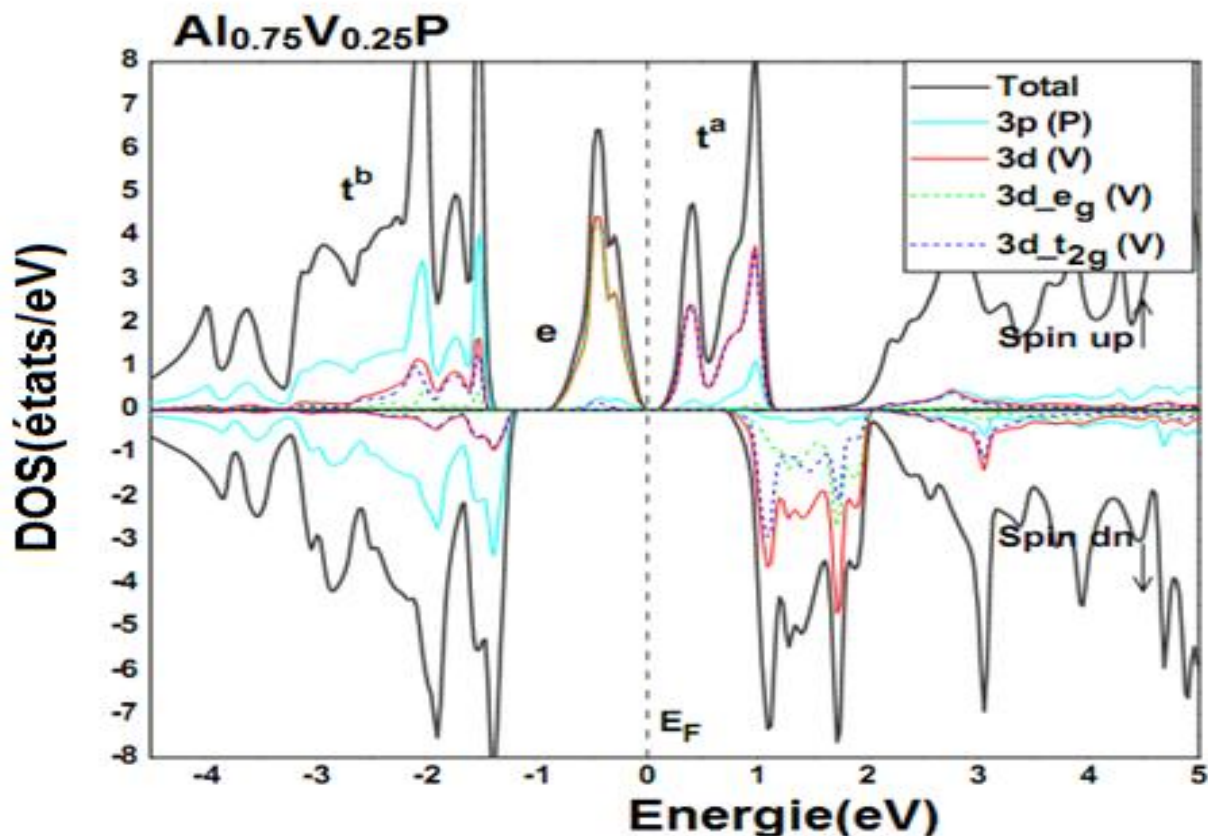


Figure IV-7 : La densité électronique de l' $\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC.

IV-4. Propriétés magnétiques des composés $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{P}$ et $\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$

Le calcul des moments magnétique des composés $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{P}$; $\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ sont respectivement de $3\mu_B$ et $2\mu_B$ (μ_B est le magnéton de Bohr). La contribution principale du moment magnétique totale revient au moment magnétique de Cr ; V et à cause de la forte hybridation crée entre les états 3p de phosphore et les états 3d de vanadium et chrome. Dites aussi hybridation p-d, des petites contributions des moments magnétiques sont induites sur les autres sites (Al, P) et interstitiels.

Les calculs des moments magnétiques totaux et locaux des composés $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{P}$; $\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ et d'autres résultats théoriques [5] sont représentés dans le tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Moment magnétique totale et local (en magnéton de Bohr μ_B) pour $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{P}$ et $\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$.

Chapitre IV : Résultats de calcul et interprétations

Composé	Concentration(x)	Total (μ_B)	(Cr, V)(μ_B)	Al(μ_B)	P(μ_B)	Interstitial (μ_B)
Ce travail						
$Al_{1-x}Cr_xP$	0.25	3	2.562	0.085	-0.140	0.485
$Al_{1-x}V_xP$	0.25	2	1.847	0.063	-0.145	0.246
Autres calculs théoriques [5]						
$Al_{1-x}Cr_xP$	0.25	3	2.716			0.367

Le calcul des moments magnétiques totaux et locaux de $Al_{0.75}Cr_{0.25}P$ et $Al_{0.75}V_{0.25}P$ montre le bon accord avec les résultats théorique.

Aussi ne remarque que local au tour de l'atome de l'aluminium est positif qui indique que l'interaction est ferromagnétique entre les moments des spins de V ; Cr et les moments des spins des atomes Al, Tandis que l'interaction anti ferromagnétique est observée entre les spins des atomes V ; Cr et P.

IV-5. Conclusion

Dans notre études, nous avons appliqué le code de calcul ab-initio wien2k, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), on a utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) pour étudier les propriétés structurales, les propriétés électroniques et les propriétés magnétiques dans phosphures semi conducteurs à leurs étapes binaires et ses DMS(s) comme composés ternaires dopés par les éléments 3d soit TM= (V, Cr).

Les principaux résultats obtenus sont :

- Les propriétés structurales :
 - Les valeurs de paramètre de maille (a) dans l'état d'équilibre sont en bon accord avec les données expérimentales.
 - Les composés DMS(s) de base d'aluminium sont hybridés sp^3 et participent dans un système tétraédrique ceci est bien justifié par l'encerclement dans 4 anions P^{-3} et qui par conséquent les états 3d de chrome et vanadium sont délocalisés de tel sort que le niveau e_g possède l'énergie la plus basse que le niveau t_{2g} .
- Les propriétés électronique et magnétique :
 - AIP est un matériau semi conducteurs.
 - $Al_{0.75}Cr_{0.25}P$; $Al_{0.75}V_{0.25}P$ est un matériau demi métallique ferromagnétique avec un moment magnétique de $3\mu_B$ et $2\mu_B$ respectivement au tour de Cr et V
 - Les composés $Al_{1-x}TM_xP$ sont à 100% polarisé en spin.
 - La magnétisation totale est revenu essentiellement au métal de transition (V ; Cr) ou des petites contributions sont remarqués atomes de aluminium et phosphure.
 - L'effet ferromagnétique est stable par un mécanisme de double échange crée par la forte l'hybridation entre les états 3d (TM) et 3p.
 - Les nouveaux matériaux DMS $Al_{1-x}TM(V,Cr)_xP$ sont estimés des bons candidates pour les applications des spintronique .

Bibliographie

- [1]: J., Heyd, Peralta, J. E., Scuseria, G. E., Martin, R. L.: J. Chem. Phys. 123, 74101 (2005).
- [2]: F.D Murnaghan, Proc.Natl. Acad. Sci. USA30; 5390 (1944).
- [3]:F.D. Muranghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244.
- [4]: S. Kervan, N. Kervan, J. Magn. Magn. Mater. 382 (2015) 63–70.
- [5]: Y. Saeed, A. Shaukat, S. Nazir, N. Ikram, H. Ali. Reshak, J. Sol. State Chem. 83 (2010) 242–249.
- [6]: F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B75 (2007) 115131.
- [7]: F. Annane, H. Meradji, S. Ghemid, F. El Haj Hassan, Comput. Mater. Sci. 50(2010) 274–278.
- [8]: F. Heyd, J.E. Peralta, G.E. Scuseria, R.L. Martin, J. Chem. Phys. 123 (2005) 174101.
- [9]: S.Q. Wang, H.Q. Ye, Phys. Rev. B 66 (2002) 235111.
- [10]: K.H. Hellwege, O. Madelung (Eds.), Semi-Conductor, Intrinsic Properties of Group IV Elements and III-V, II-VI and I-VII Compounds, Landolt-Bornstein, New Series, Group III, vol. 22, Pt Springer, Berlin, 1982.
- [11]: J. Szczytko, A. Twardowski, K. Swiatek, M. Palczewska, M. Tanaka, T. Hayash, K. Ando, Phys. Rev. B 60 (1999) 8304.
- [12]: Y. Sasaki, X. Liu, J.K. Furdyna, M. Palczewska, J. Szczytko, A. Twardowski, J.Appl. Phys. 91 (2002) 7484.
- [13]: K.L. Yao, G.Y. Gao, Z.L. Liu, L. Zhu, Solid State Commun. 133 (2005) 301.
- [14]: M. Merabet, D. Rached, S. Benalia, A.H. Reshak, N. Bettahar, H. Righi, H. Baltache, F. Soyalp, M. Labair, Superlattices Microstruct. 65 (2014) 195–205.
- [15]: P. E. Blochl, O. Jepsen, and O. K. Anderson, Phys. Rev B 49, 16223 (1994).
- [16]: K., Sato, Katayama-Yoshida, H.: Jpn. J. Appl. Phys. 40, L485 (2001).

*CONCLUSION
GENERALE*

Conclusion générale

Ce travail est une contribution à l'étude structurales électroniques et magnétiques des alliages semi conducteurs binaires AIP, ternaires $Al_{1-x}V_xP$; $Al_{1-x}Cr_xP$. Nous avons utilisé la méthode de premier principe a potentiel complet FP-LAPW basée sur la théorie DFT, implémentée dans le code Wien2k, en traitement l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation gradient généralisé (GGA).

D'après ce calcul nous avons déterminé les paramètres de réseau, le module de compressibilité (B), la première dérivée de module de compressibilité par rapport à la pression (B') des deux matériaux binaire AIP et ternaires $Al_{1-x}V_xP$; $Al_{1-x}Cr_xP$. Nous avons également étudié les propriétés électroniques de ces composés binaires en déterminant la structure de bande et la densité d'états dans la phase de zinc blende.

Par la suite nous avons étudié les mêmes propriétés en effectuant le même calcul sur l'alliage ternaire $Al_{1-x}V_xP$; $Al_{1-x}Cr_xP$ a la concentration $x= 0.25$, nous avons trouvé que $Al_{1-x}V_xP$ et $Al_{1-x}Cr_xP$ sont de ferromagnétique semi métallique.les structures électroniques indiquent que les spins majoritaires sont métalliques à cause de l'hybridation entre des états p de l'atome de phosphore(P) et les états 3d de l'atome de vanadium(V) et de chrome (Cr) dominant le niveau de Fermi, tandis que les spins minoritaires expriment un caractère semi conducteurs avec un gap demi métallique.

D'autre part le moment magnétique total pour le composé $Al_{0.75}V_{0.25}P$ est un nombre entier à $2\mu_B$, et pour $Al_{1-x}Cr_xP$ est de $3\mu_B$ qui provient respectivement des atomes de V et de Cr. Ce qui confirme la nature demi- métallique du matériau étudiés. Donc, les matériaux $Al_{1-x}V_xP$; $Al_{1-x}Cr_xP$ avec de telles propriétés estimés d'être des bons candidats dans les applications spintroniques.

Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de phosphure d'aluminium dopé en vanadium et chrome.

Résumé : Dans ce manuscrit, on a étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés de la famille AIP comme semi-conducteurs dilués ternaire (DMS) $Al_{1-x}V_xP$; $Al_{1-x}Cr_xP$ avec concentration $x=0.25$ dans la phase de zinc blende. On a utilisé le code wien2k basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), le formalisme des ondes planes augmentées linéarisée (FP-LAPW). L'énergie d'échange et de corrélation est évaluée dans le cadre de l'approximation de gradient généralisé (GGA-WC). Nous avons repris les propriétés physiques des semi-conducteurs III-V AIP. Nos résultats des propriétés électroniques et magnétiques utilisant la densité d'états totale et partielle et la structure de bande montrent que $Al_{0.75}V_{0.25}P$ et $Al_{0.75}Cr_{0.25}P$ sont demi-métallique ferromagnétique et qu'ils déduisent un moment magnétique totale égales à $2u_B$ et $3u_B$ qui procède respectivement les atomes V et Cr.

Mots clés : semi-conducteur AIP, DFT, liaison ionique, demi-métallique, spintronique.

Study of Structural, electronic and magnetic properties of aluminum phosphid doped with vanadium and chromium.

Abstract: In this manuscript, we have studied the structural, electronic and magnetic properties of the AIP family as ternary diluted semi-conductors (DMS) $Al_{1-x}V_xP$; $Al_{1-x}Cr_xP$ with concentration $x=0.25$ in the zinc blend phase. We have used the wien2k code based on the density functional theory (DFT), the formalism of full-potential linearized augmented plan wave. The exchange correlation energy was estimated under the gradient generalized approximation (GGA-WC). We have taken up the physical properties of III-V AIP semi-conductors. Our results of the electronic and magnetic properties using the total and partial state density and the band structure show that $Al_{0.75}V_{0.25}P$ and $Al_{0.75}Cr_{0.25}P$ are half-metallic ferromagnetic and that deduce a total magnetic moment equal to $2u_B$ and $3u_B$ which originate mainly from V and Cr atoms respectively.

Keys words: semi-conductors AIP, DFT, ionic bond, half-metallic, spintronic.

دراسة الخصائص الهيكلية, الإلكترونية و المغناطيسية لفسفور الالمنيوم المشبع بالفاناديوم و الكروم

المخلص : في هذه المخطوطة قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية, الإلكترونية و المغناطيسية لعائلة AIP كأشباه الموصلات الثلاثية المخففة $Al_{1-x}V_xP$; $Al_{1-x}Cr_xP$ مع التركيز $x=0.25$. تم استخدام أسلوب الموجات الخطية المعززة (DFT) لوصف تبادل الارتباط في التقريب المعمم GGA بواسطة البرنامج Wien2k.

قمنا بحساب بعض الخواص الفيزيائية المعروفة للشبه الناقل AIP. تظهر نتائجنا للخصائص الإلكترونية و المغناطيسية باستخدام الكثافة الكلية و الجزئية للهيكول وبنية النطاق ان المواد $Al_{0.75}V_{0.25}P$; $Al_{0.75}Cr_{0.25}P$ هي نصف معدنية مغناطيسية. ونستنتج لحظة مغناطيسية كاملة المساوية ل $2u_B$ و $3u_B$ والتي تنشأ بشكل أساسي من V و ذرة Cr على التوالي.

الكلمات المفتاحية : أشباه الموصلات AIP, نظرية الكثافة الوظيفية, الرابطة الايونية نصف معدني, الإلكترونات الدورانية.