

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : **Physique des Rayonnements**

Par : **Abdallah Zaouche**

Sur le thème

*Etude comparative structurale, électronique de BP et
BN dopés en vanadium.*

Soutenu le: 17/09/2020 devant le jury composé de :

El keurti Mohammed	Président	Professeur	U . Saida
Boutaleb Miloud	Rapporteur	M.C.A	U . Saida
Amara Kadda	Examineur	M.C.A	U . Saida

Année Universitaire 2019 - 2020

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mon père et A ma mère

A mes frères et A mes sœurs

A toute la famille Refice

A tous mes amis

A tous ceux que j'aime

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

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

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

Abdallah Zaouche.

Remerciement

Je remercie en premier lieu mon grand Dieu le tout puissant qui m'a éclairé le bon sentier et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour terminer l'achèvement de ce modeste travail

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

*J'adresse mes plus vifs sentiments de gratitude à mon encadreur **M.BOUTALEB**, pour m'avoir constamment guidé tout le long de mon projet et pour les précieux conseils qu'elle m'a donné, et pour sa serviabilité, sa disponibilité et ses conseils constructifs.*

*Je tiens à remercier, le président de jury, Professeur **EI KEURTI MOHAMMED** et l'examineur Professeur **AMARA KADDA** , pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.*

Mes remerciements vont également à tous les professeurs du département de physique.

J'adresse mes vifs remerciements à mes parents (Ma mère et Mon père) pour leurs soutien moral et financier ainsi leurs conseils et occupations de m'avoir laissé murir pendant de si longues années

Table des matières

Dédicaces	
Remerciement	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	1
Bibliographies.....	4
 <i>CHAPITRE 1 : Généralités sur les semi-conducteurs III-V</i>	
I.1.Introduction.....	5
I.2.Différents types des matériaux	5
I.2.1. Les conducteurs.....	5
I.2.2. Les isolants.....	5
I.2.3. Les semi-conducteurs.....	5
I.3.Différentes types des semi-conducteurs.....	6
I.3.1.Semi-conducteur intrinsèque.....	6
I.3.2.Semi-conducteur extrinsèque.....	6
I.3.2.1.Les semi-conducteurs extrinsèques dopés n.....	6
I.3.2.2.Les semi-conducteurs extrinsèques dopés p.....	7
I.4.Les différents groupes des semi-conducteurs.....	7
I.4.1.Groupe IV.....	7
I.4.2.Groupe II-V.....	8
I.4.3.Groupe III-V.....	8
I.5.Définition des semi-conducteurs III-V.....	9

Table des matières

I.6. Les différents types des composés des S/C III-V.....	10
I.6.1. Les composés binaires.....	10
I.6.2. Les composés ternaires et quaternaires.....	11
I.7. Propriétés physiques des semi-conducteurs III-V.....	11
I.7.1. Propriétés structurales.....	12
I.7.1.1. Structure cristalline.....	12
I.7.1.1.1. Structure Zinc-Blende.....	12
I.7.1.1.2. Structure wurtzite.....	12
I.7.1.1.3. La première zone de Brillouin.....	13
I.7.1.1.4. Les propriétés des deux maille (ZnS blende et wurtzite).....	14
I.8. Définitions des matériaux étudiés.....	15
I.8.1. Définition de La nitrure de bore BN.....	15
I.8.2. Définition de phosphure de bore BP.....	15
I.8.3. Définition de Vanadium.....	15
I.9. Propriétés structurelles des matériaux (BN).....	15
I.9.1. La phase structure cubique (c-BN).....	15
I.9.2. La phase structure hexagonale (h-BN).....	16
I.9.3. Les phases structure wurtzite (w-BN).....	17
I.10. Propriétés électroniques.....	17
I.10.1. Structure électronique du phosphore (P).....	17
I.10.2. La structure électronique du bore B et l'azote N.....	18
I.10.3. L'hybridation des orbitales atomiques.....	18
I.10.3.1. Définition de l'hybridation des orbitales atomiques (OA).....	18

Table des matières

I.10.4.Gap direct et gap indirect.....	20
I.10.5.Structure des bandes d'énergie des semi-conducteurs III-V.....	21
I.11.Conclusion.....	21
Références.....	22

CHAPITRE II : Spintronique et Semi conducteurs magnétiques dilués

II.1.Introduction.....	24
II.2.Définition de Spin.....	24
II.3.La Spintronique.....	25
II.3.1.Définition de la Spintronique.....	25
II.3.2.Les applications de la spintronique.....	26
II.3.3.Les quatre principes de base de la spintronique.....	27
II.4.L'électronique de spin.....	28
II.4.1.La magnétorésistance géante(GMR) :	28
II.4.2.Les magnétorésistance tunnel (TMR).....	29
II.4.3.Mémoires magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM).....	30
II.5.Semi-conducteurs semi-magnétiques dilués (DMS).....	32
II.5.1.Classification des semi-conducteurs magnétiques.....	32
II.5.2.Les différents types des semi-conducteurs.....	33
II.5.2.1.Les DMS à basé des semi-conducteurs III-V.....	34
II.5.3.Avantage des DMS à base des semi-conducteurs III-V.....	35

Table des matières

II.6. Théorie du champ cristallin.....	35
II.6.1. Définition de la théorie du champ cristallin.....	35
II.6.1.1. Hypothèses de la théorie.....	36
II.6.2. Champ cristallin octaédrique.....	36
II.6.3. Champ cristallin tétraédrique.....	37
II.7. Les semi-conducteurs ferromagnétiques à haute température de Curie.....	38
II.8. Conclusion.....	39
Références.....	40

Chapitre III Méthodes de calcul

III.1. Introduction.....	42
III.2. Equation de Schrödinger.....	42
III.3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	43
III.4. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	44
III.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	44
III.4.2. Equations de Kohn-Sham.....	45
III.5. Les approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	47
III.5.1. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	47
III.6. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	47
III.7. Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	49
III.8. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	50
III.8.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	50
III.8.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	52
III.9. Le code WIEN2k.....	53
III.10. Diagramme de calcul du code Wien2k.....	55
Références.....	56

Chapitre IV Résultats de calcul et interprétations

IV.1.Introduction.....	58
IV.2.Propriétés structurales.....	58
IV.2.1.Description des structures.....	59
IV.2.2.Paramètres d'équilibre.....	60
IV.3.Propriétés électroniques.....	61
IV.4.Structure de bandes.....	62
IV.5 .Densités d'états électroniques (D.O.S).....	65
IV.6.Propriétés magnétiques des composés.....	68
IV.7. Conclusion.....	69
Références.....	70
Conclusion générale.....	71

Liste des figures

CHAPITRE I : Généralités sur les semi-conducteurs III-V

Figure I.1. Silicium dopé au Phosphore (dopage n) : a $T = 0K$ et b $T \neq 0$	6
Figure I.2. Silicium dopé au Bore (dopage p) : à $T = 0K$ et b $T \neq 0K$	7
Figure I.3. Structure Zinc-Blende (ZnS).....	12
Figure I.4. La structure de wurtzite ZnS.....	13
Figure I.5. Première zone de Brillouin de la structure blende de zinc.....	14
Figure I.6. Illustration des structures cristallines de C-BN.....	16
Figure I.7. Illustration des structures cristallines de h-BN.....	17
Figure I.8. L'hybridation des orbitales atomiques.....	19
Figure I.9. La structure des bandes d'énergie: gap direct et gap indirect.....	20
Figure I.10. Structure de bandes du phosphore de bore et de nitrure de bore.....	21

CHAPITRE II : Spintronique et Semi conducteurs magnétiques

dilués

Figure II.1. Représentation de: (a) spin up,(b) spin down.....	25
Figure II.2. Concepts et applications de la spintronique.....	26
Figure II.3. Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante. (a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle.....	29
Figure II.4. Principe de la TMR pour une jonction magnétique tunnel.....	30
Figure II.5. architecture d'une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions tunnels magnétiques.....	31

Liste des figures

Figure II.6. Classification des semi-conducteurs magnétiques. (A) Semi-conducteur magnétique concentré (CMS), (B) semi-conducteur magnétique dilué (DMS), (C) Semi-conducteur non magnétique.....	33
Figure II.7. Structures cristallines.....	34
Figure II.8. Disposition spatiale des cinq orbitales.....	36
Figure II.9. Influence du champ octaédrique sur les cinq niveaux d'énergie des orbitales.....	37
Figure II.10. Influence du champ tétraédrique sur les cinq niveaux d'énergie des Orbitalesd.....	38
Figure II.11. Température de Curie calculée pour différents semi-conducteurs avec un dopage 5 % de Mn et de $3,5 \times 10^{20}$ trous cm^{-3}	39

Chapitre III Méthodes de calcul

Figure III.1. Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	49
Figure III.2. Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions.....	50
Figure. III.3. La structure du programme Wien2k.....	55

Chapitre IV Résultats de calcul et interprétations

Figure IV.1. Préparation de la Structure ternaire $\text{B}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{N}$ et $\text{B}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{P}$	59
Figure IV.2. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour (a) BN et (b) $\text{B}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{N}$	60
Figure IV.3. La distribution des électrons sur deux niveaux eg et t_{2g} en utilisant le champ d'énergie tétraédrique.....	62
Figure IV.4. Structures de bandes polarisées en spin pour le spin majoritaire (up) et le spin minoritaire (dn) pour $\text{B}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{N}$ Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne pointillé).....	64

Liste des figures

- Figure IV.5.** Structures de bandes polarisées en spin pour le spin majoritaire (up) et le spin minoritaire (dn) pour $B_{0.875}V_{0.125}P$. Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne pointillée).....64
- Figure IV.6.** Densité totale et partielle du composé ternaire $B_{0.875}V_{0.125}N$66
- Figure IV.7.** Calcul des états de densités totales et partielles TDOS et PDOS polarisés en spin avec les états (3d, 3deg, 3dt2g) de V du composé $B_{0.75}V_{0.25}P$. Le niveau de Fermi est défini à zéro (ligne pointillée).....66

Liste des tableaux

CHAPITRE I : Généralités sur les semi-conducteurs III-V

Tableau I-1 : Quelques exemples des matériaux semi-conducteurs II-VI.....8

Tableau I-2 : Quelques exemples des matériaux semi-conducteurs III-V9

Tableau I-3 : Extrait de la classification périodique des éléments.....10

Tableau I-4 : Propriétés des principaux composés binaires III-V à 300 °K.....11

Tableau I.5 : Paramètres de chaque maille.....14

Chapitre IV Résultats de calcul et interprétations

Tableau IV.1 : Calcul de la constante de réseau (a), du module de masse (B) et de sa dérivée de pression (B') pour BN, BP et (B_{1-x}V_xP et B_{1-x}V_xN) à concentration (x=0.125) de vanadium.....61

Tableaux IV.2 : Calcul du caractère half- métallique ferromagnétique du gap E_g et halfmétallique du gap G_h des spins minoritaire pour B_{1-x}V_xP et B_{1-x}V_xN à la concentration(X=0.125).....63

Tableau IV.3 : Moment magnétique totale et local (en magnéton de Bohr μB) pour B_{0.875}V_{0.125}P et B_{0.875}V_{0.125}N.....69

Liste des abréviations

DMS	Dilutes magnetic semi conductor
GMR	Giant Magnetic résistance
TMR	Tunnel magnetic résistance
MRAM	Mémoires magnétiques à accès aléatoires
CMS	Concentrated Magnetic Semi-conducteurs
JTM	Jonctions tunnel magnétiques
DFT	Density functional theory
FPLAPW	Full potential- local approximation plane wave
LAPW	Linéaire Augmented plane wave
APW	Augmented plane wave
GGA	Generalized Gradient Approximation
GGA+U	Approximation du gradient généralisée avec la correction de l'Hubbard
Spin-FET	Spin Field Effect Transistor
Spin-LED	Spin Light Emitting Diode
LDA	Local Density Approximation.
DOS	Densités d'états
TDOS	Densités d'état total
PDOS	Densités d'état partielles
FM	Ferromagnétique
MT	Muffin-Tin
TC	Température curie
μ_B	magnéton de Bohr
HMF	demi-métallique ferromagnétique

Introduction générale

Introduction générale :

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

Les semi-conducteurs III-V sont des matériaux composés d'un ou plusieurs éléments de la colonne III (bore, gallium, aluminium, indium, etc.) et de la colonne V (arsenic, antimoine, phosphore, etc.) du tableau périodique de Mendeleïev, tels que l'arséniure de gallium, arséniure d'indium, nitrure de gallium, antimoniure de gallium, phosphure de bore ou des alliages ternaires tels que $B_{1-x}V_xN$. Ils présentent généralement une haute mobilité électronique et une bande interdite directe, et sont utilisés dans des applications optoélectroniques (diodes lasers, cellules solaires, etc.) ainsi qu'électroniques (transistors...). Après le Silicium, les matériaux semi-conducteurs les plus utilisés dans l'industrie, sont aussi utilisés en micro et optoélectronique. Ceci pour réaliser divers dispositifs tels que : les LEDs de couleur ou blanches, pour la signalisation, l'affichage couleur ou l'éclairage, les LEDs bleues ou violettes pour l'impression (laser) ou le stockage optique de données (CD et DVD), les détecteurs UV pour l'identification ou le guidage des missiles, pour la détection des incendies, ou pour des dosimètres UV personnels et les transistors haute fréquence, haute-puissance pour les radars ou la communication[1].

Les semi-conducteurs dilués sont composés d'un réseau hôte semi-conducteurs généralement de classes II-VI (ZnO, CdTe ...) ou III-V (GaAs, InAs ,AlP...) dans lequel est réalisé un dopage avec des ions portant un moment magnétique tel que les métaux de transition (Mn, Co, Cr ...) [2]. Récemment, des études approfondies ont été étudiées pour contrôler les propriétés de(DMS) comme BN dopé en Vanadium ($B_{1-x}V_xN$). Nous estimons bien sûr que nos produits seront de bons candidats pour les applications spintroniques.

Avant l'apparition de la spintronique, le spin de l'électron a toujours été négligé dans l'électronique qui repose sur une propriété essentielle de l'électron : sa charge électrique et le courant qu'elle produit en se déplaçant.

La spintronique permet d'exploiter une propriété supplémentaire de l'électron qui est son moment magnétique (ou "spin"). C'est une nouvelle technologie émergente permettant de nombreuses applications dans le domaine du stockage des données ; elle s'est développée après la découverte de la Magnétorésistance Géante (GMR) en 1988 [3] et elle est, aujourd'hui, en pleine expansion. Ses applications les plus directes se situent dans les domaines de la micro et nano électronique ; les dispositifs les plus représentatifs sont : l'utilisation de la GMR à la lecture des disques durs, les vannes de spin et les jonctions tunnel magnétiques (JTM) [4]. La spintronique a permis de donner naissance à plusieurs applications allant des disques durs des ordinateurs aux mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM) tout en passant par des composants plus futuristes actuellement développés en laboratoire tel que le transistor de spin, la spin-LED ou la logique magnétique reprogrammable [5] ; elle a ainsi participé pleinement à la miniaturisation accrue de la microélectronique.

Depuis une dizaine d'années, beaucoup de chercheurs se sont investis dans la recherche et le développement des matériaux destinés à l'électronique polarisée en spin ou spintronique. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) [6] forment une nouvelle classe de matériaux magnétiques, qui remplissent l'écart entre les ferromagnétiques et les semi-conducteurs. Il s'agit de semi-conducteurs (matrice hôte) dans lesquels des atomes magnétiques sont introduits (métaux de transition ou terres rares) en faible quantité (quelque % atomique). Ceci permet au semi-conducteur hôte de gagner des propriétés magnétiques tout en gardant ses propriétés électriques.

Les DMS ont un rôle très important dans l'injection de spin dans les semi-conducteurs ; fonction qui ne peut pas être accomplie par un métal, mais ils permettent aussi de contrôler leurs propriétés magnétiques ou électriques avec l'application d'un champ électrique ou magnétique externe.

Les études Ab-Initio menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, et ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales. Nous avons utilisé dans nos travaux le code wien2k, basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [7] duquel l'énergie d'échange et de corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé (GGA-WC) de Z. Wu, R.E.Cohen [8].

Le but de notre travail est l'étude théorique par les méthodes ab-initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du BN et BP dopé au vanadium. La présentation de

L'étude de ces travaux va s'articuler autour de plusieurs chapitres.

Dans le **premier chapitre** ; est consacré à la présentation des généralités sur nos matériaux semi-conducteurs à base de BP et BN, 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 des méthodes 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 binaires : le phosphore et le nitrure de bore ; composé ternaire phosphore de vanadium-bore ; nitrure de vanadium-bore et les propriétés électroniques (densités d'états et structures de bande), et les propriétés magnétiques du $B_{1-x}V_xP$ et $B_{1-x}V_xN$ à la concentration $X= 0.125$.

Bibliographies :

- [1] J. Y. Duboz, C. R. Acad. GaN as seen by the industry, Sci. Paris, t. 1, Série IV, p71, 80 (2000).
- [2] François Viot étude théorique de matériaux pour la spintronique, thèse doctorat, (2012).
- [3] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petro, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett, **61** (21) (1988) 2472.
- [4] M. Julliere, Phys. Lett. A, **54** (3) (1975) 225.
- [5] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, Rev. Mod. Phys, **76** (2) (2004) 323.
- [6] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, P.H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V.A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki, R. Zeller, Rev. Mod. Phys, **82** (2010) 1633.
- [7] Shiwu Gao, Computer Physics Communications 153, 190 (2003).
- [8] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73, 235116 (2006).

Chapitre I

*Généralités sur les semi-conducteurs
III-V*

I.1. Introduction :

Dans le monde des composants électroniques, les semi-conducteurs forment une classe bien définie avec des propriétés qui sont des sources d'intérêt en termes de connaissances et d'applications fondamentale.

Le succès industriel des dispositifs à semi-conducteurs est en grande partie dû aux technologies de pointe qui ont été développées pour leur préparation. Les semi-conducteurs ont pris une importance considérable dans notre vie. Ils sont à la base de tous les composants électroniques et optoélectroniques utilisés dans les systèmes informatiques, la télécommunication, la télévision, les voitures et les appareils électroménagers...[1].

Dans ce chapitre nous essayons de donner quelques notions relatives aux semi-conducteurs suivis par un rappel sur leurs propriétés structurales, physiques et électroniques des semi-conducteurs inorganiques BP et BN de classe III-V à l'état massif.

I.2. Différents types des matériaux :

Selon les propriétés électriques, les matériaux sont classés en trois catégories : conducteurs, isolants et semi-conducteurs.

I.2.1. Les conducteurs :

Les matériaux conducteurs ont une faible résistance au courant, leur conductivité σ est supérieure à 10^5 S/m. Dans ces matériaux une partie des électrons possède une énergie suffisante pour se libérer presque totalement des forces d'interaction avec le réseau. Ils peuvent alors circuler facilement dans un champ électrique macroscopique.

I.2.2. Les isolants :

Les matériaux isolants sont très résistifs au courant électrique, leur conductivité σ est inférieure à 10^{-6} S/m. Dans ces matériaux les électrons sont fortement liés aux atomes du réseau, ce qui nécessite beaucoup d'énergie pour les libérer.

I.2.3. Les semi-conducteurs :

Les matériaux semi-conducteurs ont une conductivité intermédiaire entre les matériaux isolants et les matériaux conducteurs : 10^{-6} S/m $< \sigma < 10^5$ S/m. Au zéro absolu de température, ils se comportent comme des isolants ; leur conductivité augmente avec la température contrairement aux matériaux conducteurs [2].

I.3. Différentes types des semi-conducteurs :

On distingue deux types de semi-conducteurs, l'un parfait dit intrinsèque et l'autre dopé appelé extrinsèque.

I.3.1. Semi-conducteur intrinsèque :

Un semi-conducteur intrinsèque est un semi-conducteur dépourvu de toute impureté susceptible de modifier la densité des porteurs. Les électrons de la bande de conduction ne peuvent résulter que de l'excitation thermique des électrons de la bande de valence [3].

I.3.2. Semi-conducteur extrinsèque :

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques. L'introduction des dopants crée des états accessibles à l'intérieur de ces bandes et rend le gap plus adapté à l'utilisation du semi-conducteur. On classe ces semi-conducteurs suivant le type de dopage [4].

I.3.2.1. Les semi-conducteurs extrinsèques dopés n :

Considérons par exemple les semi-conducteurs tétravalents tels que Si ou Ge. Ils cristallisent dans une structure où chaque atome est relié à quatre atomes voisins par des liaisons covalentes. Introduisons un atome ayant cinq électrons de valence (phosphore, arsenic, antimoine...). Il prend la place d'un atome du cristal. Parmi les électrons de l'impureté, quatre participeront aux liaisons avec les voisins et le cinquième restera célibataire. L'atome d'impureté est associé à un niveau d'énergie appelé niveau donneur qui se situe juste en dessous de la bande de conduction. Dans ce cas, le semi-conducteur est dit de type n [6].

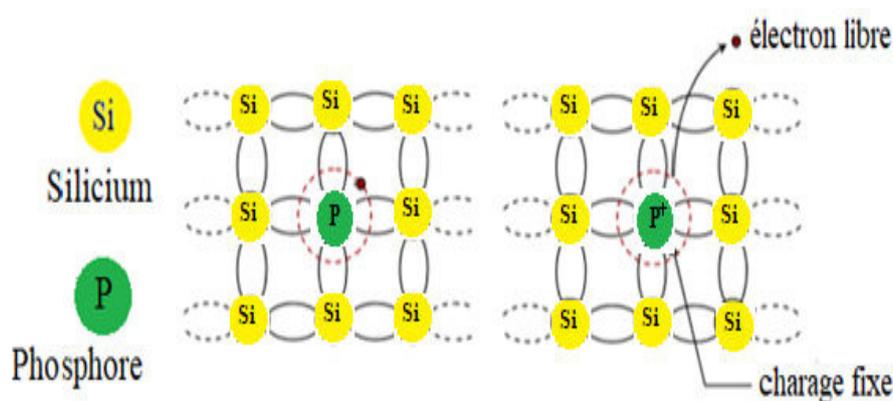


Figure I.1. Silicium dopé au Phosphore (dopage n) : a $T = 0K$ et b $T \neq 0$. [5]

I.3.2.2. Les semi-conducteurs extrinsèques dopés p :

Si on introduit un atome d'impureté ayant trois électrons de valence (bore aluminium ou gallium). Celui-ci ne peut saturer que trois liaisons. Ainsi une liaison par atome d'impureté manque et correspond un niveau d'énergie situé au-dessus de la bande de valence appelé niveau accepteur. Le semi-conducteur est dit de type p. [6]

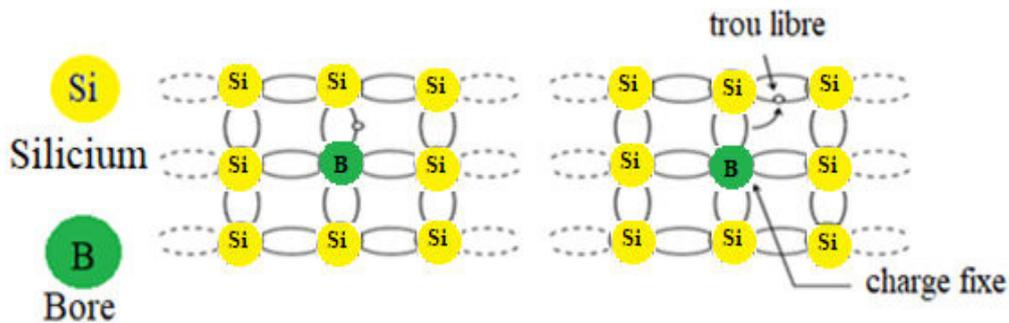


Figure I.2. Silicium dopé au Bore (dopage p) : à $T = 0K$ et b $T \neq 0K$. [5]

I.4. Les différents groupes des semi-conducteurs :

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

I.4.1. Groupe IV :

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

conducteurs et des isolants avec une constante de réseau de 0,436 nm et un écart d'énergie de 3,0 eV (413 nm).

Les semi-conducteurs suivants font partie des cristallogènes :

1-Semi-conducteurs élémentaires :

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

2-Semi-conducteurs composites :

* Carbure de silicium (SiC) * Silicium-germanium (SiGe)

I.4.2. Groupe II-VI :

Les semi-conducteurs suivants sont des alliages d'éléments appartenant au colonne 12 et aux calogènes. Quelques exemples des matériaux semi-conducteurs II-VI présentée sur le tableau (I-2).

Alliages binaires	Alliages ternaires
Sélénure de cadmium (CdSe)	Tellure de zinc-cadmium (CdZnTe)
Tellure de cadmium (CdTe)	Tellure de mercure-cadmium (HgCdTe)
Sélénure de zinc (ZnSe)	Tellure de zinc-mercure (HgZnTe)
Tellure de zinc (ZnTe)	Sélénure de zinc mercure (HgZnSe)

Tableau I-1 : Quelques exemples des matériaux semi-conducteurs II-VI

I.4.3. Groupe III-V :

Un semi-conducteur III-V est un semi-conducteur composite fabriqué à partir d'un ou plusieurs éléments de la colonne III du tableau périodique des éléments (bore, aluminium, gallium, indium, etc.), et d'un ou plusieurs éléments de la colonne V (azote, phosphore, arsenic, antimoine, etc.). Les semi-conducteurs III-V présentent un grand intérêt en raison de leurs propriétés :

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

Ces matériaux sont principalement utilisés en microélectronique pour des circuits intégrés, dans les cellules photovoltaïques et dans les dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes (DEL ou LED en anglais).

Quelques exemples des matériaux semi-conducteurs III-V présentée sur le tableau (I-3).[7]

Alliages binaires	Alliages ternaires
Nitride de bore (BN)	Nitride de gallium-indium (InGaN)
Phosphure de bore (BP)	Arséniure de gallium-indium (InGaAs)
Nitride d'indium (InN)	Arséniure-antimoniure d'indium (InAsSb)
Phosphure de gallium (GaP)	Arséniure-phosphure de gallium (GaAsP)
Arséniure de gallium (GaAs)	Phosphure de gallium-indium (InGaP)

Tableau I-2 : Quelques exemples des matériaux semi-conducteurs III-V.

I.5. Définition des semi-conducteurs III-V :

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des composés formés à partir d'un élément de la troisième (III) colonne et d'un élément de la cinquième (V) colonne de la classification périodique de Mendeleïev. Le tableau (I.1) regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut et bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique).

Ces composés sont stables dans la structure zinc-blende, et parfois ce cristallisent dans la structure wurtzite [8].

Lorsque l'électronégativité de bore est moins (électronégativité est de 2.04 sur l'échelle de Pauling) que le phosphore et l'azote (électronégativité est de 2.19 et 3.04 respectivement sur l'échelle de Pauling) deux atomes phosphore et l'azote attirer les électrons de Bore.

Les matériaux semi-conducteurs de la colonne III de la classification de Mendeleïev possèdent trois électrons de valence sur leurs dernières orbitales s et p. On prend l'exemple de l'indium qui a la structure électronique $5S^25P^1$ par contre les éléments de la colonne V ont cinq

électrons de valence sur leurs dernières orbitales $nS^2n^3P^3$. L'arrangement des atomes forme des orbitales atomiques hybrides de type SP^3 [9].

III	IV	V
Bore 5 B 10,8135	Carbone 6 C 12,0106	Azote 7 N 14,006855
Aluminium 13 Al 26,9815385	Silicium 14 Si 28,085 (1)	Phosphore 15 P 30,97376200
Gallium 31 Ga 69,723 (1)	Germanium 32 Ge 72,630 (8)	Arsenic 33 As 74,921595
Indium 49 In 114,818 (1)	Étain 50 Sn 118,710 (7)	Antimoine 51 Sb 121,760 (1)

Tableau I-3 : Extrait de la classification périodique des éléments.

Dans cette étude nous avons utilisés les alliages binaires des semi-conducteurs III-V, nitrure de bore **BN** phosphure de bore **BP**.

I.6. Les différents types des composés des S/C III-V :

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

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

I.6.1. Les composés binaires :

L'étude de leur structure de bandes montre toutefois, que les éléments les plus légers donnent des composés dont la bande interdite est large et indirecte, et dans laquelle la masse effective des électrons est élevée. Des matériaux, comme les composés contenant du bore, ou de l'aluminium, sont ainsi moins intéressants pour l'électronique rapide. Le tableau (I.4) résume cette situation en donnant l'énergie de bande interdite (E_g), la température de fusion (T_m) à 300 K, la longueur d'onde (λ_g) correspondant à E_g et la constante de maille

-le pas (a_0) du réseau à 300 K, des semi-conducteurs binaires comme l'arséniure de gallium (GaAs), l'antimoniure de gallium (GaSb), le phosphure d'indium (InP), l'arséniure d'indium (InAs), l'arséniure d'aluminium (AlAs)... [10]

	$a_0(\text{Å})$	$T_m(\text{C}^\circ)$	$E_g(\text{eV})$	$\lambda_g(\mu\text{m})$	gap
AlP	5.463	>2000	2.45	0.51	indirecte
AlAs	5.661	1740	2.16	0.57	Indirecte
AlSb	6.138	1050	1.65	0.75	Indirecte
GaP	5.449	1467	2.26	0.55	Indirecte
GaAs	5.653	1238	1.42	0.87	Directe
GaSb	6.095	706	0.72	1.85	Directe
InP	5.868	1058	1.35	0.92	Directe
InAs	6.058	942	0.36	3.44	Directe
InSb	6.497	530	0.17	7.30	Directe

Tableau I-4 : Propriétés des principaux composés binaires III-V à 300 °K [10].

I.6.2. Les composés ternaires et quaternaires :

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

Composés Ternaires : S'il y a substitution de 2 atomes sur l'un des sous réseaux, soit,

$A_xA'(x-1)B$. Exemple $La_xY_{(1-x)}Bi$, lorsque la composition exacte compte peu, on écrit tout court $LaYBi$.

Composés Quaternaires 1+3 : S'il y a substitution de 3 atomes sur des sous réseaux soit :

$A_xA'yA''(1-x-y)B$. Exemple $Ga_xIn_yAl_{(1-x-y)}As$.

Composés Quaternaires 2+2 : S'il y a substitution de 2 atomes sur chacun des deux sous

réseaux, soit, $A'_xA''(1-x)B'yB''(1-y)$. Exemple : $Ga_xIn_{(1-x)}PyAs_{(1-y)}$.

I.7. Propriétés physiques des semi-conducteurs III-V :

Les matériaux sont exposés à des agents extérieurs auxquels ils sont soumis (milieu extérieur). La réaction du matériau vis-à-vis de l'agent extérieur est appelée propriété. Les propriétés du matériau dépendent de sa composition et de sa structure mais pas de sa forme et de ses dimensions [4].

I.7.1. Propriétés structurales :

Les propriétés structurales sont importantes dans l'étude des différentes propriétés physiques (élastiques, électroniques, optiques et les phonons) d'un matériau d'un point de vue microscopique. Dans cette partie on étudie la structure cristalline, le système cristallin [11].

I.7.1.1. Structure cristalline :

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

I.7.1.1.1. Structure Zinc-Blende :

La plupart des matériaux III-V se cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc Blende" présentée sur la figure (I-3). Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant, est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, l'un étant constitué des atomes de l'élément III, l'autre des atomes de l'élément V [12,13,14,15,16]. Ces deux sous-réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube, d'une quantité $(a_0/4, a_0/4, a_0/4)$, a_0 étant le paramètre cristallin, c'est-à-dire la longueur de l'arête du cube élémentaire.

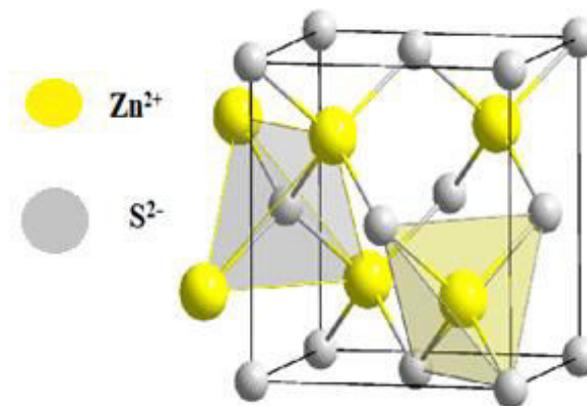


Figure I.3 : Structure Zinc-Blende (ZnS)

I.7.1.1.2. structure wurtzite :

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

composés, la wurtzite n'est pas la forme préférentielle du cristal ordinaire, mais cette structure peut être favorisée dans les formes nanocristallines du matériau.

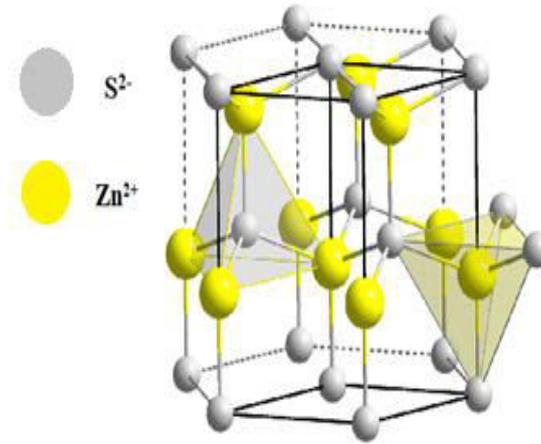


Figure I.4 : la structure de wurtzite ZnS.

I.7.1.1.3. La première zone de Brillouin :

La première zone de Brillouin est définie comme étant la maille primitive dans l'espace réciproque ou la maille de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais [17]. Cette zone représente la maille la plus compacte, où les états propres sont caractérisés par un vecteur d'onde \mathbf{k} dans la maille primitive de l'espace réciproque périodique.

La première zone de Brillouin pour la structure blende de zinc est montrée sur la Figure. I.5. Cette structure montre les mêmes points de hautes symétries Γ , X, L, et W.

1- Le point Γ a les coordonnées $k_x = k_y = k_z = 0$

2- Le point X situé au centre d'une facette de l'octaèdre appartenant à l'un des axes k_x ,

k_y ou k_z avec l'une des faces carrées. Nous avons donc $\mathbf{k}_x = \frac{2\pi}{\alpha} \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right)$.

3- Le point L est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre ayant les coordonnées

$$\mathbf{k}_L = \frac{2\pi}{\alpha} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right).$$

4- Le point W se trouve sur l'un des sommets des faces carrées et de coordonnées

$$\mathbf{k}_W = \frac{2\pi}{\alpha} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \right).$$

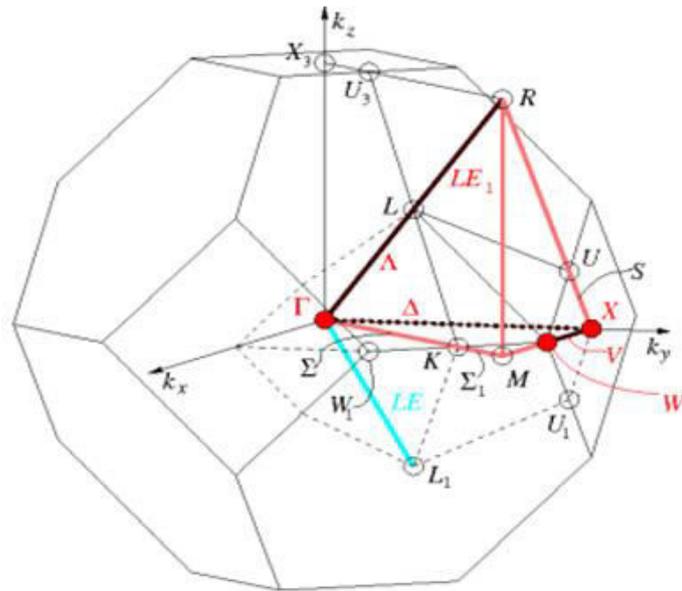


Figure. I.5. Première zone de Brillouin de la structure blende de zinc.

I.7.1.1.4 - Les propriétés des deux maille (ZnS blende et wurtzite) :

	ZnS blende	ZnS wurtzite
La maille	Cubique à face center (cfc)	Hexagonal
Paramètre de maille	$a = 5.409 \text{ \AA}$ $Z = 4$ $\rho = 4.1 \text{ g.cm}^{-3}$	$a = 3.811 \text{ \AA}$ $b = 6.234 \text{ \AA}$ $Z = 6$ $\rho = 4.1 \text{ g.cm}^{-3}$
Motif périodique	ZnS	Zn ₂ S ₂
Coordonnées des ions	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)	S ²⁻ : (0, 0, 0) ; (2/3, 1/3, 1/2) Zn ²⁺ : (2/3, 1/3, 1/8) (0, 0, 5/8)
Distance interatomique	$D_{\text{Zn-S}} = 2.342 \text{ \AA}$	$D_{\text{Zn-S}} = 2.342 \text{ \AA}$ $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.6 \text{ \AA}$ $r_{\text{S}^{2-}} = 1.84 \text{ \AA}$
Coordinance	$[\text{Zn}^{+2}] = 4$ $[\text{S}^{-2}] = 4$	$[\text{Zn}^{+2}] = 4$ $[\text{S}^{-2}] = 4$

Tableau I.5: Paramètres de chaque maille[18].

I.8. Définitions des matériaux étudiés :

I.8.1. Définition de La nitrure de bore (BN) :

Le nitrure de bore (BN) est un composé chimique qui ne se trouve pas dans la nature. La première synthèse de ce composé a été réalisée en 1842 par Balmain [19] en utilisant la réaction de l'acide borique fondu sur du cyanure de potassium. et est une molécule géante qui peut être comparée au graphite, et c'est une céramique non oxydante. Ce composé est chimiquement stable et ne se dissout qu'environ 3000 °C, sous l'action de très grandes pressions, peut être converti en borazon substance plus dure que le diamant.

I.8.2. Définition de phosphure de bore BP :

Le phosphure de bore (ou mono phosphure de bore) est un composé inorganique de phosphore et de bore. C'est un semi-conducteur III-V avec un gap direct (l'énergie de bande interdite de BP est : 2,1 eV)[20,21] qui adopte une structure de type blende. Le phosphure de bore est utilisé, entre autres, en tant que matériau dans des diodes électroluminescentes (LED) particulières. (Le phosphure de bore est utilisé, entre autres, en tant que matériau dans des diodes électroluminescentes (LED) particulières).

I.8.3. Définition de Vanadium :

Le vanadium est un élément très dispersé qui se trouve dans environ 65 minéraux à de faibles concentrations. Il représente environ 0,014 % de la croûte terrestre. Il fut découvert en 1801 à Mexico par A.M. Del Rio contesté, puis redécouvert en 1831 par N. G. Selfström à Falun, en Suède. Son nom vient de Vanadis qui déesse de la beauté dans la mythologie scandinave. Le symbole du vanadium est V, de numéro atomique 23 et de configuration électronique $[Ar] 3d^3 4s^2$ situé à la 5ème colonne du tableau de Mendeleïev [22].

I.9. Propriétés structurelles des matériaux (BN) :

Le nitrure de bore (BN) cristallise sous trois formes différentes, la structure hexagonale (h-BN), la structure cubique (c-BN) et la structure wurtzite (w-BN).

I.9.1. La phase structure cubique (c-BN) :

Elle cristallise selon une maille de type blende (sulfure de zinc) et présente un empilement de type ABCABC (Figure I.6). Dans cette structure, les liaisons BN sont entre orbitales hybrides SP^3 (liaison σ). Le c-BN est un semi-conducteur à très grande bande interdite (ou "gap") indirecte (6.4 eV) [23, 24, 25], il a une très bonne conductivité thermique, il est le deuxième matériau après le diamant pour la dureté [26], et il est très inerte chimiquement. Toutes ces propriétés confèrent à ce matériau un intérêt industriel et technologique [27]. Le c-

BN a notamment des applications dans des domaines tels que la microélectronique et la mécanique.

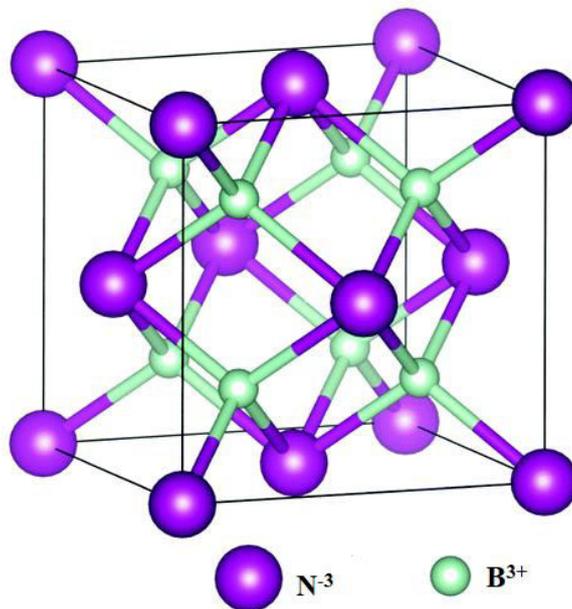


Figure I.6. Illustration des structures cristallines de c-BN

I.9.2. La phase structure hexagonale (h-BN) :

Elle est similaire au graphite de par sa structure et ses paramètres cristallins très proches ($a=0.2464$ nm et $c=0.6738$ nm pour le graphite)[28]. Ces deux composés présentent une structure dite en feuillets, formée de l'empilement de type ABAB de plans de BN pour le h-BN et de carbone pour le graphite. Cependant, la différence de nature chimique des éléments B et N dans les plans a pour conséquence que les hexagones se superposent parfaitement d'un plan à l'autre alors qu'ils sont décalés dans le graphite, comme on peut le voir sur les (Figure I.7). De plus, les différentes couches de BN sont superposées de telle manière que les atomes de bore des hexagones de la couche inférieure font face aux atomes d'azotes de la couche supérieure. Les liaisons entre les différents plans sont de type Van der Waals dans le graphite et présente un certain caractère ionique dans le h-BN: les plans sont espacés de 3.3\AA . Les hexagones constituant les feuillets sont formés de liaisons covalentes BN d'une distance de 1.45\AA (hybridation SP^2). La force de la liaison BN dans le plan est donc beaucoup plus forte que celle entre les plans. C'est la particularité de cette structure qui est à l'origine des propriétés électroniques, vibrationnelles et optiques du h-BN.

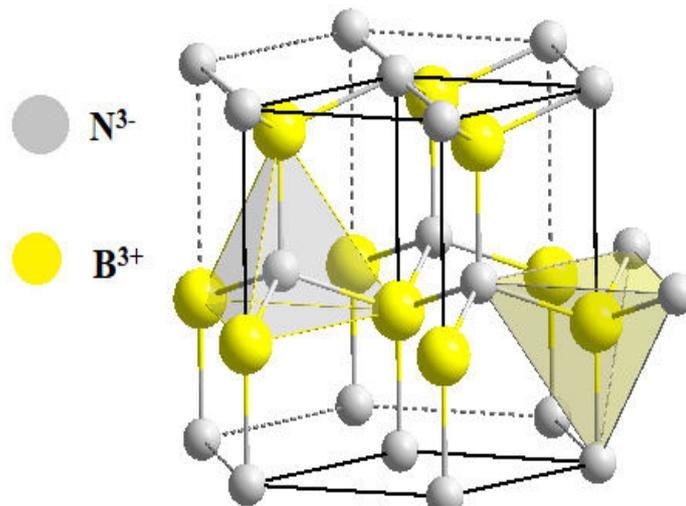


Figure I.7. Illustration des structures cristallines de h-BN

I.9. 3. Les phases structure wurtzite (w-BN) :

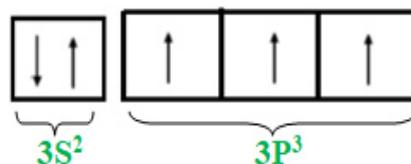
Ont des structures cristallines qui sont respectivement similaires au c-BN et au h-BN. Le w-BN est formé de l'empilement de plans ABAB avec des liaisons BN présentant une hybridation sp^3 . Le r-BN est formé de l'empilement de plans ABCABC avec des liaisons BN sp^2 , comme dans le h-BN [29]. Les synthèses de ces composés sont toutes réalisées à hautes pressions : le w-BN est obtenu par compression statique de h-BN, à des températures inférieures à celles appliquées pour la formation de c-BN; le r-BN, phase du BN la moins étudiée à ce jour, est formé par réaction du bore et de l'ammoniac à haute pression et haute température (HPHT).

I.10. Propriétés électroniques :

I.10.1 Structure électronique du phosphore (P) :

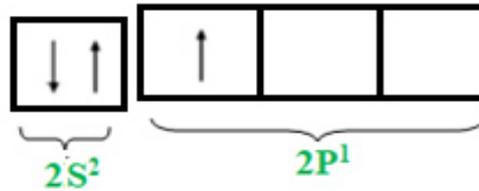
Dans l'atome du phosphore (P) il y a **15** électrons, la configuration électronique du phosphore est donnée par la forme condensée suivante : **P: [Ne] $3s^2 3p^3$**

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



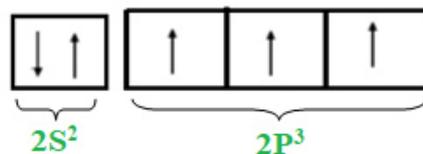
I.10.2. La structure électronique du bore B et l'azote N :

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



L'atome d'azote possède 7 électrons, la configuration électronique de bore est donnée par la forme condensée suivante : $N : [He]2S^2 2P^3$

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



I.10.3. L'hybridation des orbitales atomiques :

I.10.3. 1. Définition de l'hybridation des orbitales atomiques (OA) :

C'est le mélange (combinaison linéaire) des orbitales atomiques (OA) d'un atome appartenant à la même couche électronique (ns , np) de manière à former de nouvelles orbitales qui permettent de mieux décrire qualitativement les liaisons entre les atomes.

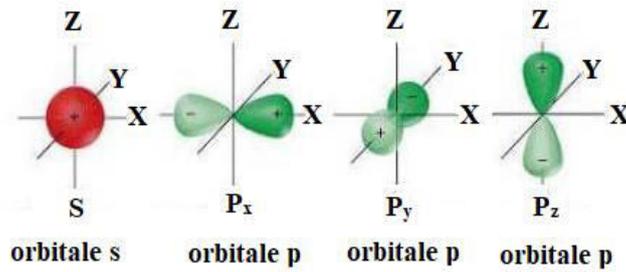
Il s'agit de nouvelles fonction mathématiques (ou Orbitales atomiques hybrides OAH) pour décrire les électrons. Après recombinaison, on génère autant d'OAH qu'il y a d'OA qui ont été recombinaison.

1-Pour les liaisons simples, il s'agit d'une hybridation de type SP^3 . (L'eau, l'éthane : hybridation tétragonale)

2- Pour les liaisons doubles, il s'agit d'une hybridation de type sp^2 . (Ethylène: carbone trigonal)

3-Pour les liaisons triples, il s'agit d'une hybridation de type sp . (Ethyne : carbone diagonale).

Représentation des orbitales atomiques S et P



3 Orbitales atomique hybrides : sp³, sp² et sp

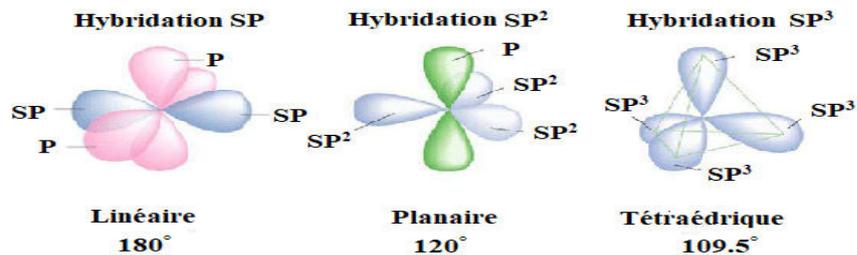
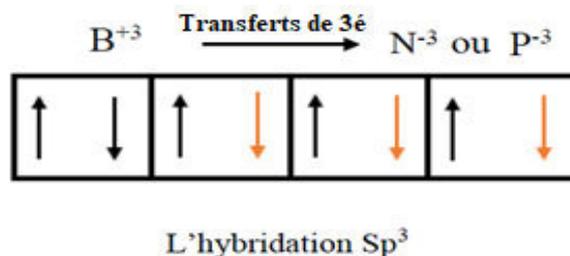


Figure I.8. L'hybridation des orbitales atomiques.

Les matériaux semi-conducteurs III-V ont huit électrons par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques. Les autres électrons n'interviennent pas dans les propriétés optiques des hétéro structures. Les orbitales de type s et de type p de chaque atome (comme exemple le phosphore P ou l'azote N s'hybrident avec les orbitales des atomes le bore B), et forment des liaisons covalentes tétraédriques de type sp³ : 4 orbitales liantes et 4 orbitales antiliantes. Les quatre orbitales liantes donnent lieu à quatre bandes d'énergie, chacune deux fois dégénérée de spin, et forment la bande de valence.



I.10.4. Gap direct et gap indirect :

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde k .

Le gap étant défini, comme étant la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence [6].

Les structures de bandes représentées sur la figure (I-3) font apparaître deux types fondamentaux de semi-conducteurs :

Les semi-conducteurs à gap direct : si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde k .

Les semi-conducteurs à gap indirect : si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde k .

La distinction entre les semi-conducteur à gap direct et indirect est très importante, notamment, dans les processus radiatifs, les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi-conducteurs à gap direct que dans les semi-conducteurs à gap indirect [30].

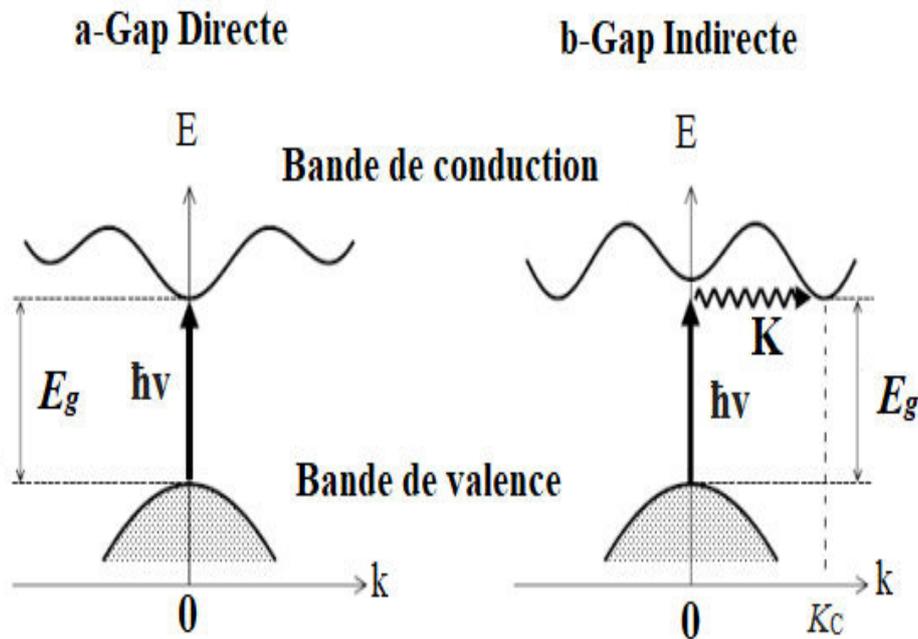


Figure I.9. La structure des bandes d'énergie: gap direct et gap indirect [31].

I.10.5. Structure des bandes d'énergie des semi-conducteurs III-V:

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leurs vecteurs d'onde [15]. On les représente donc dans l'espace réciproque, et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin [16].

Elles se décomposent en bandes de conduction la plus haute, la bande de valence la plus basse, et la bande interdite qui les sépare, qui détermine principalement les propriétés de transport du semi conducteur [32]. présente l'allure typique de la figure I-8 représentant la structure de la bandes de nitrure de bore et le phosphure de bore .

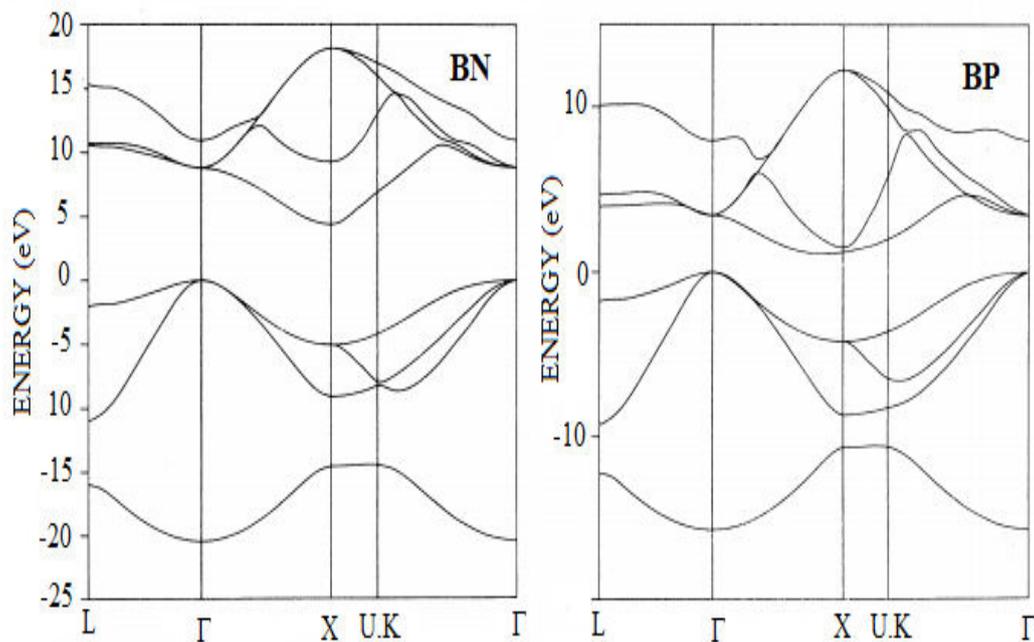


Figure I.10. structure de bandes du phosphure de bore et de nitrure de bore [34].

La masse effective des électrons étant inversement proportionnelle à cette courbure, ceci explique pourquoi dans les semi-conducteur III-V comme le : GaAs, InP, BP ou bien ,BN...etc, la masse effective des électrons en point (Γ) est très faible, et par conséquent, la mobilité électronique est élevée [16].

I.8. conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté des notions générales sur les matériaux semi-conducteurs III-V ont été présentées dans ce chapitre, ainsi que les propriétés électroniques de ces composés binaires (III-V).

Références :

- [1] A. Bali, (Etude comparative entre les cellules solaire de type $p^+ -AlGaAs/ p-GaAs /n-GaAs$ et une autre de type $n^+ -AlGaAs/n- GaAs/p- GaAs$) mémoire de magister, université Mohamed Kheider de Biskra, Algérie (2014).
- [2] B. Salamé, (Mesure de Charges dans les Matériaux Semi-conducteurs et les Métaux avec une Méthode Élasto-électrique) .Docteur de l'université pierre et marie curie. 19 Juin 2015
- [3] k. Sabah, (Etude des Propriétés Structurales et Electroniques des Semi-conducteurs Binaires CaX ($X=S, Se, Te$)). Mémoire de master Université Larbi Tébessi, Algérie (2016).
master
- [4] B.Salim, ("Etude des propriétés physiques des composés semi-conducteurs A_2PtH_6 , ($A=K, Rb, Cs$), $NaXIrH_6$ ($X= Ca, Sr, Ba$) et $Be_xMg_{1-x}S_yTe_zSe_{1-y-z}$ par ab initio."). Doctorat ES-Sciences, Université Ferhat Abbas Setif 1(2015).
- [5] A. Chovet P. Masson. Département Micro-électronique et Télécommunications
- [6] B.N. Brahmi, Thèse Doctorat, Univ Abou Bakr Belkaid Tlemcen (2013)
- [7] https://fr.wikipedia.org/wiki/Liste_de_matériaux_semi-conducteurs.
- [8] J. Bolinsson, Philippe Caroff, Bernhard Mandl, Kimberly A Dick, « Wurtzite–zinc blende superlattices in InAs nanowires using a supply interruption Method », Nanotechnology, vol. 22, n° 26, (2011)
- [9] H. Mezouar,(Etude comparative de caractère demi-métallique dans les semi-conducteurs magnétiques dilués type BP et InP). Mémoire de master. Université , Dr. Tahar Moulay, de Saida. Algérie (2019).
- [10] N. Boubaaya,(Etude eT Simulation du Diode Laser à base de semi-conducteurs III-V (InGaAsP-InP)). Mémoire de master. Université mohamed boudiaf - m'sila. Algérie (2017).
- [11] John H. Davies, The physics of low-dimensional Semiconductors, Cambridge University Press, (1998).
- [12] S.Laval .Physique des semi-conducteurs III-V, Ecole d'été d'optoélectronique(2002). [13] Gerald Bastard, Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures, Les éditions de physique, paris, (1988).
- [14] Peter Y.YU,Manuel Cardona. Fundamentals of semiconductors Physics and materials properties. Springer (2001).
- [15] C. Kittel .Introduction a la physique de l'état solide, Dunode (1972)
- [16] J.S. Blakemore .Semi conducting and other major properties of gallium arsenide.J.Appl.phys.53(10) .October (1982).

- [17] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, "Physique des solides", EDP Sciences, (2002).
- [18] A. Zaabar, (Dépôt de couches mince de ZnS dopées Al par la méthode de croissance en solution (SGT)). Mémoire de Master. Université A. MIRA - Béjaïa – Algérie (2013)
- [19] W. H. Balmain. Journal of Praktical Chemistry, 27 :422, 1842.
- [20] P. Popper, T. A. Ingles, Boron Phosphide, a III–V Compound of Zinc-Blende Structure, Nature, 1957, vol. 179, p. 1075
- [21] O. Madelung, Semiconductors: Data Handbook, Birkhäuser, p. 84–86. 2004.
- [22] A. Manseri (Valorisation des matériaux supportés VO₂/MxO_y (ZrO₂, SiO₂, CeO₂) dans la réaction d'oxydation du cyclohexène avec TBHP comme oxydant). Mémoire de master en chimie. Université de Tlemcen .Algérie (2017).
- [23] Roberto Cossio. Low temperature cathodoluminescence spectroscopy of wide band-gap materials. Thèse de doctorat, Université de Turin, 2006.
- [24] T. Taniguchi. K. Watanabe. Synthesis of high purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba-BN solvent. J. Cryst. Growth, 303 :525, 2007.
- [25] D. A. Evans, A. G. McGlynn, B. M. Towlson, M. Gunn, D. Jones, T. E. Jenkins, R. Winter, N. R. J. Poolton. Determination of the optical band gap energy of cubic and hexagonal boron nitride using luminescence excitation spectroscopy. J. Phys.: Cond. Matter., 20:075233, 2008.
- [26] R. H. Wentorf ; R.C. DeVries ; F. P. Bundy. Sintered superhard materials. Science, 208 :873, 1980.
- [27] T. Taniguchi, S. Yamoka. Spontaneous nucleation of cubic boron nitride single crystal by temperature gradient method under high pressure. J. Cryst. Growth, 222:549, 2001.
- [28] R. S. Pease. An X-ray study of boron nitride Acta Cryst. 5, 356-361,1952.
- [29] J. Huang ; Y. T. Zhu. Advances in the synthesis and characterization of boron nitride. Defect and di_fusion Forum, 186-187 :1, 2000.
- [30] A. Aouina, Mémoire de Magister en physique, Univ Mentouri Constantine.
- [31] N.TOUKA (Dispersion des nano-cristaux semi conducteurs dans des matrices à large bande interdite : Etude des propriétés optiques). Doctorat es-Science en Physique. Université Constantine1
- [32] Youla Fatima-Zohra, Modélisation de structure guide d'onde en semi-conducteurs III-V pour la commutation optique. Mémoire de magister Université de Canstantine (2003).
- [34] Rodriguez-Hernandez, P., M. Gonzales-Diaz, A. Munoz, Electronic and structural properties of cubic BN and BP. Phys. Rev. B **51**, **11** (1995), 14705-14708.

Chapitre II

*Spintronique et Semi-conducteurs
magnétiques dilués*

II.1. Introduction :

Depuis la découverte du premier transistor en 1947 jusque-là, l'électronique classique est basée sur le contrôle de courants de charge, électrons de charge négative et trous de charge positive. Les composants les plus simples (amplificateurs, filtres) aux plus complexes (mémoires, microprocesseurs), sont réalisés avec des matériaux semi-conducteurs, majoritairement à base de silicium [1].

L'électronique de spin, ou spintronique est une nouvelle thématique de recherche en plein essor depuis la fin des années 80. Les premières structures étudiées dans ce domaine sont constituées de multicouches métalliques ferromagnétiques. Leur principe de fonctionnement est lié à une propriété des métaux ferromagnétique relative au spin des électrons en injectant des porteurs dont le spin est polarisé suivant la direction de leur moment magnétique. De tels dispositifs sont déjà utilisés au niveau industriel en tant que capteurs de champ magnétique pour têtes de lecture de disques durs ou des mémoires MRAM Magnétique [2].

Albert Fert et ses collaborateurs ont ainsi pu mettre en évidence la magnétorésistance géante (GMR) en 1988. Son utilisation a permis d'augmenter les capacités de stockage des disques durs des ordinateurs. Albert Fert et Peter Grünberg se sont ainsi vu décerner le prix Nobel de physique en 2007 pour leur découverte [3].

Aujourd'hui, l'électronique de spin est à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre de défis technologiques qui conditionnent la réalisation de nouveaux dispositifs. Parmi eux, les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) font désormais l'objet de nombreuses études et c'est l'objet de notre étude [3].

II.2. Définition de Spin :

Le spin est, en mécanique quantique, une observable un peu mystérieuse, qui n'a pas d'analogue classique bien précis contrairement à l'impulsion, au moment cinétique, à la position... Et pourtant on s'en fait souvent une idée en l'associant à un moment cinétique intrinsèque de la particule. Ainsi les électrons qui ont un spin $1/2$ et dont la projection sur une direction arbitraire peut prendre les valeurs $\pm 1/2$ sont souvent décrits comme des toupies tournant dans un sens ou dans l'autre. Le spin des électrons intervient de façon prépondérante dans tous les domaines de la physique : l'expérience de Stern et Gerlach a été cruciale pour élaborer la mécanique quantique; les expériences de collisions, à très hautes énergies,

d'électrons polarisés ont confirmé les théories unifiant les interactions faibles et électromagnétiques ; la liaison chimique covalente se fait par association de deux spins opposés. En physique du solide, le spin des électrons est à l'origine du magnétisme. En effet, on associe au spin un moment magnétique élémentaire et, dans un solide magnétique, l'aimantation provient de ce qu'il existe davantage de spins électroniques pointant dans une direction que dans la direction opposée [4].

Quand on lui applique un champ magnétique approprié, le spin de l'électron bascule d'une orientation à l'autre. On peut le représenter comme une minuscule aiguille de boussole fixée sur chaque électron. Les deux valeurs qu'il peut prendre sont appelées spin haut (up) et spin bas (down) : si la rotation se fait d'ouest en est alors le spin est haut (figure II.1.a), et si la rotation est, d'est en ouest alors le spin est bas (figure II.1.b)

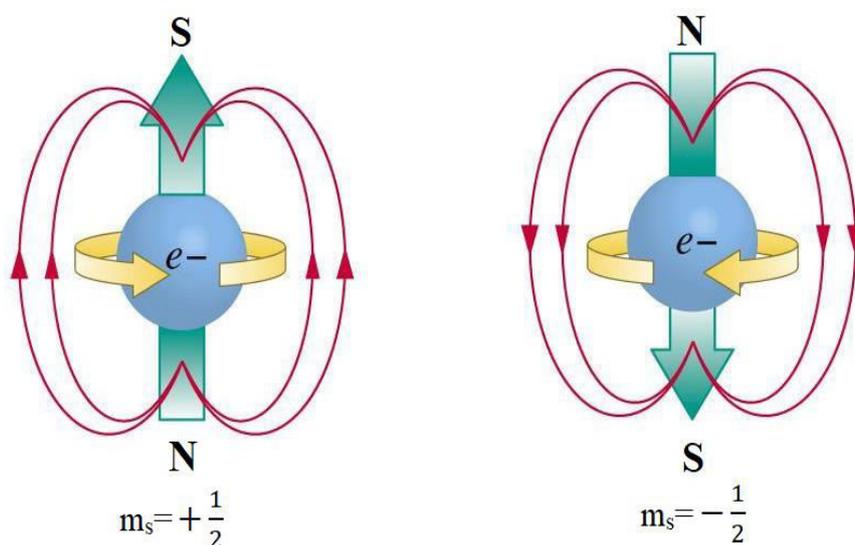


Figure II.1: Représentation de: (a) spin up,(b) spin down [5].

II.3. la Spintronique :

II.3.1.Définition de la Spintronique :

L'électronique de spin est née en 1988, année de découverte de la magnétorésistance géante par les équipes d'Albert Fert [6,7] en France et Peter Grunberg [8] en Allemagne, et pour laquelle le prix Nobel de physique 2007 leur a été attribué. Il est important de revenir sur cette découverte qui a été la première utilisation de la polarisation en spin des électrons dans le cadre de l'électronique, c'est-à-dire du transport de charge. Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord

suggérée par Mott en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la des années.

II.3.2. Les applications de la spintronique :

La spintronique, dans laquelle les degrés de liberté de charge et de spin des électrons peuvent être utilisés simultanément pour produire des dispositifs dotés de nouvelles fonctionnalités, est devenue un sujet d'intérêt croissant. En spintronique, les spins d'électrons doivent être conservés dans le temps et dans l'espace. Ainsi, la dimension du dispositif spintronique doit être inférieure à la longueur de diffusion de spin et au temps de relaxation de spin, ce qui nécessite une nanotechnologie. La magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR) sont principalement utilisées en spintronique comme base physique. La GMR et les matériaux TMR faiblement résistifs ont été commercialisés dans lesdisques durs en tant que têtes de lecture. Les matériaux TMR sont également fortement attendus pour être appliqués aux mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM)[9].

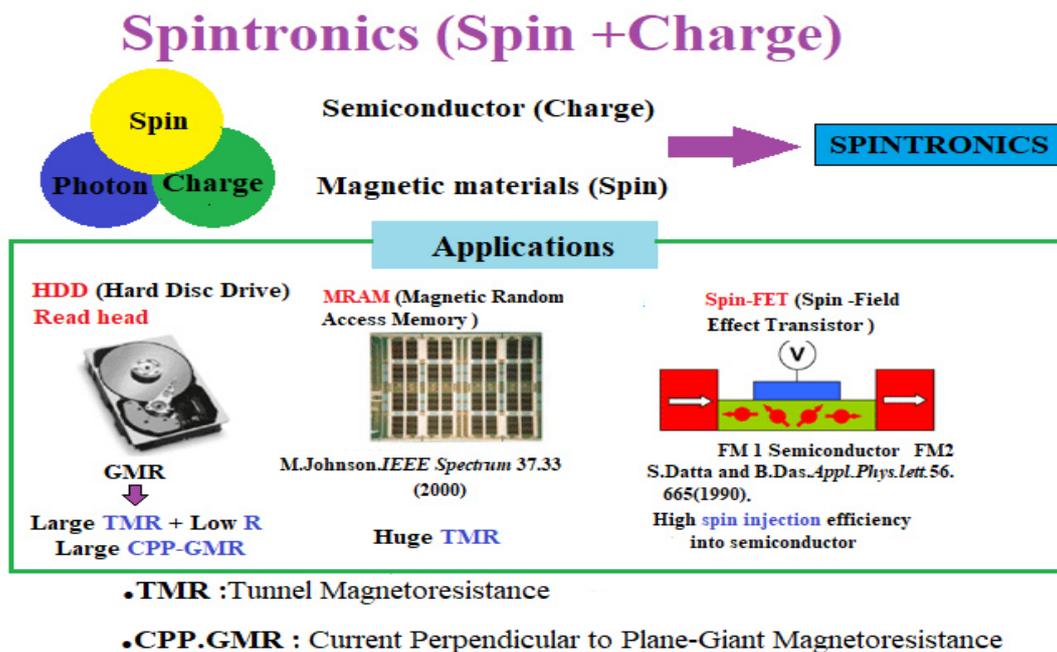


Figure II.2 : Concepts et applications de la spintronique[9].

La spintronique prend également l'attention du domaine des semi-conducteurs tels que les spin-FET (les transistors à rotation du spin), les ordinateurs quantiques de spin, les semi-conducteurs magnétiques, etc. Cependant, ces domaines de recherche sont actuellement en phase de développement [9].

II.3.3. Les quatre principes de base de la spintronique :

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

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

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

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

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

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

II.4. L'électronique de spin :

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

II.4.1. La magnétorésistance géante (GMR) :

Le principe de fonctionnement d'une GMR est basé sur un empilement de multicouches métalliques, ferromagnétiques et non magnétiques, par exemple de Fe et Cr[10.11]. Un changement de résistance important est observé lorsque sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives, basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné.

Afin d'illustrer le principe de fonctionnement de l'effet GMR, on considère deux configurations caractérisées par un empilement de deux couches ferromagnétiques à magnétisation parallèle (Figure II.3.a) et antiparallèle (Figure II.3.b) séparées par une couche conductrice non-magnétique [12]. Les électrons qui participent à la conduction électrique peuvent avoir un spin parallèle (majoritaire \uparrow) ou opposé (minoritaire \downarrow) par rapport à l'aimantation des couches. Les trajectoires des électrons sont déterminées par leur spin car les phénomènes de diffusion sont forts dans le cas d'un spin opposé à la magnétisation et plus faible dans le cas contraire. Dans la configuration avec des couches à magnétisation parallèle les électrons de spin majoritaire (up) passent à travers la structure presque sans diffusion (flèche verte), tandis que les électrons de spin minoritaire (down) sont plus fortement diffusés (flèche rouge). Dans la configuration antiparallèle, les électrons sont tous diffusés et donc la résistance de la structure est plus élevée.

Dans le cas d'absence de champ magnétique extérieur, les axes d'aimantation des couches ferromagnétiques successives sont opposés et la résistance est maximale alors qu'en présence d'un champ magnétique, les axes d'aimantation des couches ferromagnétiques s'alignent progressivement dans l'axe du champ magnétique appliqué et la résistance électrique de la structure diminue.

L'application principale de la GMR développée dans les années 90 concerne les têtes de lecture pour disques durs d'ordinateurs. Dans un support d'information, la variation de champ magnétique généré par les transitions entre bits de données est détectée par un petit élément magnéto-résistif. Cet élément transcrit l'information sous la forme de pulses électriques images du changement de résistance. Aujourd'hui, la totalité de la production mondiale des têtes de lecture/écriture pour disques durs est constituée de têtes magnéto-résistives de type vanne de spin.

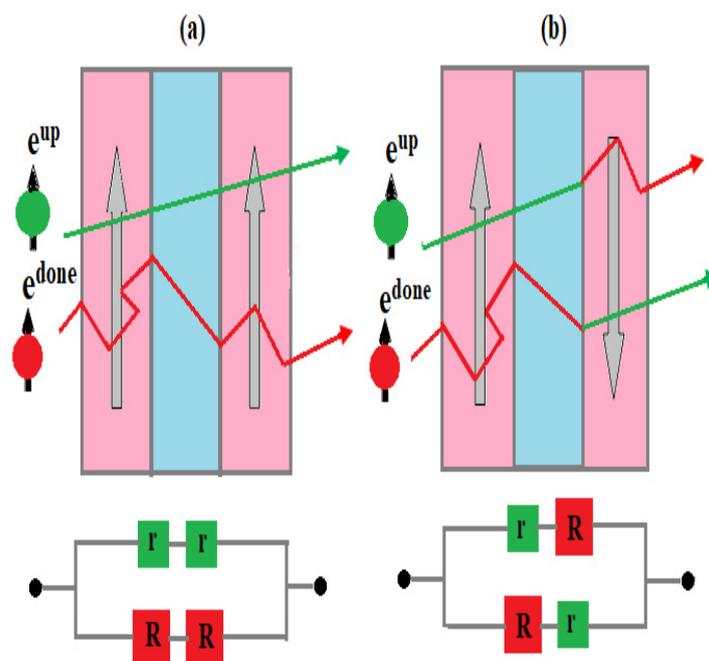


Figure II.3: Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante.
(a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle [13].

II.4.2. Les magnétorésistance tunnel (TMR) :

Un effet de magnétorésistance similaire à la magnétorésistance géante, appelé magnétorésistance tunnel (TMR), a été observé dans des structures métal ferromagnétique /isolant /métal ferromagnétique (Figure II.4). L'épaisseur de la couche isolante (appelée barrière tunnel) est de l'ordre du nanomètre. Cette couche constitue une barrière d'énergie pour les électrons de conduction. Ceux-ci peuvent néanmoins traverser la barrière par effet tunnel[14].

L'aimantation d'une des couches métalliques, dite couche de référence, est bloquée dans une direction fixe soit par couplage avec une couche fortement antiferromagnétique, soit du fait de son caractère magnétique plus dur (champ coercitif plus élevé). L'autre couche magnétique, dite libre, conserve la possibilité de changer son orientation selon celle du champ magnétique appliqué. Un changement de configuration des aimantations d'un état parallèle vers un état antiparallèle entraîne donc un changement de courant électrique à travers la barrière tunnel[14].

Tunneling Magnetoresistance (TMR)

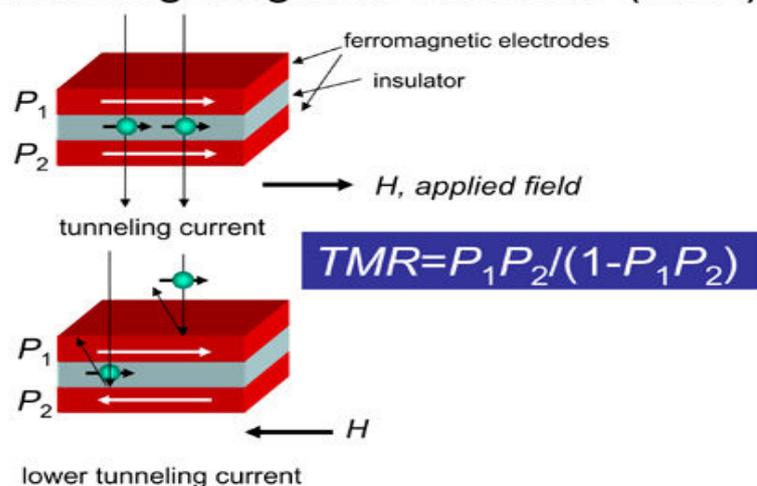


Figure II.4: Principe de la TMR pour une jonction magnétique tunnel[2].

II.4.3. Mémoires magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM) :

La magnéto-résistance tunnel a rapidement trouvé des applications dans le stockage magnétique. Il est possible de fabriquer des matrices de jonctions (TMR) de taille submicronique pour coder l'information par une série de 0 et de 1 : état « 0 » correspond à la configuration parallèle (résistance faible) et état « 1 » correspond à la configuration antiparallèle (résistance forte). En pratique, plus la différence entre les deux niveaux de résistance est élevée, plus la lecture de l'état est rapide. La non-volatilité de ces systèmes magnétiques et la démonstration d'écriture sub-nanoseconde permettent d'envisager leur utilisation en tant que mémoire de stockage d'une grande fiabilité et de support pour le traitement de données logiques. De tels systèmes sont appelés mémoires magnéto-résistives à accès direct (MRAM pour "Magnetoresistive Random Acces Memories") [15].

Figure II.5 représente l'architecture des MRAM : une jonction tunnel magnétique connectée en série avec un transistor de sélection, une ligne de bit et une ligne de mot.

L'écriture est effectuée en fermant le transistor et en faisant passer des courants à travers la ligne de bit et la ligne de mot qui se croisent au niveau du point mémoire adressé. On crée ainsi deux champs magnétiques orthogonaux au niveau de la jonction. Ces deux champs sont suffisants pour changer l'orientation de la couche libre. Chaque champ magnétique pris indépendamment ne permet pas le renversement de l'aimantation de la couche libre car le champ magnétique créé à l'intersection des deux courants doit être supérieur au champ coercitif de la couche libre[16].

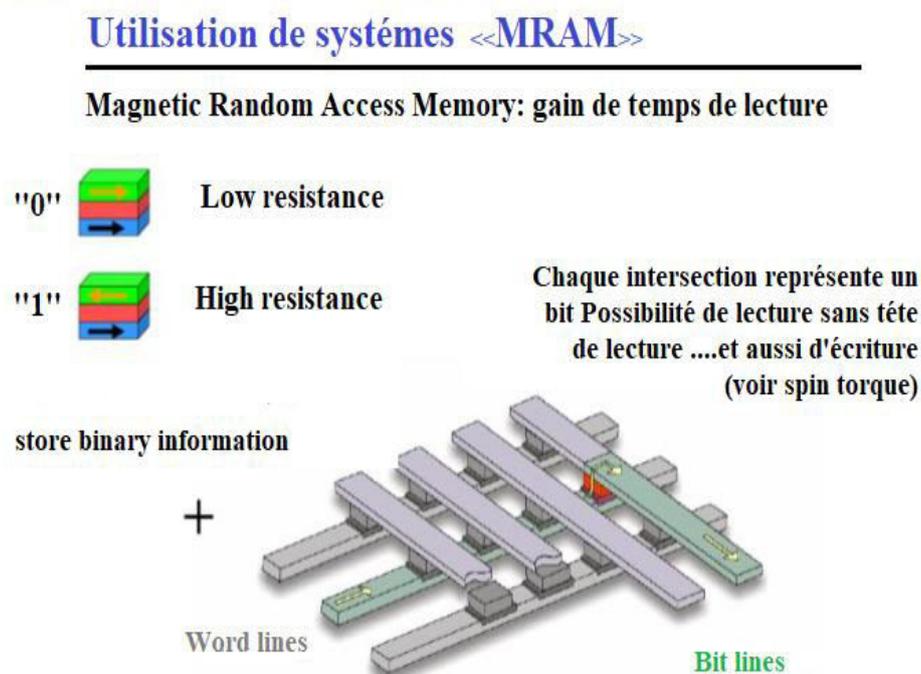


Figure II.5 : architecture d'une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions tunnels magnétiques[17].

Le principe de lecture d'un bit est de faire circuler un courant entre une ligne de mot et une ligne de bit. La mesure de la résistance ainsi obtenue correspond à l'état de résistance faible ou fort. Cependant, en appliquant une tension entre deux lignes, un ensemble de chemins possibles pour le courant traversant une ou plusieurs jonctions tunnel magnétiques se superposent. Pour éviter ce problème de lecture, un transistor en série a été ajouté avec chaque cellule pour pouvoir les adresser chacune individuellement lors de la lecture [16].

II.5.Semi-conducteurs semi-magnétiques dilués (DMS) :

On peut citer deux types de semi-conducteurs, d'un côté nous avons les semi-conducteurs qui ne contiennent pas des éléments magnétiques, ces semi-conducteurs sont composés par des éléments simples (Si, Ge, C,...), ou par des alliages (GaAs, AlGaAs, InAsSb,...) et de l'autre côté les semi-conducteurs magnétiques présentant un réseau d'éléments magnétiques dans lesquels les propriétés ferromagnétiques et semi-conductrices coexistent[18].

Mais la structure cristalline des semi-conducteurs semi-magnétiques dilués (DMS) est assez différente des semi-conducteurs classiques.

Pour modifier les propriétés des semi-conducteurs classiques il suffit d'introduire des impuretés au sein de leur matrice pour obtenir des composés de type p ou n; même principe pour les DMS mais le dopage sera par des éléments magnétiques, dans notre étude le dopage se fait par Le vanadium (V).

II.5.1. Classification des semi-conducteurs magnétiques :

On peut distinguer deux grandes familles de semi-conducteurs magnétiques :

- La première est constituée de matériaux semi-conducteurs dans lesquels on introduit en grande quantité des éléments magnétiques (métaux de transitions ou terres rares) de sorte que les atomes magnétiques s'ordonnent sur un réseau périodique formant avec les atomes de la matrice un réseau cristallin défini (Figure II.6 (A)) et donc une phase parfaitement définie. Ces matériaux sont parfois appelés CMS (pour Concentrated Magnetic Semi-conducteurs).

Bien que certains de ces matériaux présentent des comportements ferromagnétiques et des températures de mise en ordre parfois supérieures à la température ambiante, la difficulté à les intégrer dans les filières existantes de la microélectronique (*Si, GaAs*) rend leur intérêt limité. C'est pour cette raison que l'approche consistant à utiliser des semi-conducteurs magnétiques dilués DMS : Diluted Magnetic Semiconductors) semble plus prometteuse.

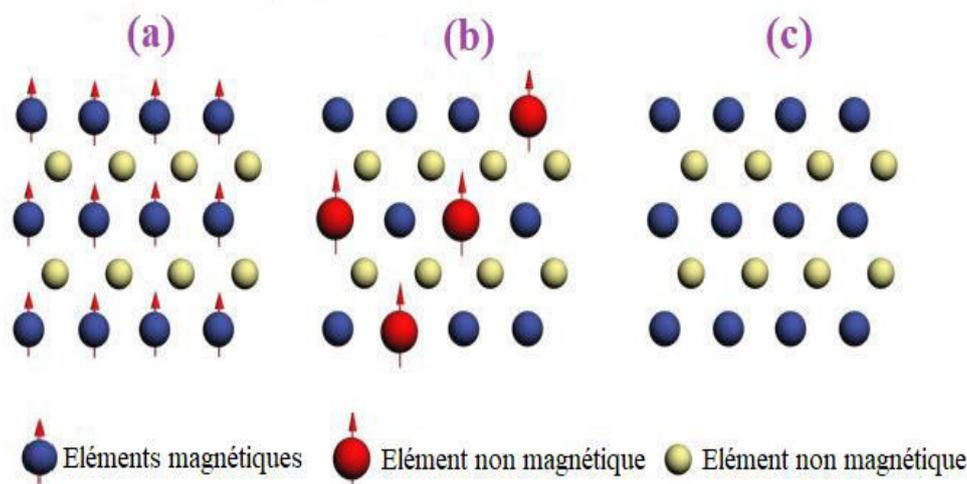


Figure II.6 : - Classification des semi-conducteurs magnétiques. (A) Semi-conducteur magnétique concentré (CMS), (B) semi-conducteur magnétique dilué (DMS), (C) Semi-conducteur non magnétique.

- L'approche DMS est sensiblement différente de la précédente. Ici, on va encore introduire des ions magnétiques (principalement les métaux de transition) dans une matrice semi conductrice, mais dans des quantités suffisamment faibles pour ne pas modifier la structure cristalline de la matrice (Figure II.6 (B)). Pour cela, on va travailler avec des concentrations de quelques dixièmes à quelques pourcents en général.

Aujourd'hui, il apparaît que la classification CMS/DMS ne peut décrire tous les semi-conducteurs magnétiques. En effet, on observe dans de nombreux cas, même en régime dilué, des phénomènes de ségrégation des ions magnétiques conduisant à la formation de précipités cohérents ou non avec la matrice semi-conductrice. Cette séparation de phase peut conduire à l'apparition du ferromagnétisme [19].

II.5.2. Les différents types des semi-conducteurs :

On peut classer les DMS en fonction de leurs matrice semi-conductrice hôte en plusieurs type : Les III-V ou l'on trouve entre autre le BVN et le BVP, les IV, les IV-VI comme le $Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$ et les II-VI, par exemple ZnTMO et Cd(TM) Te.

II.5.2.1. Les DMS à base de semi-conducteurs III-V :

Les DMS III-V font l'objet de nombreux travaux. Le premier composé étudié en couche mince fut l'arséniure d'indium dopé au Mn. Le groupe de H. Ohno a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène ferromagnétique, puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semi-conducteurs magnétiques dilués de type III-V [20].

La substitution d'une petite proportion de vanadium (de configuration : [Ar] 3d3 4s2) sous forme d'atomes magnétiques aux sites de cation N ou P des semi-conducteurs hôtes BN et BP pourraient modifier les propriétés de ces composés en alliages ternaires DMS. La nature de la liaison chimique et la force du caractère ionique de cette liaison sont bien liées à la caractéristique ferromagnétique des alliages DMS [20].

À cet égard, nous étudierons les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés ternaires ($N_{1-x}V_xB$ ou $N_{0.875}V_{0.125}B$) ($P_{1-x}V_xB$ ou $P_{0.875}V_{0.125}B$) dopés au vanadium en tant qu'impureté de métal de transition à concentrations ($x = 0,25$).

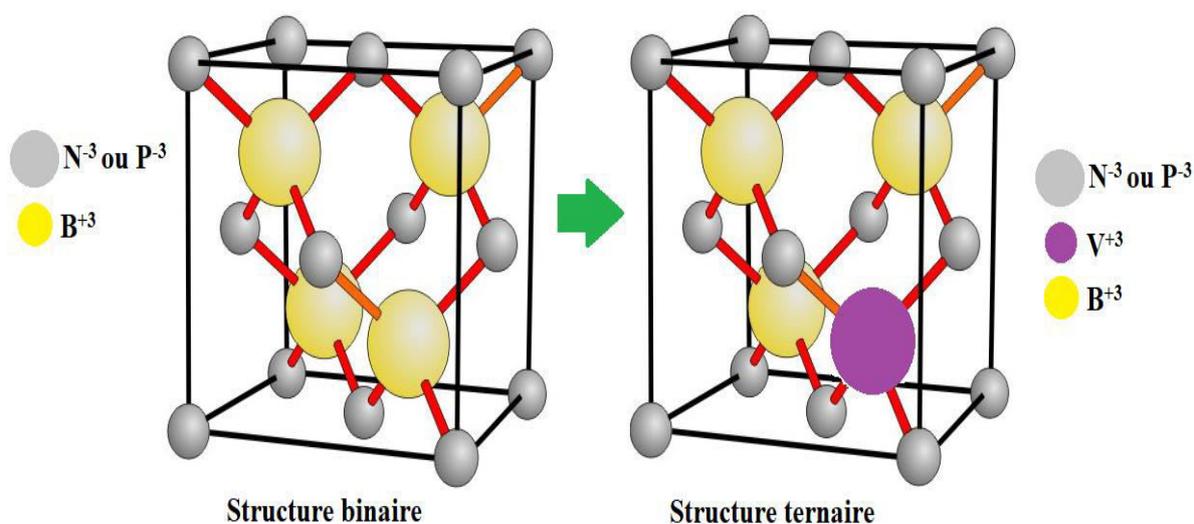


Figure II.7 : Structures cristallines.

II.5.3. Avantage des DMS à base des semi-conducteurs III-V :

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

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

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

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

- Ces matériaux ont également quelques propriétés magnétiques intéressantes ; Bien évidemment, l'existence d'une phase ferromagnétique au-delà de la température ambiante est importante. Citons également le fait que l'importance de leur facteur de Landé, qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, assure un splitting Zeeman conséquent. Les propriétés dépendantes du spin, telle que la rotation de Faraday géante est ainsi amplifiée, et un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi [21].

II.6. Théorie du champ cristallin :

II.6.1. Définition de la théorie du champ cristallin :

La théorie du champ cristallin est une théorie qui décrit la structure électronique des complexes de métaux de transition. Ces composés sont pour la plupart des complexes de coordination ou des complexes organométalliques. Ce modèle permet d'expliquer leurs propriétés magnétiques, de spin, d'enthalpies d'hydratation ainsi que leurs couleurs. Cependant elle n'explique pas leur mode de liaison. Elle a été développée par les physiciens Hans Bethe et John Hasbrouck van Vleck dans les années 1930. Plus tard, elle fut combinée à la théorie des orbitales moléculaires pour donner naissance à la théorie du champ de ligands, plus complexe, qui décrit mieux la liaison métal-ligand au sein des complexes de métaux de transition [22].

II.6.1.1. Hypothèses de la théorie :

Cette théorie est hybride et emprunte à la théorie classique de l'électrostatique ainsi qu'à la théorie quantique. Les interactions sont ainsi décrites en termes de répulsion des électrons présents dans les orbitales d de l'élément chimique de transition et des doublets d'électrons des ligands. Les ligands sont considérés comme des charges ponctuelles et l'élément chimique de transition par ses seuls niveaux d et les électrons qu'ils contiennent. Son objet est de décrire la configuration électronique, ou structure électronique, d'un complexe en la limitant aux seuls électrons présents dans les orbitales d[22].

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

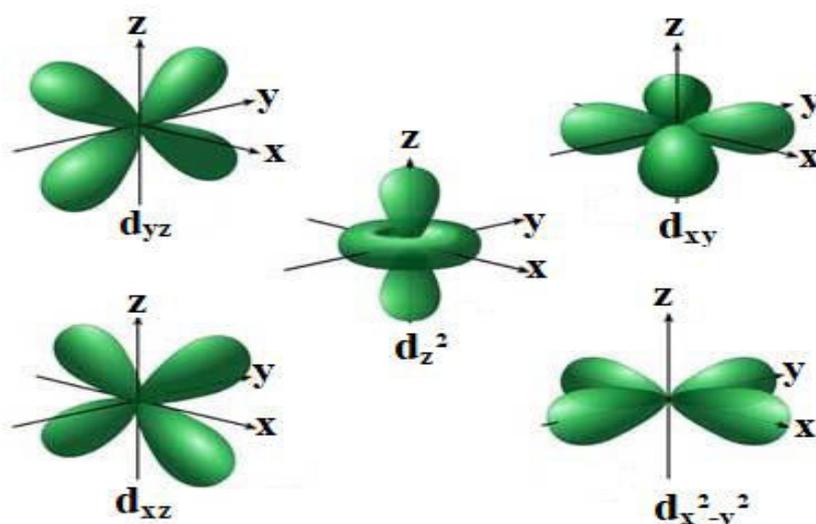


Figure II.8: Disposition spatiale des cinq orbitales[23].

II.6.2. Champ cristallin octaédrique :

Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3d sont dégénérés (même énergie). Sous l'effet d'un champ électrique sphérique, les orbitales sont déstabilisées d'une quantité ΔE . Maintenant, si le cation (atome central) est placé au centre d'un environnement octaédrique, les six ligands vont créer un champ électrostatique dont l'influence sur les 5 orbitales d du cation dépendra de l'orientation de celles-ci. Les cinq orbitales d ne sont donc plus équivalentes vis-à-vis des six ligands : il y a levée de dégénérescence [24].

Les orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} sont stabilisées, elles pointent entre les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les ligands donc l'énergie de ces orbitales est abaissée. Elles sont appelées t_{2g} .

Les orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_z^2 sont déstabilisées, elles sont dirigées directement vers les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion plus forte des ligands donc l'énergie de ces orbitales est augmentée. Elles sont appelées e_g .

Δ_0 représente l'éclatement du champ cristallin octaédrique qui, en terme d'énergie, exprime la séparation des niveaux t_{2g} et e_g .

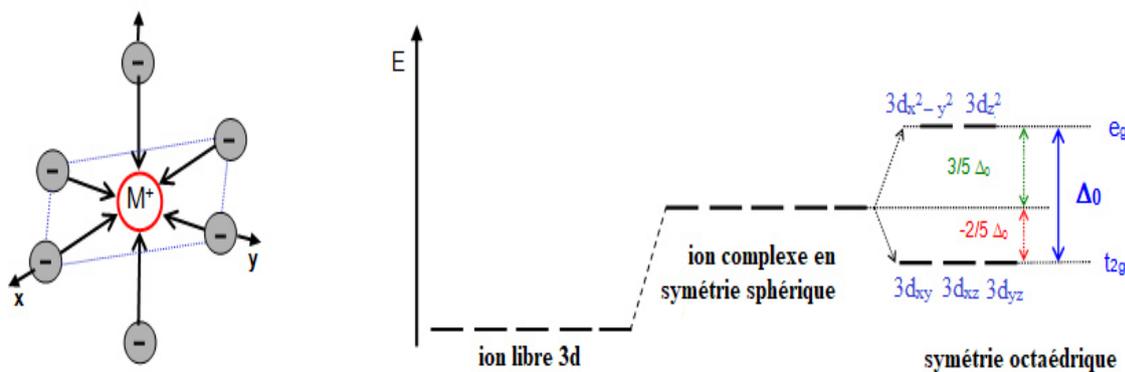


Figure II.9 : Influence du champ octaédrique sur les cinq niveaux d'énergie des orbitales d[24].

II.6.3. Champ cristallin tétraédrique :

Dans la coordination tétraédrique, les niveaux d'énergie des orbitales d éclatent à nouveau en 2 niveaux d'énergie e et t_2 . Cette coordination est liée de près à la géométrie cubique qui constitue ainsi un point de départ commode pour obtenir le diagramme de dédoublement des orbitales par le champ cristallin pour le complexe ML_4 .

Dans la disposition tétraédrique (on enlève un ligand sur deux des sommets du cube), les ligands ne s'approchent directement d'aucune des orbitales d du métal, mais ils viennent plus près des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube (d_{xy} , d_{yz} et d_{xz}) que celles qui sont dirigées vers le centre des faces (d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$).

Les orbitales déstabilisées sont donc d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} et les orbitales stabilisées sont d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$, appelées orbitales e.

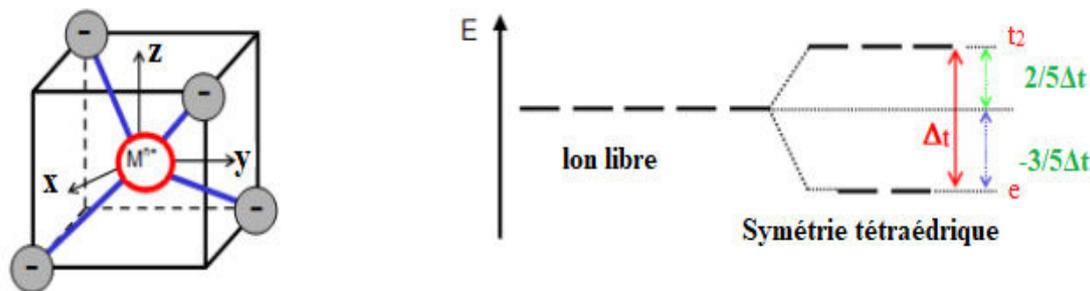


Figure II.10 : Influence du champ tétraédrique sur les cinq niveaux d'énergie des orbitales d [25].

Le dédoublement Δt dû au champ cristallin tétraédrique est intrinsèquement plus faible que celui du champ octaédrique, parce qu'il n'y a que deux-tiers des ligands et que leur effet sur les orbitales d est moins direct. On montre que $\Delta t \cong 4/9 \Delta o$ (4 ligands en champ tétraédrique / 6 ligands en champ octaédrique). Il en résulte que les énergies de dédoublement des orbitales des complexes tétraédriques ne sont en général pas assez élevées pour forcer les électrons à s'apparier, et de ce fait les configurations à spin faible sont rarement observées.

Le passage d'une configuration spin élevé à spin faible est possible pour les éléments d3 à d6 , mais peu d'exemples de complexes présentent cette possibilité[25].

II.7. Les semi-conducteurs ferromagnétiques à haute température de Curie :

Le modèle de Zener combiné à la théorie du champ moyen et à l'approximation du cristal virtuel, a été utilisé pour déterminer les températures de Curie (T_c) des semi-conducteurs ferromagnétiques [26,27]. La valeur de T_c calculée est proportionnelle à :

$$T_c \propto p^{1/3} N_0 \beta^2 \rho_s$$

Où p est la densité de trous, N_0 est la concentration des sites cationiques, β est l'intégrale d'échange p-d et ρ_s est la densité d'états de spin. Figure II.11 représente les températures de Curie calculées pour des semi-conducteurs III-V et II-VI contenant 5% de manganèse et $3,5 \times 10^{20}$ trous par cm^3 .

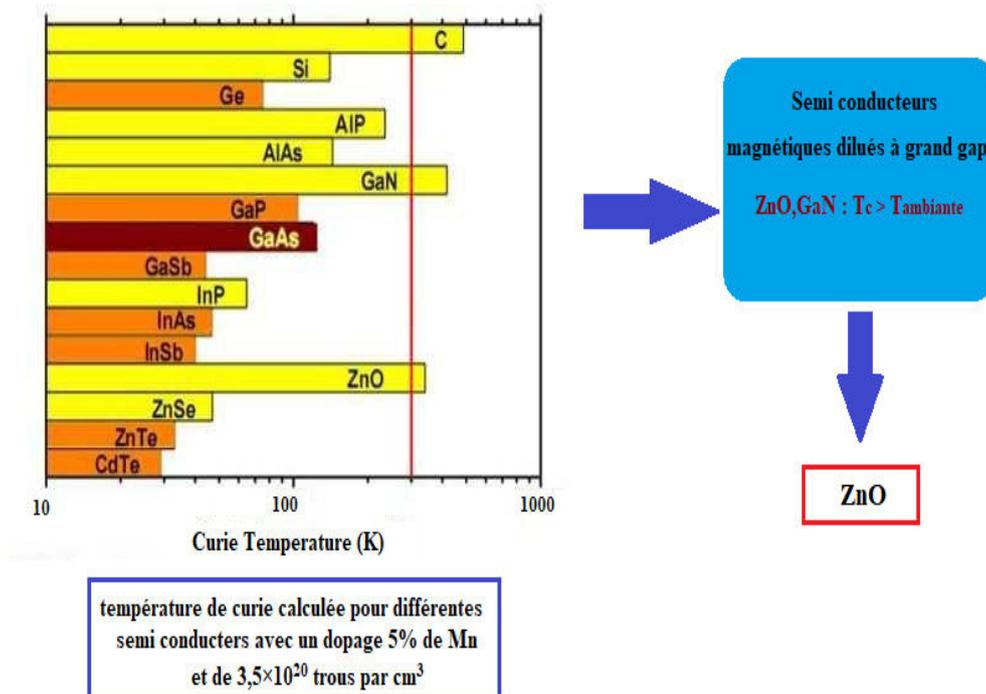


Figure I.11: Température de Curie calculée pour différents semi-conducteurs avec un dopage 5 % de Mn et de $3,5 \times 10^{20}$ trous cm^{-3} [26].

La T_c calculée pour le semi-conducteur II-VI ZnO dopé au manganèse est supérieure à 300 K. Donc, le ZnO semble être une matrice intéressante pour l’élaboration de DMS ayant une température de Curie supérieure à la température ambiante et par conséquent, de nombreuses études théoriques et expérimentales ont été réalisées sur le ZnO dopé avec les différents métaux de transition.

Aussi, le ZnO présente l’avantage d’une élaboration relativement facile en utilisant la pulvérisation cathodique par rapport au semi-conducteur III-V GaN, vu que la température de fusion du gallium est environ 303 K. De plus, Le cout de production du gallium est élevé puisqu’il est un sous-produit de l’industrie de l’aluminium et les réserves exploitables à la surface de la terre sont faibles.

II.8: Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté les principales applications de la spintronique : les mémoires magnétiques (MRAM), la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR). Nous avons ensuite exposé les principaux types de semi-conducteurs magnétiques dilués. Des travaux expérimentaux et théoriques réalisées jusque-là portant sur les propriétés magnétiques BN et BP dopé aux différents métaux de transition et spécialement le vanadium ont été cités.

Références :

- [1] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S.V. Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, *Science* 294 (2001) 1488.
- [2] H. Chahinez, (Etude ab initio des composés ferromagnétiques X-Polonium (X=Ti, V, Cr)). Mémoire de master. Université de M'Hamed Bougara de Boumerdès (2017).
- [3] H. Hailouf, (Propriétés fondamentales et leur dépendance de la composition du $Cd_{1-x}Mn_xTe$: approche ab initio). Mémoire de master. Université Ziane Achour – Djelfa.
- [4] D.Berkane lalis, (Transport de spin dans les nanomatériaux : Application à la spintronique). Magistère en Electronique. Université Hassiba Benbouali de Chlef (2008).
- [5] H.Hamida : Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des superréseaux à base des composés XN et YN (X=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe) et (Y= Al, Ga, In) (2014).
- [6] A.FERT, « Image de la physique », 74 (2000).
- [7] A.FERT, J.M. George.H.Jaffrès, R. Mattana et P.Seneor, *Europhysics News*, 34 (2003).
- [8] BINASCH, G., GRÜNBERG, P., SAURENBACH, F., AND ZINN, W. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange.
- [9] K. Inomata, (Research Center for Magnetic and Spintronic Materials (CMSM) 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, JAPAN).
- [10] M.N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet A. Friederich, J. Chazelas, "Giant magnetoresistance of (001)fe/(001)Cr magnetic superlattices", *Phys. Rev. Lett.* **61** 21 (1988), 2472-2475.
- [11] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange". *Phys. Rev. B* 39 7 (1989), 4828-4830.
- [12] Maria marins de castro suza, "Commutation précessionnelle de mémoire magnétique avec polariseur à anisotropie perpendiculaire", Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2011).
- [13] Sébastien Bandiera. « Jonctions tunnel magnétiques à anisotropie perpendiculaire et écriture assistée thermiquement ». Thèse de doctorat. Université de grenoble (2006).
- [14] B. Hadj Ghaouti, (Étude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué Li(Zn,Mn)As). memoire de master. Universite abou bekr belkaid-Tlemcen.(2017).
- [15] S.Das Sarma, « Spintronique ». *American Scientist*, (2011) 89, 516.

- [16] François Cardarelli, Materials Handbook : A Concise Desktop Reference, Springer Verlag, 2008, 2e éd., 1340.
- [17] <https://www.slideserve.com/shada/electronique-de-spin>.
- [18] R. Kaddour,(Etude des composants piezo-spintroniques a base de nanostructures semi magnetiques de $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$). mémoire magister. universite d'oran(2007).
- [19] M.Boudia. B.Debbagh,(Etude des propriétés structurales et magnétiques du semiconducteur magnétique dilué GeMn). memoire de master. Universite abou bekr belkaid – tlemcen.(2012).
- [20] H. Mezouar,(Etude comparative de caractère demi-métallique dans les semi-conducteurs magnétiques dilués type BP et InP). Mémoire de master. Université , Dr. Tahar Moulay, de Saida. Algérie (2019).
- [21] B. Nassima,(construction et exploitation d'une base de données sur les semi conducteurs magnétiques dilués). memoire de magister. Universite abou-bakr belkaid de Tlemcen(2011).
- [22] https://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie_du_champ_cristallin.
- [23] <http://shimi676faraji.blogfa.com/post/153>.
- [24] <http://ressources.univlemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/06/deug/CHIM204B/pdf/el3d-02.pdf>.
- [25]http://ressources.univlemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/01/04Chimie_descriptive/co/module_04-Chimie_descriptive_22.html.
- [26] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, "Zener model description of ferromagnetism in Zinc-blende magnetic semiconductors" *Science* **287** (2000), 1019-1022.
- [27] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, "Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors", *Phys. Rev. B* **63** (2001), 195205-195229.

Chapitre III

Méthodes de calcul

III.1.Introduction :

Une description complète d'un système quantique à N électrons requiert le calcul de la fonction d'onde. En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger, mais en pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessite la solution d'une équation de Schrödinger avec $\sim 10^{23}$ équations différentielles simultanées. En général, il n'est pas possible de résoudre cette équation et le recours à des approximations s'impose [1].

Les méthodes ab initio qui reposent sur la DFT permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante. Elles autorisent de ce fait la comparaison avec les résultats expérimentaux. Dans ce chapitre, nous exposerons les bases sur lesquels repose la DFT, en discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la suite, les approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation seront présentées.

III.2.Equation de Schrödinger :

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. 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

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

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

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

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

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

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.L'approximation de Born-Oppenheimer :

Selon Born-Oppenheimer (Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparé est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger [2] Supposent que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons, ainsi les électrons peuvent de se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante. Cette approximation est basé sur approximation adiabatique connu sous le nom « approximation adiabatique de BO » [3].

Le hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

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

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II.3) dont les premières sont les méthodes de Hartree-Fock basées sur hypothèse des Électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20^{ème} siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(r)$ au lieu de sa fonction d'onde.

III.4. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT):

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree [4] et Hartree-Fock [5]. En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique trouve son origine dans les travaux de Thomas et Fermi qui ont tentés d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation.

Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

III.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Hohenberg et Kohn ont proposé deux théorèmes qui sont les suivants [6] : Ils ont prouvé dans un premier temps que l'énergie totale du système à l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$, soit :

$$E = E[\rho(r)] \dots \dots (III.4)$$

En conséquence, la densité électronique permet de déterminer de façon unique l'hamiltonien du système et de calculer les différentes propriétés du matériau étudié.

Dans un second temps, Hohenberg-Kohn ont également montré qu'il existe une fonctionnelle $E(\rho)$ exprimant l'énergie minimale en fonction de la densité électronique ρ et que cette dernière n'est d'autre que la densité électronique exacte de l'état fondamental ρ_{fond} . On a donc :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{e-n}\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \dots \dots \text{(III.5)}$$

Où $F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn, existant pour tout type de système et exprimée par :

$$F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]=T[\rho(\mathbf{r})] + V[\rho(\mathbf{r})] \dots \dots \text{(III.6)}$$

$T[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie cinétique et $V[\rho(\mathbf{r})]$ l'interaction électron-électron.

La connaissance de cette fonctionnelle permet alors de calculer la densité électronique et l'énergie totale du système ainsi que ses propriétés à l'état fondamental. Malheureusement, l'inexistence d'expression analytique de cette fonctionnelle limite considérablement l'exploitation de cette approche, d'où la nécessité de faire appel à d'autres approximations.

III.4.2. Equations de Kohn-Sham :

Kohn et Sham ont pu montrer dans leur approche comment il était possible, formellement, de remplacer un système à plusieurs électrons interagissant par un système fictif d'électrons sans interaction, manifestant une même densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, en découplant tous les électrons au niveau de l'échange et de la corrélation [7]. Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_{\text{ind}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ind}}[\rho(\mathbf{r})]E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{e-r}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \dots \dots \text{(III.7)}$$

$$V_{\text{ind}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \dots \dots \dots \text{(III.8)}$$

Avec $T_{\text{ind}}[\rho(\mathbf{r})]$ l'énergie cinétique du système d'électrons indépendants, $V_{\text{ind}}[\rho(\mathbf{r})]$ l'énergie potentielle classique représentant le terme de Hartree et $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation, regroupant les effets de corrélations dus à la nature quantique des électrons, soit :

$$E_{xc}[\rho(r)] = T[\rho(r)] - T_{ind}[\rho(r)] + V[\rho(r)] - V_{ind}[\rho(r)] \dots \dots (III. 9)$$

Avec le potentiel de Hartree :

$$V_{Hartree}(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \dots \dots \dots (III. 10)$$

Et le potentiel d'échange et de corrélation :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \dots \dots (III. 11)$$

De ce fait, l'équation représentant le système de N équations mono-électroniques de Schrödinger et débouchant sur les N états $\phi_i(r)$ de Kohn-Sham, peut s'écrire sous la forme :

$$\left(\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{effe}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \dots \dots \dots (III. 12)$$

Le terme ε_i représente les énergies de Kohn-Sham.

En définissant la densité électronique du système, on peut alors aboutir à l'équation

Suivante :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \dots \dots \dots (III. 13)$$

La densité de l'état fondamental est obtenue à partir de la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham sur lesquelles sont basés tous les calculs de type DFT. Il faut noter que seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique sont des quantités physiques. Par ailleurs, les états et les énergies de Kohn-Sham ne sont d'autres que des moyens de calcul utilisés pour trouver certaines grandeurs physiques surtout pour les systèmes où les électrons sont peu corrélés.

Jusqu'ici, la DFT s'avère une méthode exacte mais pour qu'elle devienne utilisable dans la pratique, il est nécessaire d'approximer l'énergie d'échange et de corrélation.

III.5. Les approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation :

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto-cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont la LDA et la GGA[8].

III.5.1. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Pour améliorer certains problèmes de la LDA (ou LSDA) pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c.à.d tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de L'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation) [9]. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho\vec{r}]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}[\rho\vec{r}]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[(\rho(\vec{r})). |\nabla(\rho(\vec{r}))|] d^3\vec{r} \dots \dots \dots \text{(III. 14)}$$

Où $\varepsilon[\rho(\vec{r}). |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

III.6. Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme suivante :

$$\varphi_i = (\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \dots \dots \dots \text{(III. 15)}$$

Où les $\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de (KS) pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs [10].

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure II.1. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de Kohn et Sham, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion C_{ij} pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} . Si les calculs ne concordent pas (critère de convergence), on retourne à la première étape, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante.

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \dots\dots\dots (III. 16)$$

i : représente le i^{eme} itération, α : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à la convergence soit réalisée [11].

III.7. Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

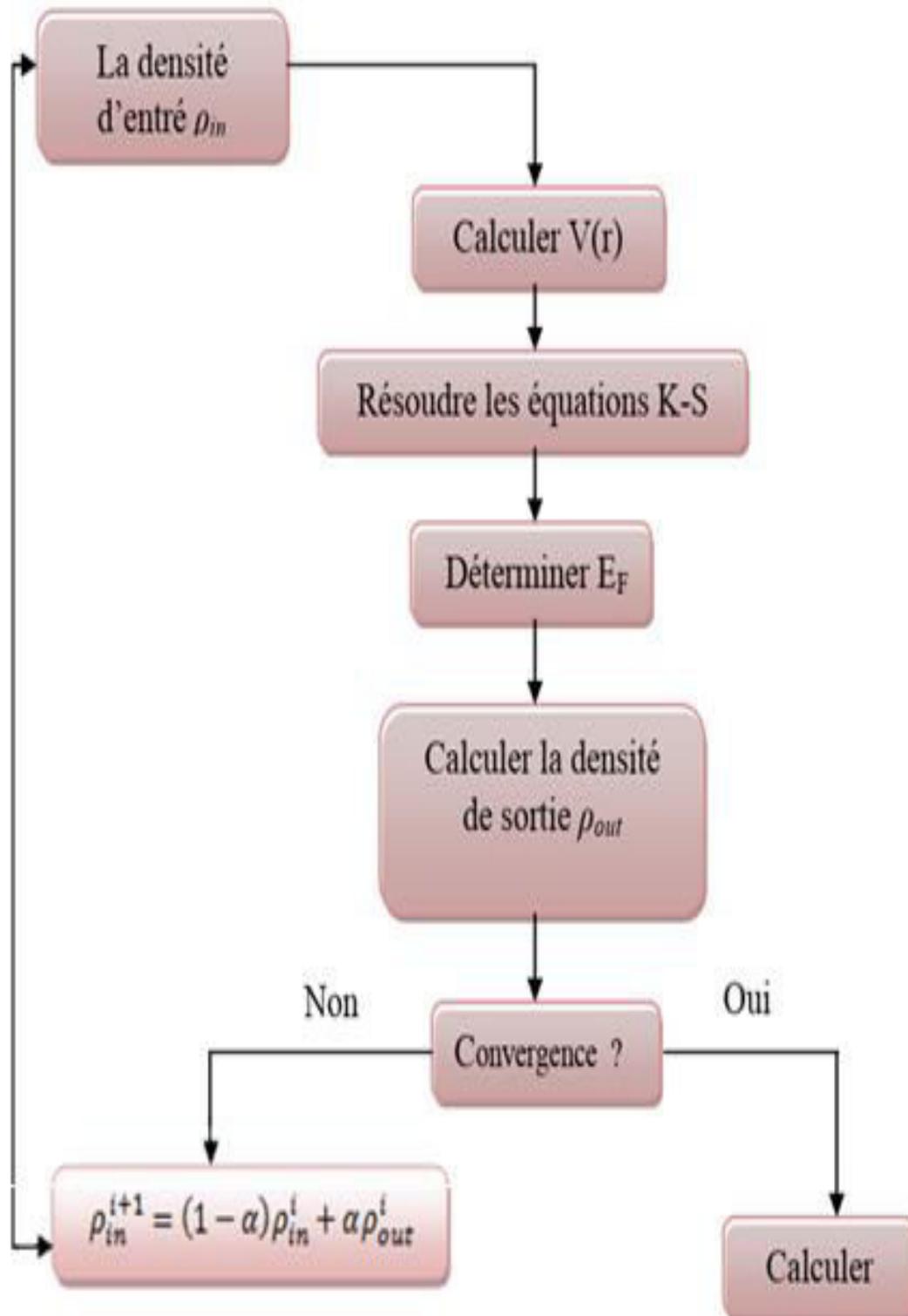


Figure III.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [12].

III.8. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [13], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) élaborée par Slater [14 ,15](cette méthode est détaillée encore plus dans le livre de Loucks[16]). Avant de décrire la méthode FP-LAPW, et d'exposer leur principe, nous allons voir les différents aspects de la méthode APW et rappellerons ces bases.

III.8.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

La méthode des ondes planes augmentées (APW) est exposée par Slater dans son article [17] 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 » [18].

Selon cette approximation, la cellule unitaire se divise en deux régions, illustrées sur la figure (III.2).

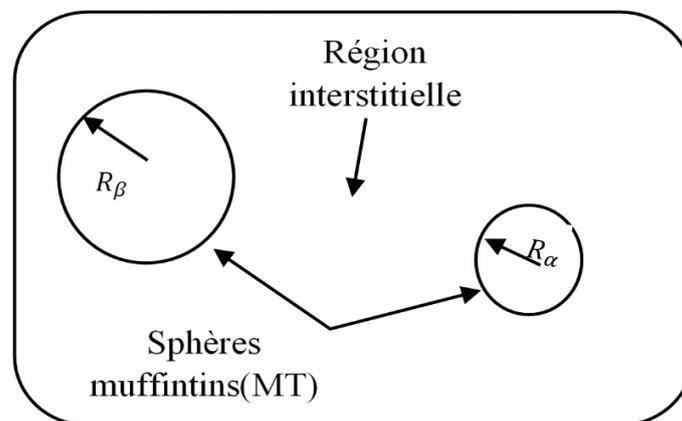


Figure III.2: Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions

Région I : décrit les sphères appelées les sphères « Muffin-tin » [19] 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.

Région II : décrit la région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (voir la figure (II.1)), où le potentiel est lisse ou varie très lentement. Les deux régions sont définies par les fonctions d'ondes ϕ_I et ϕ_S qui sont écrites sous la forme suivante :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \phi_I = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & . r > R_\alpha \\ \phi_S(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r) & . r < R_\alpha \end{cases} \dots (III. 17)$$

$\phi(\vec{r})$: La fonction d'onde

Ω : Le volume de la cellule unitaire de simulation.

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

$Y_{lm}(r)$: L'harmonique sphérique.

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

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

\vec{G} Le vecteur de réseau réciproque.

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

R_α, R_β Les sphères Muffin tin α et β .

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \dots \dots \dots (III. 18)$$

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ 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 :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \dots \dots \dots (III. 19)$$

Où j_l sont les fonctions sphériques de Bessel, 4π provient de la surface des sphères Muffin-Tin [20].

A partir l'équation (II.18), les A_{lm} coefficients sont déterminé à partir de ceux des ondes planes et $C_G E_1$ (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_1 . En conséquence, l'énergie E_1 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 (II.18) contiennent le terme $U_1(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels la valeur $U_1(R_\alpha)$ 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 [21] et par Andersen [22].

III.8.2 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 [23, 24], Koelling et Arbman [25, 26] basé sur l'idée de Marcus.

Dans la méthode LAPW les fonctions de base dans MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_1(r)y_{lm}$ et de leurs dérivées $\dot{U}_1(r)y_{lm}$ par rapport à l'énergie. Les Fonctions U_1 comme dans la méthode APW et la fonction $U_1(r)y_{lm}$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right\} r \dot{U}_1(r) = 0 \dots \dots \dots \text{(III. 20)}$$

Ces fonctions radiales $U_1(r)$ et $\dot{U}_1(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i[(\mathbf{K}+\mathbf{G})]\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_1(r, E_0) + B_{lm} \dot{U}_1(r, E_0)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \dots \dots \dots \text{(III. 21)}$$

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes de aux points k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.
- La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.
- Le problème de l'asymptote dans LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.

III.9. Le code WIEN2k :

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FPLAPW. Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz [27](Vienna University of Technology, Austria).

Le code WIEN2k est formé de plusieurs programmes indépendants (**figure(III.3)**) 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.

KGEM: 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.

III.10. Diagramme de calcul du code Wien2k :

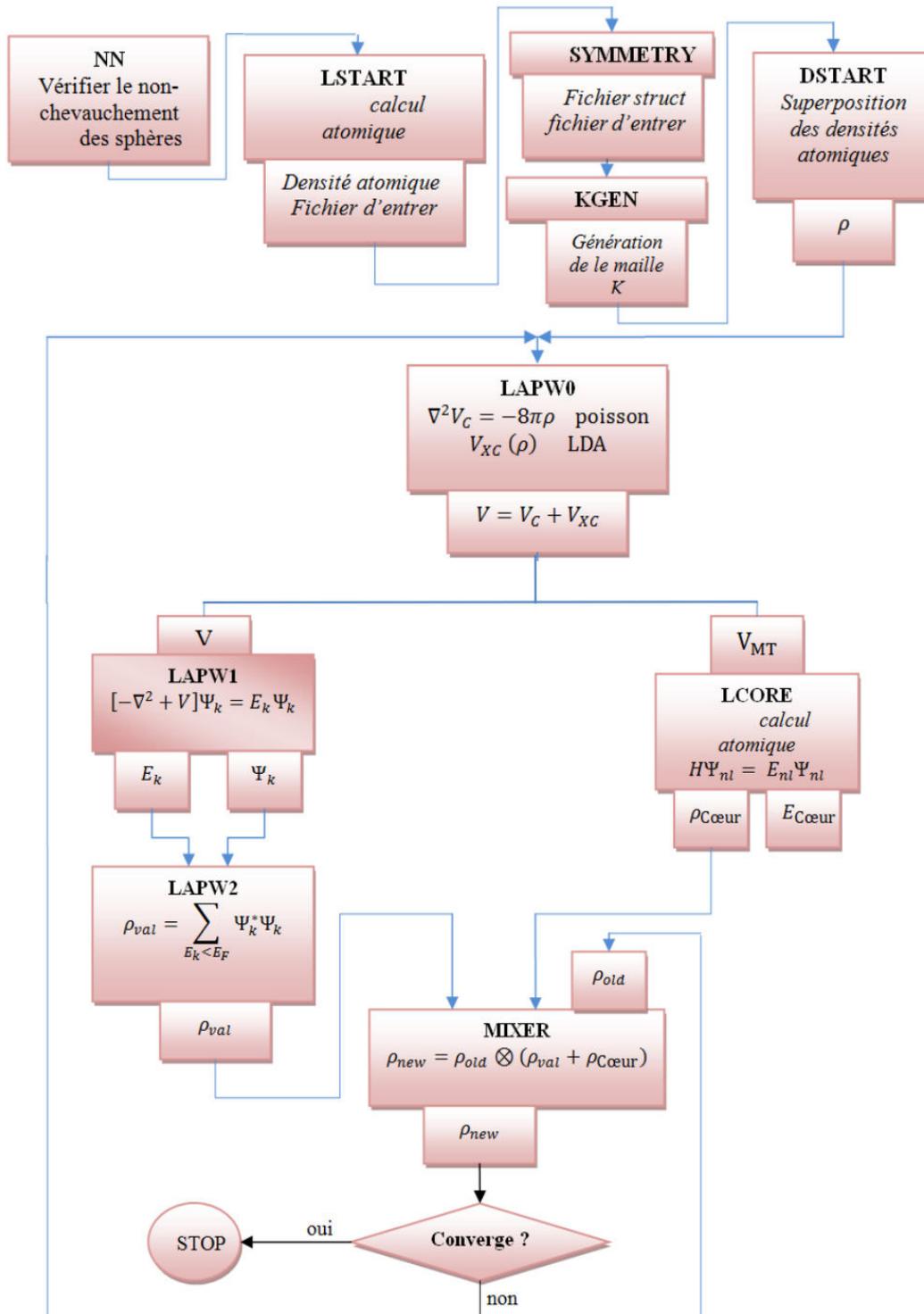


Fig. III.3: la structure du programme Wien2k [32]

Références :

- [1] F. Poitou, Détermination de l'énergie au joint de grains par calculs ab initio et application à un modèle Monte Carlo de croissance cristalline, DEA Science des Matériaux, Lille, (2000).
- [2] W.Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 1253-1266.
- [3] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford university Press, Oxford, 1989.
- [4] D.R. Hartree. The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts i, II, III.Proc. Cambridge Phil. Soc., 24 :89, 111, 426, 1928.
- [5] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136(1964) 864.
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 137(6) (1965).
- [8] A.ROUABHIA, Thèse de Magister (Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites Fe_3MC ($M= Zn,Al,Ga,et Sn$)). Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf, (2010).
- [9] J.A.White and D.M.Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlations potentials in Car-Parrinello total-energy calculations .Pys .Rev. B. 50(70):4957, Aug1994.
- [10] Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers.
- [11.12.32] Djoudi Lakhdar Thèse DOCTORAT (Étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage Semi-conducteur $BAlGaN$:Etude ab-initio) UNIVERSITE DJILALI LIABES DE SIDI BEL-ABBES.
- [13] K. Endo, K. Yamamoto, and K. Deguchi, J. Phys. Chem. Solids 54, 15 (1993).
- [14] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 39, 1760 (1989).
- [15] R. Wentzcovitch, K.J. Chang and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 34, 1071 (1986).
- [16] R. Wentzcovitch, M. L. Cohen, and Pui K. Lam, Phys. Rev. B 36,6058 (1987).
- [17] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).]
- [18] P. A. Sutton, electronic Structure of Materials, Clarendon Press. Oxford (1992).
- [19] J.S Slater Wave function in a periodic potential, phy.Rev.51:846-851. (1937).
- [20] Adrain P. Sutton, electronic Structure of Materials, Clarendon Press. Oxford (1992).]
- [21] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [22] O. K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", Phys. Rev. B 12: 3060, 1975.
- [23] H. C. Hwang, and J. Henkel, Phys. Rev. B 17, 4100 (1978) .
- [24] O. K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", Phys. Rev. B 12: 3060, 1975.
- [25] D. D. Koelling et G. O. Arbman, J.Phys. F (Metal Phys.) 5: 2041, 1975.

[26] A. Canning , W. Mannstadt , A.J. Freeman, Computer Physics Communications130, 233–243 (2000).

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

Chapitre IV

Résultats de calcul et interprétations

IV.1.Introduction :

Les semi-conducteurs de la famille III-V se cristallisent dans la structure "Zinc Blende." Cette structure, comme on a vu précédemment, s'apparente à celle du diamant, est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées.

Dans ce travail, les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [1] dans le cadre de la théorie de la densité (DFT) [2] implémentée dans le code WIEN2K [3]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été décrite par l'approximation du gradient généralisé GGA para-métrisée par Who et Cohan [4,5] pour prédire les propriétés structurales et les propriétés électroniques et magnétiques.

Aux fins de ce chapitre, nous étudierons les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de composés ternaires $B_{1-x}V_xP$ et $B_{1-x}V_xN$ à la concentration $x=0,125$.

IV.2.Propriétés structurales :

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

Par la suite, on détermine les paramètres structuraux à l'équilibre comme la constante du réseau d'équilibre (a_0), le module de compressibilité (B) et sa première dérivée par rapport à la pression (B') et le minimum de l'énergie totale (E_0) sont évalués par l'extrapolation de l'énergie totale obtenue $E(\text{tot})$ en fonction du volume, en utilisant l'équation empirique de Murnaghan [6] qui est donnée par l'expression suivante :

$$E(v) = \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V_0/v)^{B'}}{B'-1} \right] + \text{cste} \quad (\text{IV.1})$$

Où V_0 est le volume de cellule unitaire de l'état fondamental.

Le module de compressibilité B est déterminé par l'équation (IV.3) et sa première dérivée B' est déterminée à partir de l'équation (IV.4) :

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B'P}{B_0} \right]^{-\frac{1}{B'}} \quad (\text{IV.2})$$

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV.3})$$

$$E(v) = E_0 + \frac{B}{B'+(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} \right] + \frac{B}{B'} (v - v_0) \quad (\text{IV.4})$$

Avec :

E : l'énergie totale,

E_0 : l'énergie de l'état fondamental,

B : le module de compression,

B' : la dérivée première du module de compression,

V : le volume de la maille

V_0 : le volume initial de la maille.

IV.2.1. Description des structures :

Nous rappelons que Le BP et BN sont considérés cristallisent dans une structure de zinc blende avec un groupe d'espace de $F42m$ (T_d), où les cations B^{+3} occupaient un système cubique à faces centrées, il est situé à la position $(0,0,0)$ et les anions N^{-3} ou P^{-3} situés à la moitié des sites tétraédriques de ce système cristallin, de sorte qu'il se situe à $(0,25, 0,25, 0,25)$ de la cellule cubique. On construit la super maille B_7VN_8 ou B_7VP_8 de 16 atomes par substitution d'un cation de bore par le vanadium (V) à la position $(0,0,0)$. On obtient les super-mailles de $B_{0.875}V_{0.125}N$ et $B_{0.875}V_{0.125}P$ de maille élémentaire de 16 atomes avec la concentration $x=0.125$ et de nombre de coordination 4-4.

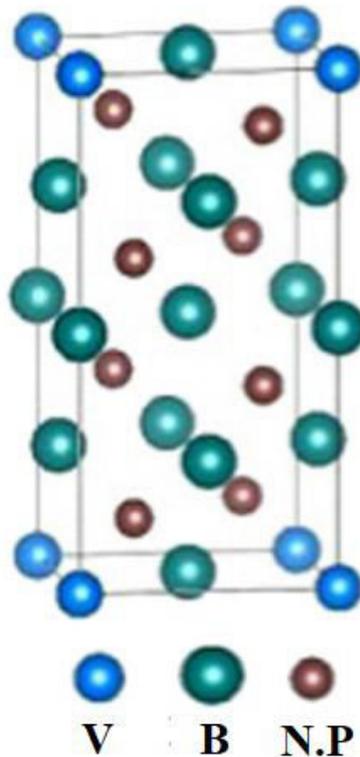


Figure IV.1 : Préparation de la Structure ternaire $B_{0.875}V_{0.125}N$ et $B_{0.875}V_{0.125}P$.

On portants l'énergie en fonction de volume de la maille, et avec l'application de l'équation de Murnaghan, on tire nos paramètres structuraux des deux différentes compositions, on peut voir sur la **figure IV.2** (c) que pour le composé $B_{0.875}V_{0.125}N$, à l'état fondamental, l'état FM est inférieur à l'AFM environ 78,2, ce qui indique que l'état fondamental de le BN dopé V est ferromagnétique.

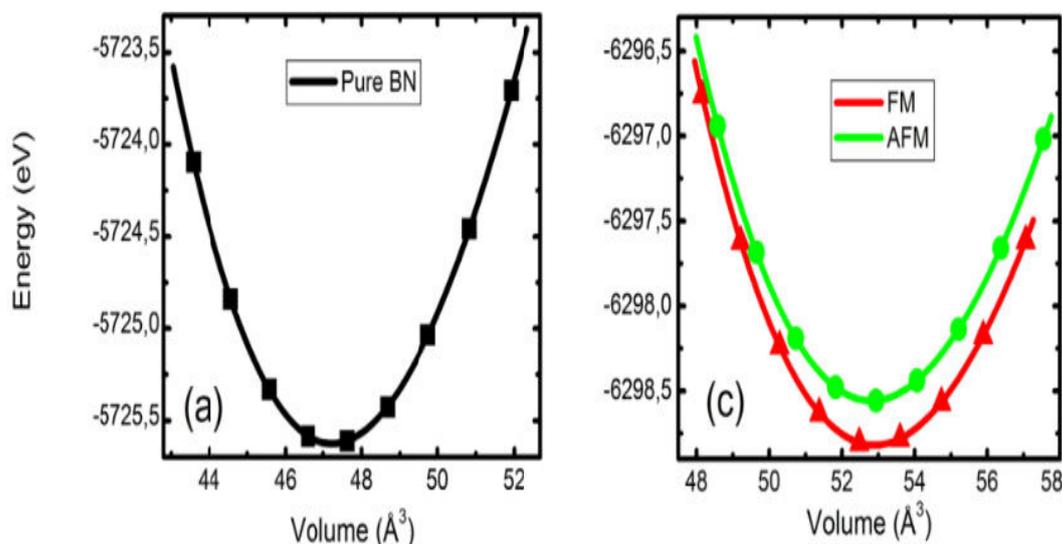


Figure IV.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour (a) BN et (b) $B_{0.875}V_{0.125}N$.

IV.2.2.Paramètres d'équilibre :

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$. Les courbes donnant la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différents matériaux [7]. Les résultats numériques obtenus pour le paramètre du réseau et le module de compressibilité sont donnés dans les tableaux IV.1 Afin de confronter nos résultats avec les travaux disponibles dans la littérature, ces tableaux contiennent des résultats théoriques obtenus par d'autres méthodes.

En ajustant la variation des énergies totales et des volumes d'équilibre avec l'équation d'état empirique de Murnaghan [6]. Nous optimisons les paramètres structuraux tels que la constante de réseau (a), le module de masse (B) et son dérivé de pression (B') pour la phase zinc blende binaire et le moment magnétique (μ) de zinc blende binaire BP, BN et les alliages ternaires de 16 atomes de composés ternaires $B_{1-x}V_xP$ et $B_{1-x}V_xN$ à la concentration $x=0.125$ d'impureté de vanadium dopé.

Composé	Concentration (x)	$\alpha(\text{\AA})$	B(GPa)	B'
Ce travail				
BN	0.00	3.621	390	
		3.615[8]	400[9]	
		3.620[10]	378[10]	
		3.592[11]	395[11]	
$B_{1-x}V_xN$	0.125	3.754	378	
BP	0.00	4.533	167.99	3.89
$B_{1-x}V_xP$	0.125	4.657	149.92	3.59
Autre calcul				
BP	0.00	4.538[12]		experimental

Tableau IV.1 : Calcul de la constante de réseau (a), du module de masse (B) et de sa dérivée de pression (B') pour BN, BP et ($B_{1-x}V_xP$ et $B_{1-x}V_xN$) à concentration (x=0.125) de vanadium.

IV.3. Propriétés électroniques :

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

La substitution d'atome de métal de transition de vanadium dans la structure binaire de phosphore de bore et le nitrure de bore pour avoir les formes ternaires de $B_{1-x}V_xP$ et $B_{1-x}V_xN$ obéit à l'hybridation de SP^3 , ceci sous l'effet de l'entourage ou l'encerclement de quatre anions phosphore qui forme la géométrie tétraédrique. Les états 3d du vanadium initialement dégénéré ($V^{+3} \equiv_{18}[\text{Ar}] 4S^0 3d^2$) doivent être séparés en deux niveaux d'énergie totalement différente en énergie (eg et t2g). Le niveau de la plus basse énergie eg est composée de deux états dégénérés ($3d_x^2-y^2$ et $3d_z^2$) soit complètement rempli ; cependant, le niveau de t2g caractérisés par l'énergie

la plus élevée est formé par trois états dégénérés ($3d_{xy}$, $3d_{xz}$ et $3d_{yz}$) qui sont complètement vides.

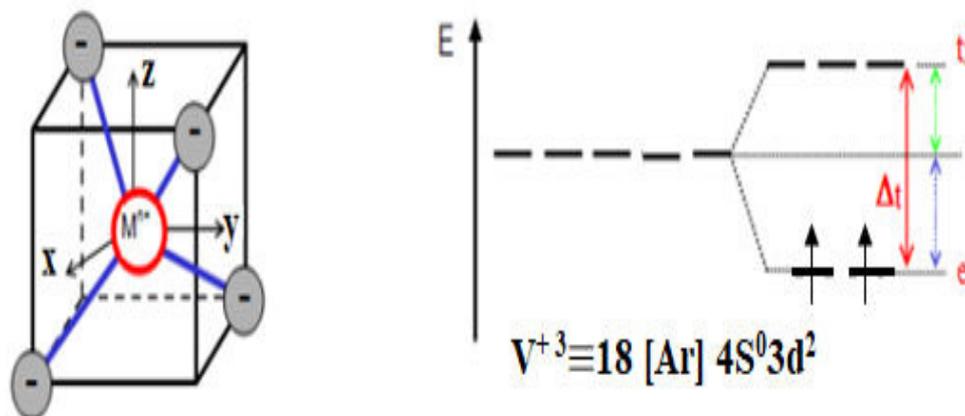


Figure IV.3 : La distribution des électrons sur deux niveaux e_g et t_{2g} en utilisant le champ d'énergie tétraédrique.

IV.4. Structure de bandes :

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. A partir de l'équation de dispersion $E(k)$ qui représente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs, grâce à cette relation on peut tirer des grandeurs importantes telles que l'énergie de gap (E_g), la masse effective, les transitions électroniques et la largeur de la bande de valence. Selon la valeur de l'énergie de gap, il est possible de faire la distinction entre un isolant, un semi-conducteur et un demi-métal et métal.

Les structures sont obtenues par la résolution des équations de Kohn- Sham (avec le formalisme du GGA-WC) au moyen de la méthode FP-LAPW pour $B_{0.875}V_{0.125}$ P et $B_{0.875}V_{0.125}$ N Respectivement.

En outre .le calcul des gaps demi-métallique ferromagnétique E_g (eV) et le gap G_h de direction des spins minoritaires sont énumérés dans le tableau tableau IV.2 .

Energy gap (eV)				
Compose	Concentration (x)	Eg	Gh	type
$B_{1-x}V_xN$	0.125	4.49	3.2	HMF
$B_{1-x}V_xP$	0.125	//	//	MF

Tableaux IV.2: Calcul du caractère half- métallique ferromagnétique du gap Eg et hallf métallique du gap Gh des spins minoritaire pour $B_{1-x}V_xP$ et $B_{1-x}V_xN$ à la concentration ($X=0.125$).

La figure IV.4 montre la structure de bande du composé ternaire $B_{0.875}V_{0.125}N$. Nous pouvons observer que les états de spin (down) préservent un écart de bande avec un écart d'énergie de 3,2 eV, mais dans la majorité des états spin (up) il y a une pénétration vers la zone d'énergie interdite des états 3d-V en plus grande proportion et états 2p-N et 2p-B en moindre proportion. Par conséquent, en raison de la substitution d'un atome de bore avec l'atome V dans la structure c-BN, il perd sa nature semi-conductrice. Le composé ternaire autorisé présente un comportement demi-métallique, car les spins majoritaires décrit un état conducteur et les spins minoritaire sont des semi-conducteurs. Nous pouvons voir que l'orientation de spin up de composé $B_{0.875}V_{0.125}N$ est partiellement remplie, parce qu'il présente des bandes dispersées au-dessus du niveau de Fermi. Ces composés présentent une polarisation de spin de 100% des transporteurs de conduction, et ils sont responsables pour la conduction en V-dopé c-BN. Il s'agit d'une injection de spins [13,14]. Cette conclusion suggère que ces composés ternaires peuvent être utilisés efficacement comme injecteurs de spin et pour d'autres applications dans la spintronique.

Dans le cas de $B_{0.875}V_{0.125}P$, les états 3d-eg et 3d-t2g ont le même rôle en spin-up et spin-down. Plus que le minimum de bande de conduction à la concentration $x=0.125$ de DMS au phosphore de bore dopé au vanadium situés au niveau de Fermi, ce qui confère une caractéristique ferromagnétique (FM) purement métallique. Le matériau $B_{0.875}V_{0.125}P$ présente dans les deux directions de spins un caractère purement métallique ceci revient au comportement électronégatif de bore et au caractère covalent qui est loin d'être ionique de la liaison B-P.

Nous concluons que l'insertion de vanadium dans le phosphore de bore à la concentration $x=0.125$ ignore le comportement ferromagnétique demi-métallique et limite l'utilisation de DMS $B_{1-x}V_xP$ dans la spintronique (voir la figure IV.5)

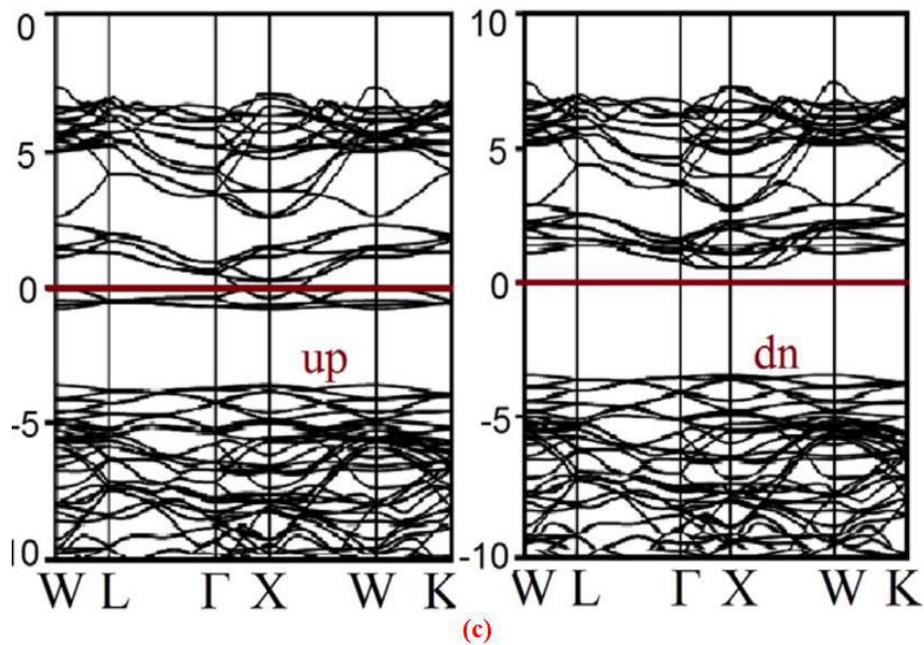


Figure IV.4 : Structures de bandes polarisées en spin pour le spin majoritaire (up) et le spin minoritaire (dn) pour $B_{0.875} V_{0.125} N$. Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne pointillée).

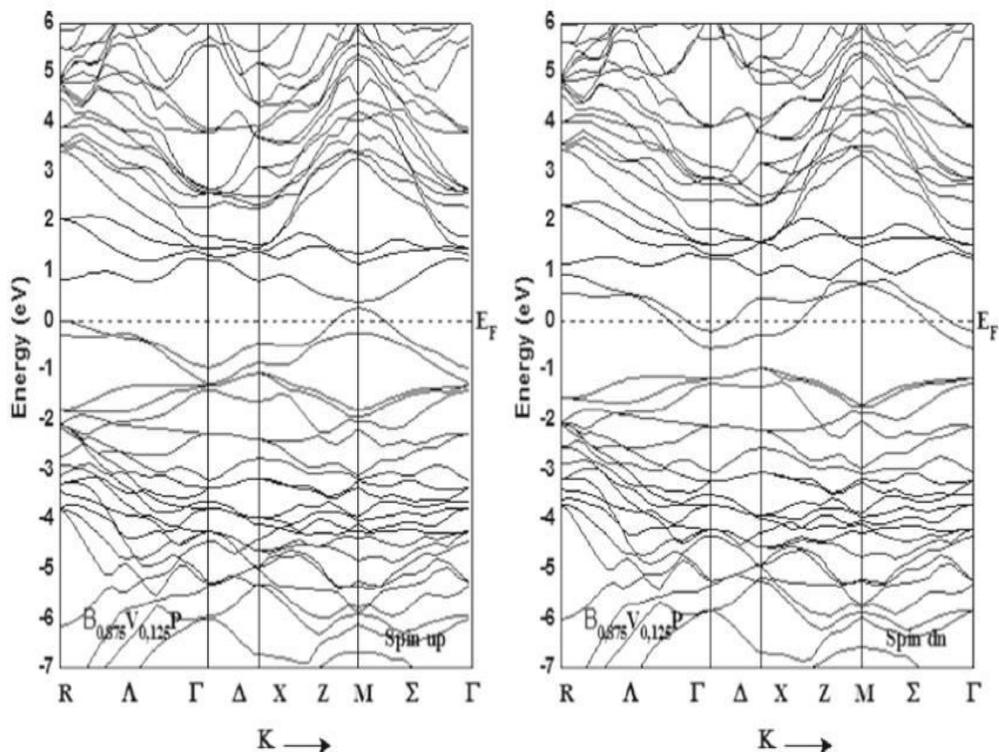


Figure IV.5 : Structures de bandes polarisées en spin pour le spin majoritaire (up) et le spin minoritaire (dn) pour $B_{0.875} V_{0.125} P$. Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne pointillée).

IV.5 .Densités d'états électroniques (D.O.S) :

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

$$N(E) = \sum_N \int \frac{d^2k}{4\pi^2} \delta(E - \epsilon_N(\mathbf{k})) \dots \dots \dots (IV.1)$$

Cette quantité a une grande utilité en physique expérimentale puisque directement mesurable, contrairement à la fonction d'onde qui elle n'est pas mesurable ou calculable pour des structures de grosse taille. Il existe des algorithmes permettant d'obtenir une valeur de la densité d'états électroniques, comme VASP ou PHONONS. Ils permettent de faire des simulations sous différentes pressions, température, etc. Les programmes de simulation numérique utilisent généralement la Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT, en anglais) [15].

Afin d'étudier la contribution atomique au magnétisme, nous avons calculé la densité totale des états (TDOS) et la densité partielle de états (PDOS) pour les composés $B_{0.875}V_{0.125}P$ et $B_{0.875}V_{0.125}N$

Les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états totale projetée sur les orbitales atomiques de chaque composé (les états p, d). Notons que le niveau d'énergie de Fermi est pris comme origine des énergies situé à 0 eV. Voir les figures qui suivent.

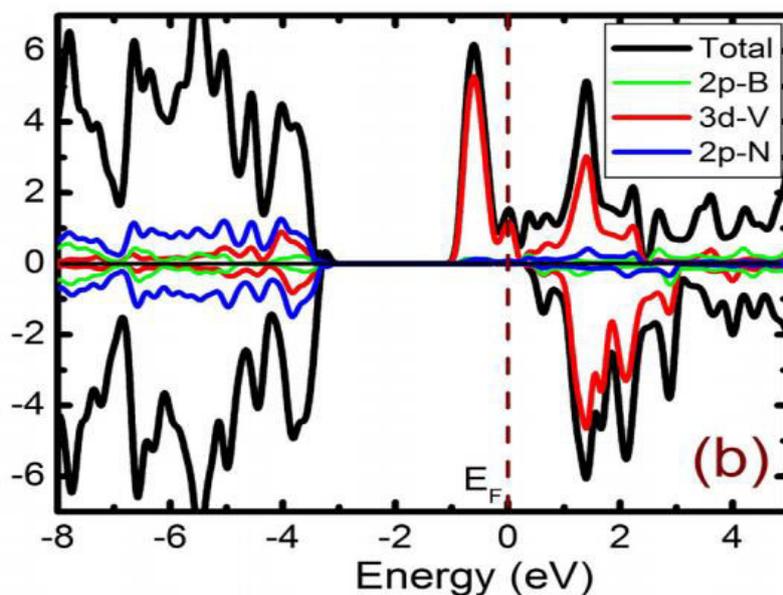


Figure IV.6 : Densité totale et partielle du composé ternaire $B_{0.875}V_{0.125}N$.

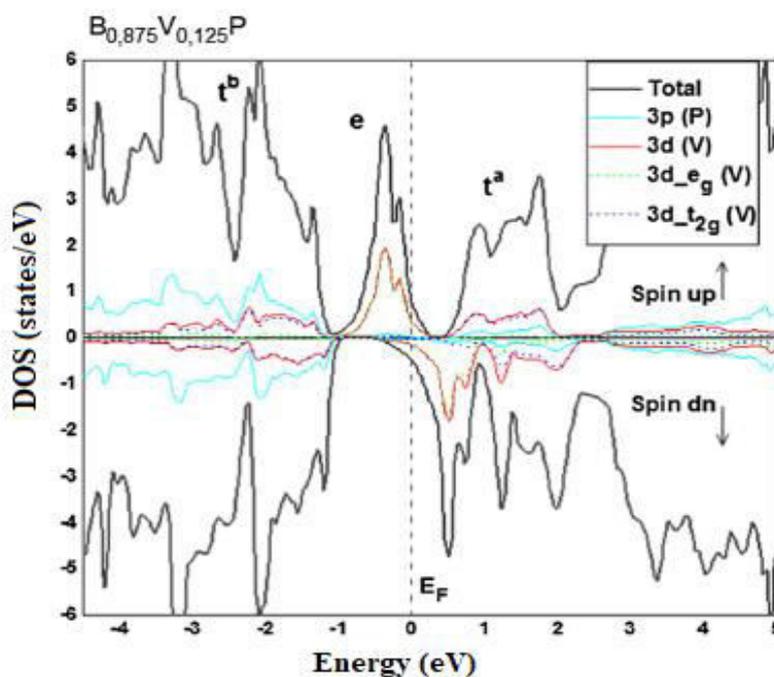


Figure IV.7 : Calcul des états de densités totales et partielles TDOS et PDOS polarisés en spin avec les états (3d, 3deg, 3dt2g) de V du composé $B_{0.75}V_{0.25}P$. Le niveau de Fermi est défini à zéro (ligne pointillée),

Le TDOS et le PDOS sont présentés aux figures IV.6-7. La TDOS confirme qu'en raison de la substitution des cations V au site de B, les composés ont un caractère demi-métallique pour le nitrure de bore ($B_{0,875}V_{0,125}N$). Ce comportement se produit parce que dans la bande de valence près du niveau de Fermi, les spins majoritaires sont métalliques et les spins minoritaires sont semi-conducteurs. La figure IV.6 montre que la bande de valence entre -10 et -3 eV provient principalement des états hybrides 2p-B et 2p-N. En règle générale, dans la bande de valence proche du niveau de Fermi, la densité de spin up est principalement dominée par les états 3d-V et à un étendue par les états 2p-B et 2p-N, qui traversent le niveau de Fermi. Cela indique que toutes les propriétés magnétiques proviennent d'états 3d-V principalement occupés avec une contribution minimale de 2p-B et 2p-N. Un résultat similaire a été obtenu par Boukraa et al [16].

Comme nous pouvons le voir à la Figure IV.6, le TDOS confirme la présence de certains états inoccupés au sommet de la bande de valence près du niveau de Fermi, car il n'y a aucune contribution de spin vers le bas dans la bande de valence. Les spins majoritaires montrent une hybridation et une polarisation entre les états 3d-V, 2p-B et 2p-N, ce qui donne un moment magnétique de $2,0 \mu\beta$ /cellule pour le composé $B_{0,875}V_{0,125}N$. Cette valeur de moment magnétique est de nombre entiers, ce qui confirme encore une fois que l'effet magnétique est d'origine de l'impureté métallique Vanadium dopé. Et que le composé ternaire $B_{0,875}V_{0,125}N$ possède un caractère ferromagnétique demi-métallique.

Dans le cas de $B_{0,875}V_{0,125}P$, lorsqu'on examine leurs courbes de TDOS et PDOS et les structures de bande (Figure IV.7,5), on constate que le comportement demi-métallique est totalement absent dans ce composé. La substitution de l'atome de bore par le cation vanadium dans le DMS $B_{0,875}V_{0,125}P$ d'environnement tétraédrique est spécifique; cela équivaut au système de liaison chimique créé entre les atomes. Compte tenu des valeurs d'électronégativités, c'est-à-dire environ 2.04 et 2.19, respectivement, pour les atomes de bore et de phosphore à l'échelle de Pauling [17, 18] et à l'échelle d'Allred-Rochow; l'électronégativité du bore marque la valeur de 2,01 qui est plus proche en valeur de phosphore qui est 2,06 [19, 20].

Ces valeurs d'électronégativité décrivent la formation de liaison chimique covalente entre le bore et le phosphore parce qu'ils sont voisins et très proches en valeurs d'électronégativité. La liaison bore-phosphore est loin d'être ionique contrairement elle est covalente. Les électrons

des atomes décrits un comportement covalent avec les orbitales hybrides. Le comportement demi-métallique du cristal sera remplacé par l'effet ou le caractère purement métallique vu le comportement conducteur des états des spins dans les deux directions.

Dans cette classe de DMS, l'état électronique densité 3d-eg et 3d-t_{2g} de vanadium ne sont pas contribués de la même façon que les autres (DMS)s, il est clair que les états 3d-eg participent principalement dans la région non contingentée (e) parce qu'elle est entièrement occupée par deux électrons et le niveau complètement vide de 3d-t_{2g} déplacer la région d'anti-bonding (t^a) au-delà du Fermi niveau pour créer la voie pour l'état non bonding (e) de se localisé près de niveau de Fermi. Donc le comportement du composé B_{0,875}V_{0,125}P est purement métallique dans les deux directions de spins.

IV.6. Propriétés magnétiques des composés :

Les propriétés magnétiques des composés B_{0,875}V_{0,125}N, et donc le moment magnétique total, proviennent des atomes de Vanadium, avec une contribution minimale d'atomes N et B. La contribution des atomes V au moment magnétique total est de 1,61 μ_B/atome V, tandis que les atomes B et N sont polarisés avec un moment magnétique partiel de 0,028 μ_B et 0,011 μ_B, respectivement.

Le B_{1-x}V_xP à un moment magnétique total de 1.78 μ_B (magnéton de Bohr), cette magnétisation est contribué différemment entre le site interstitiel, le phosphore, le vanadium et les atomes de bore. La proportion de vanadium n'est pas beaucoup appréciable parce que le vanadium contient deux électrons non appariés à l'état 3d de cation V⁺³.

Nous notons que les moments magnétiques ne distribué pas efficacement dans les atomes V, P et B. Alors que le plus petit moment magnétique revient à l'atome de P qui est négatif en signe. Il s'explique par le fait que les états 3p du phosphore interagissent anti-ferromagnétiquement avec le vanadium. Ainsi, l'origine du moment magnétique dans le cas de B_{1-x}V_xP ne dû pas essentiellement au vanadium. Ce comportement est différent par rapport aux autres DMS de la classe III-V ceci revient au nature de la liaison chimique créée entre le bore et le phosphore qui possède un caractère covalent loin d'être ionique comme dans les autres DMS.

Les calculs des moments magnétiques totaux et locaux des composés B_{0,875}V_{0,125}P et B_{0,875}V_{0,125}N sont représentés dans le tableau IV-3.

Moment magnétique (μB)						
Composé	Concentration (x)	Interstitial	V	B	N ou P	total
$\text{B}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$	0.125	0.384	1.6	0.028	-0.011	2
$\text{B}_{1-x}\text{V}_x\text{P}$	0.125	0.546	0.967	0.278	-0.012	1.78

Tableau IV.3 : Moment magnétique totale et local (en magnéton de Bohr μB) pour $\text{B}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{P}$ et $\text{B}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{N}$.

IV.7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les DMS du phosphore et nitrure de bore à la concentration $x = 0,125$ soit les composés $\text{B}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{P}$, $\text{B}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{N}$ en phase zinc blende. Nous avons utilisé la méthode FP-LAPW pour étudier leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques. Les DMS d'origine de phosphore de bore ne sont pas de bons candidats pour les applications spintroniques dans les DMS à base de phosphore de bore par contre ceux formés de nitrure de bore sont des demi-métalliques ferromagnétiques. L'analyse de la structure de bande et de la densité des états révèle que le composé $\text{B}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{N}$ présente un comportement demi-métal fort, avec un moment magnétique total de $2 \mu\text{B}$ par cellule, qui provient principalement des atomes de V dopés. Contrairement le caractère demi-métallique est totalement absent avec le composé $\text{B}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{P}$, ce composé présente un caractère purement métallique ceci revient bien sûr à la nature de la liaison covalente créée entre le bore et le phosphore. On peut dire que les DMS $\text{B}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{N}$ sont de bons candidats pour des applications dans spintroniques et comme injecteurs de spin. Par contre les DMS $\text{B}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{P}$ qui porte la nature métallique pure ne sont pas considérés comme candidats aux applications spintronique.

Références :

- [1] O.K. Anderson, Phys. Rev. B 42, 3060 (1975).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn. "Inhomogeneous Electron Gas». physical Review ,Vol .136,No.3B.pp.B864-B871, (1964).
- [3] P. Blaha ,K. Schwartz ,G .K. H.Madsen ,D.Kvasnicka ,J.Luittz.WIEN2K,Anaugmented plane Wave local orbitals program for calculating crystal properties ,Karlheinz Schwarz, Techn .Universitat ,Wien Austria, (2001).
- [4] D.M.Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [5] J. P. Perdew ,S.Burke et M.Ernzerhof ,Phys.Lett.77,3865 (1980).
- [6] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 30, 244 (1944).
- [7] S. chahra (etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages $Pb(1-x)Ca_xS$, $Pb_{(1-x)}Ca_xSe$ et $Pb_{(1-x)}Ca_xTe$). These Doctorat. Universite Badji Mokhtar .2010
- [8] R.H. Wentorf Jr., J. Chem. Phys. 26 (1957) 956.
- [9] M. Grimsditch, E.S. Zouboulis, A. Polian, J. Appl. Phys. 76 (1994) 832.
- [10] N.E. Christensen, I. Gorczyca, Phys. Rev. B 50 (1994) 4397.
- [11] N. Ohba, K. Miwa, N. Nagasako, A. Fukumoto, First-principles study on structural, dielectric, and dynamical properties for three BN polytypes, Phys. Rev. B 63 (2001) 115207.
- [12] Yao, K.L., Gao, G.Y., Liu, Z.L., Zhu, L.: Solid State Commun.133, 301 (2005).
- [13] C. Vargas-Hernandez, M. Espitia-Rico M, R. Báez, Half-metallic ferromagnet-ism of $Zn_xMn_{1-x}O$ compounds: a first-principles study, Comput. Condens.Matter 4 (2015) 1–5.
- [14] Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D.D. Awschalom, Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure, Nature 402 (1999) 790.
- [15] M. LABIDI.(Etude des propriétés structurales, électroniques des quaternaires.). These Doctorat. Universite Badji Mokhtar.2011.
- [16] A. Boukra, A. Zaoui, M. Ferhat, Magnetic properties of Mn doped BN compound, Superlattices Microstruct. 52 (2012) 880–884.
- [17] Zumdahl Steven, S.: Chemical principles. 5th Edition. Chapter 13.2, Electronegativity pp. 587–590. Houghton Mifflin Company (2005)
- [18] Housecroft Catherine, E.: Inorganic Chemistry. 3rd Edition. Chapter 2.5, Electronegativity Values. pp. 42–44 Pearson Education Limited (2008)
- [19] Allred, A.L., Rochow, E.G.: J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 264 (1958)
- [20] Leroy, G.W. Organic chemistry, 7th edn. Pearson Education, Harlow (2006).

Conclusion générale

Conclusion générale :

Les semi-conducteurs III-V à base de bore représentent actuellement une classe importante de matériaux dans le domaine technologique. Ils sont très intéressants dans le domaine de l'optoélectronique.

Nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques et magnétiques des composés à base de bore BN et BP à leurs états binaires et ses DMS(s) comme composés ternaires dopés par les éléments 3d soit le vanadium comme dopant de la famille des semi-conducteurs III-V dans la phase de zinc blende à la concentration $x= 0.125$.

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques pour les composés de phosphure de bore BP et de nitrure de bore BN en utilisant la méthode des ondes plan augmentée et linéarisée avec le potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitement l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralise (GGA).

↪ Les propriétés structurales :

Nous avons calculé le paramètre de maille à équilibre (a), le module de compression à l'équilibre (B), la première dérivée de module de compressibilité par rapport à la pression (B'). Nos résultats concernant les propriétés structurales de l'état équilibre sentent en bon accord avec les données expérimentales et d'autres calculs théoriques.

↪ Les propriétés électroniques et magnétiques :

- BN et BP sont des matériaux semi-conducteurs.
- Le matériau $B_{0.875}V_{0.125}N$ est un matériau demi métallique ferromagnétique.
- Le matériau $B_{0.875}V_{0.125}P$ présente dans les deux directions de spins un caractère purement métallique.
- Le composé $B_{0.875}V_{0.125}N$ est à 100% polarisé en spin.
- On peut dire que les DMS $B_{0.875}V_{0.125}N$ sont de bons candidats pour des applications dans spintroniques et comme injecteurs de spin.

Conclusion générale

- les DMS $B_{0.875}V_{0.125}P$ qui porte la nature métallique pure ne considérés pas comme candidats aux applications spintronique.

Etude comparative structurale , électronique de BN et BP dopés en vanadium

Résumé: Dans ce manuscrit, on a étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés BN et BP comme semi-conducteurs dilués ternaire(DMS) $B_{1-x}V_xP$ et $B_{1-x}V_xN$ avec concentration $x=0.125$ 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). Nous avons repris les propriétés physiques des semi conducteurs III-V InP et BP. Nos résultats des propriétés électroniques et magnétiques utilisant la densité d'états totale et partielle et la structure de bande montrent que $B_{0.875}V_{0.125}P$ est un composé demi-métallique, Et qu'ils déduisent un moment magnétique totale égales à $2 \mu\beta$ par cellule, qui provient principalement des atomes de V dopés, Soit le composé $B_{0.75}V_{0.25}P$ à un caractère ferromagnétique purement métallique et ne sont pas de bons candidats pour les applications spintroniques contrairement à le composé $B_{0.875}V_{0.125}P$.

Mots clés : semi-conducteur -BP- BN -DMS -DFT- DFT- liaison ionique - demi-métallique, spintronique. FP-LAPW

Abstract: In this manuscript, we studied the structural, electronic and magnetic properties of the BN and BP compounds as ternary diluted semiconductors (DMS) $B_{1-x}V_xP$ et $B_{1-x}V_xN$ with concentration $x=0.125$ in the blende zinc phase. We used the code wien2k based on the functional density theory (DFT), the linearized augmented plane wave formalism (FP-LAPW). The exchange and correlation energy is evaluated in the context of the generalized gradient approximation (GGA-WC). We have taken over the physical properties of III-V InP and BP semiconductors. Our results of the electronic and magnetic properties using the total and partial state density and the band structure show that $B_{0.875}V_{0.125}N$ is a half-metallic, And that they deduce a total magnetic moment equal to $2 \mu\beta$ per cell, which comes mainly from doped V atoms, the compound $B_{0.875}V_{0.125}P$ has a purely metallic ferromagnetic character and are not good candidates for spintronic applications in contrast to the compound $B_{0.875}V_{0.125}N$.

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

ملخص : درسنا الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية لمركبات BN وBP كأشباه موصلات ثلاثية مخففة ($B_{1-x}V_xN$ و $B_{1-x}V_xP$ (DMS) بتركيز $x=0.125$ في بنية الزنك blende. استخدمنا الرمز win2k استنادا الى نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) في شكل الموجة المعززة خطيا (FP-LAPW). يتم تقييم الطاقة التبادلية و الإرتباطية في سياق تقريب التدرج المعمم (GGA-WC) وقد أخذنا الخصائص الفيزيائية كأشباه الموصلات III-V BP وBN تظهر نتائج الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية التي تستخدم الكثافة الحالة الكلية والجزئية وهيكل الشريط $B_{0.875}V_{0.125}N$ وهو مركب نصف معدني وهو مرشح جيد لتطبيقات spintronic. وان العزم المغناطيسي الإجمالي يساوي $2\mu\beta$ لكل خلية, والتي تنشأ بشكل أساسي من ذرات V المخدرة. علي عكس المركب الأخر $B_{0.875}V_{0.125}P$ الذي له شخصية مغناطيسية معدنية بحتة وهو ليس مرشح جيد لتطبيقات spintronic.

الكلمات المفتاحية : نصف المعادن- السندات الأيونية -أشباه الموصلات - FP-LAPW - DFT - BP- InP - spintronic - DMS