

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



**MEMOIRE**

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER**

Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : Physique des matériaux

Par

**Drioua Mohamed**

Sur le thème

*Etude des propriétés structurales et électroniques et magnétiques de InSb dopé par le Tungstène*

Soutenu le : 20/09/2020 devant le jury composé de :

Mr.El-keurti Mohamed	Pr	Université Dr.Tahar Moulayde Saida	Président
Mr. Berber Mohamed	MCA	Centre Universitaire El-Bayadh	Encadreur
Mr. Boudali Abdelkader	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Co-encadreur
Mr.Zemouli Mostefa	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

**Année Universitaire 2019 - 2020**

# Remercîment

Ce travail s'inscrit comme un accomplissement logique de mon cursus universitaire et un début d'une autre expérience in chaa ellah .

Je remercie mon **dieu** tout puissant de m'avoir donné la santé, la patience et le courage de terminer ce travail.

Je remercie vivement, mon ami **Mr Badaoui Abd el hamid** MCB centre Universitaire de Naama de ses conseils et son apport scientifique et également pour son bonne humeur et surtout de son temps . je lui exprime toute ma sincère reconnaissance pour son guide et ces suggestions le long de ce travail pour ces conseils et aides scientifiques.

Je tiens aussi à exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce modeste travail :

Mr , **El-keurti Mohamed** , Pr à l' Université Dr.Tahar Moulay de Saida qui a **accepté** de présider le jury de ce mémoire .

Mr , **Berber Mohamed** , MCA au centre Universitaire El-Bayadh de m'avoir offert l'opportunité de réaliser ce travail sous sa direction . Merci encore une foi pour tes précieux conseils et ta grande disponibilité durant toute la période d'élaboration de ce travail.

Mr , **Boudali Abdelkader** , Pr à l' Université Dr.Tahar Moulay de Saida comme étant mon co- encadreur

Mr , **Zemouli Mostefa** , MCA à l' Université Dr.Tahar Moulay de Saida pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter d'être examinateur pour ce thème .

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

# Table des matières

## Introduction générale

### CHAPITRE I

#### Théorie de la densité de fonctionnelle

	1
<b>I.1- Introduction</b> .....	2
I.1.1- Equation de Schrödinger d'un solide cristallin .....	2
I.1.2- Approximation de Born-Oppenheimer .....	3
I.1.3- Approximation de Hartree (électron libre) .....	4
I.1.4- Approximation de Hartree-Fock .....	5
<b>I.2- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b> .....	6
I.2.1- Introduction .....	6
I.2.2- Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	7
I.2.3- Les équations de Kohn et Sham .....	8
I.2.4- La fonctionnelle d'échange et de corrélation .....	10
<b>I.3- Approximations utilisées en DFT</b> .....	10
I.3.1- Approximation de la densité locale (LDA) .....	12
I.3.2- L'approximation de la densité locale de Spin L(S)DA .....	12
I.3.3- Approximation du Gradient Généralisé (GGA) .....	13
I.3.4- L'approximation LSDA +U .....	13
I.3.5- L'approximation du Perdew-Burke-Ernzerh (GGA-PBE)	14
I.3.6 Approche mBJ (Potentielde Becke Johnson modifié .....	14
<b>I.4 - Résolution des équations de Kohn-Sham</b> .....	15
<b>Bibliographies</b> .....	17

### CHAPITRE II

#### Spintronique et semi- conducteurs magnétiques dilués

	20
<b>I - 1 Introduction</b> .....	21
<b>II - 2. L'électronique de spin</b> .....	22
II-2.1. La magnétorésistance géante (GMR) .....	23
II -2.2. La magnétorésistance tunnel (TMR) .....	23
II - 2.3. Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM) .....	25
<b>II -3. Applications de la spintronique</b> .....	26
II -3.1 Problèmes encourus liés au spin .....	27
II -3.1.1. L'injection de spin .....	27
II-3.1.2. Transport de spin .....	27
II-3.2. L'intégration de semiconducteurs dans la spintronique .....	27
<b>II-4. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)</b> .....	28
II-4.1. Familles de semi-conducteurs magnétiques .....	29
II -4.2 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique .....	29
II -4.3. Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations (DMS) .....	30
II.4.4. Les avantages des DMSs à base de semi-conducteurs III-V et II-VI	31

<b>II -5. Exemples de dispositifs DMS</b> .....	31
II -5.1. SpinLed (Spin Light Emitting Diode) .....	31
II.5.2. Manipulation électrique de l'aimantation .....	32
II.5.3. SpinFET (Spin Field Effect Transistor) .....	32
<b>II -6. (Cd, Mn) Te : un semi-conducteur magnétique dilué</b> .....	34
II -6.1. Interactions antiferromagnétiques (super-échange) .....	34
II -6.2. Origine du ferromagnétisme .....	35
<b>II.7 Propriétés des matériaux III-V</b> .....	37
II -7.1 Généralités .....	37
II.7.1.1 paramètres des principaux composés binaires .....	38
II.7.1.2 <i>Structure cristalline</i> .....	39
II.7.1.3 <i>Structure des bandes d'énergie</i> .....	40
II-7.2 Présentation du InSb .....	40
II-7.2.1 Propriétés électroniques .....	40
II-7.2.2. L'hybridation des orbitales atomiques .....	41
II-7.2.3. Structure électronique des éléments In et Sb .....	42
II-7.2.4. Structure de bandes .....	42
<b>Bibliographies</b> .....	44
<b>CHAPITRE III</b>	
<b>La méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)</b>	46
<b>III.1- Introduction</b> .....	47
<b>III.2- La méthode des ondes planes</b> .....	48
<b>III.3- La méthode des ondes planes augmentées (APW)</b> .....	49
III.3.1- Introduction .....	51
III.3.2- Principe de la méthode plane augmentées linéarisées (LAPW) .....	51
III.2.2.1- Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) .....	52
III.3.2.2- Développement en orbitales locales .....	52
III.3.3- La méthode LAPW+LO .....	52
III.3.4- La méthode APW+LO .....	53
III.3.5- Le principe de la méthode FP-LAPW .....	54
III.3.6- Construction des fonctions radiales .....	55
III.3.7- Les fonctions radiales non relativistes .....	55
III.3.8- Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$ .....	56
III.3.9- Détermination des potentiels .....	57
<b>III.4- Le code Wien2k</b> .....	57
III.4.1- L'initialisation .....	58
III.4.2- Calcule auto-cohérent (Self-consistant) .....	58
III.4.3- Détermination des propriétés .....	58
<b>Bibliographies</b> .....	60

## CHAPITRE IV

### Résultats et discussion

<b>IV-1. Introduction</b> .....	62
<b>IV-2. Propriétés structurales</b> .....	63
IV-2. 1. description des structures .....	63
IV-2.2. Détail de calcul .....	64
<b>IV-3 Propriétés structurales</b> .....	65
<b>IV -4 Propriétés électroniques</b> .....	66
IV -4.1 Structure de bandes d'énergie .....	67
IV -4.1.1 Structure de bande du binaire InSb .....	67
IV -4.1.2 Structure de bandes des ternaire $\text{In}_{1-x}\text{W}_x\text{Sb}$ ( $x=0.125,0.25$ ) .....	68
IV -4.2 Densités d'états électroniques (DOS) .....	69
IV -4.2.1 Binaire InSb .....	69
IV -4.2.2 Ternaires $\text{In}_{1-x}\text{W}_x\text{Sb}$ .....	70
<b>IV-5 Propriétés magnétiques</b> .....	73
<b>Bibliographies</b> .....	74
<b>Conclusion générale</b> .....	75

# CHAPITRE –I

## Théorie de la densité de fonctionnelle

<b>I.1- Introduction</b>	2
I.1.1- Equation de Schrödinger d'un solide cristallin	2
I.1.2- Approximation de Born-Oppenheimer	3
I.1.3- Approximation de Hartree (électron libre)	4
I.1.4- Approximation de Hartree-Fock	5
<b>I.2- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b>	6
I.2.2- Théorèmes de Hohenberg et Kohn	7
I.2.3- Les équations de Kohn et Sham	8
I.2.4- La fonctionnelle d'échange et de corrélation	10
<b>I.3- Approximations utilisées en DFT</b>	10
I.3.1- Approximation de la densité locale (LDA)	12
I.3.2- L'approximation de la densité locale de Spin L(S)DA	12
I.3.3- Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	13
I.3.4- L'approximation LSDA +U	13
I.3.5- L'approximation du Perdew-Burke-Ernzerh (GGA-PBE)	14
I.3.6 Approche mBJ (Potentielde Becke Johnson modifié	14
<b>I.4 - Résolution des équations de Kohn-Sham</b>	15
<b>Bibliographies</b>	18

# Introduction générale

La recherche de nouveaux matériaux avec des propriétés physiques spécifiques est un enjeu majeur dans le monde de l'industrie actuelle. Un des meilleurs exemples qu'on peut donner est la prédiction de matériaux destinés à la spintronique ; cette branche de la physique, qui pourrait déclencher la prochaine révolution dans le monde de l'électronique, occupe une place prépondérante dans la société contemporaine et ses multiples usages ont un impact considérable sur notre quotidien.

La croissance exponentielle de la consommation des composants semi-conducteurs a nécessité l'exploration de nouveaux champs d'applications pour la recherche d'autres matériaux performants qui peuvent remplacer le silicium [1].

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 [2] 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 [2] ; elle a ainsi participé pleinement à la miniaturisation accrue de la microélectronique.

Les applications de l'électronique de spin nécessitent des matériaux combinant des propriétés magnétiques et des propriétés de transport électronique. Le domaine de la spintronique avec comme élément de base les semi-conducteurs est aujourd'hui une alternative pour la découverte de nouveaux effets physiques. Pour la réalisation de nouveaux dispositifs intégrés, le spin et la charge sont tous les deux pris en compte.

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 semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) [5] 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 semiconducteur hôte de gagner des propriétés magnétiques tout en gardant ses propriétés électriques.

Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS : diluted magnetic semiconductors) [6], appelés aussi semiconducteurs semi-magnétiques, sont des matériaux semiconducteurs classiques (II-VI, IV-VI, III-V, IV et II-IV-VI<sup>2</sup>) dans lesquels une fraction des cations non magnétiques est remplacée par des ions magnétiques de métaux de transition ou des métaux des terres rares.

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.

L'utilisation de simulations numériques permet désormais de comprendre des systèmes proches du réel ; en effet, leur caractère prédictif est aujourd'hui exploité par les expérimentateurs.

Dans ce contexte, ce mémoire est une contribution à la détermination des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués  $\text{In}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}$  ( $x=0,125,0,25$ ) par la méthode de simulations numériques ab-initio FP-LAPW.

Le présent manuscrit contient 4 chapitres:

- Dans le premier chapitre nous exposons un rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et les approximations utilisées : GGA-PBE(Perdew-Burke-Ernzerh ) et l'Approche mBJ (Potentielle de Becke Johnson modifié

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

- dans le troisième chapitre nous présentons la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

- Le quatrième chapitre est consacré à la présentation et l'interprétation des résultats de nos calculs des propriétés structurales tel que (le paramètre de réseau, module de rigidité et sa dérivée), et les propriétés électroniques tel que (structure des bandes, densité d'états électronique) et les propriétés magnétiques (moments magnétiques totales et partielle ) de nos composés binaire InSb et tertiaire dilués au tungstène  $\text{In}_{1-x}\text{W}_x\text{Sb}$  ( $x = 12,\%$  et  $x = 25\%$ ) .

Enfin, nous terminons par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

## I.1- Introduction

Pour comprendre les différentes propriétés physiques d'un système de particules en interactions (ou problème à N corps), il est nécessaire d'étudier le milieu dans lequel se déplacent les électrons. En effet le problème à N corps n'admettant pas de solution analytique, d'incessantes recherches, qui sont d'une importance extrême ont été effectués. Plusieurs méthodes ont été proposées afin de résoudre l'équation de Schrödinger. Dans ce chapitre, nous allons développer les outils théoriques qui nous ont permis de mener l'étude structurale, électronique et élastique. Nous commençons par décrire brièvement l'approximation de Born-Oppenheimer [1], la théorie de Hartree [2] et de Hartree-Fock [3], par la suite nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité.

### I.1.1- Equation de Schrödinger d'un solide cristallin

La compréhension des propriétés des matériaux consiste à étudier le système de particule élémentaire: électrons et noyaux fortement interagissant qui le constituent. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Ces interactions sont décrites par l'hamiltonien H du système.

Toute l'information de l'état du système est contenue dans la fonction d'onde  $\Phi$  solution de l'équation de Schrödinger (équation 1.1):

$$\hat{H}\Phi(r, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(r, t) \quad \text{I.1}$$

Dont la forme stationnaire pour les potentiels indépendants du temps est:

$$\hat{H}\Phi(\{r_i\}, \{R_j\}) = E\Phi(\{r_i\}, \{R_j\}) \quad \text{I.2}$$

Où E : Energie totale du système à son état fondamental décrit par la fonction d'onde  $\Phi$

$\Phi$  : Fonction d'onde (fonction propre) à plusieurs particules, où l'ensemble  $\{r_i\}$  contient les variables décrivant les électrons et  $\{R_j\}$  celles décrivant les noyaux.

H : L'opérateur correspondant à l'hamiltonien du système.

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules légères, chargées négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de N particules en interaction électromagnétique.

L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction: Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) selon l'équation suivante :

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad \text{I.3}$$

- $\hat{T}_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2$  **II.4** est l'opérateur de l'énergie cinétique des électrons ;

- $\hat{T}_n = - \sum_A^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{RA}^2$  **II.5** est l'opérateur de l'énergie cinétique des noyaux ;

- $\hat{V}_{e-e} = - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|r_j - r_i|}$  **II.6** est l'opérateur de l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons ;

- $\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}$  **I.7** est l'opérateur de l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons ;
- $\hat{V}_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A Z_B e^2}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|}$  **I.8** est l'opérateur de l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux .

La solution de l'équation (1.2) équation d'Erwin Schrödinger (1926) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est extrêmement difficile de résoudre ce problème exactement. Effectivement lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons N, ces fonctions d'ondes dépendent de leurs N coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale dépend de 3N variables. Afin de trouver des états propres approchées acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [1].

### I.1.2- Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer ou l'approximation adiabatique [1], repose sur la séparation du mouvement des électrons de celui des noyaux du faite que la masse du noyau est très supérieure a celle des électrons (masse du proton égale à 1836 fois plus que celle de l'électron). Elle consiste à supposer que les noyaux sont immobiles et permet de séparer dans un premier temps l'étude du mouvement des électrons de celui des noyaux. et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger leur mouvement par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien décrit dans l'équation (1.3) peut être simplifié, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante mais qu'on peut la rendre nulle par un choix convenable de l'origine [4]. L'hamiltonien devient:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad \mathbf{I.9}$$

L'hamiltonien électronique  $H_e$  s'écrit de la forme suivante:

$$\hat{H}_{tot} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} \quad \mathbf{I.10}$$

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, l'équation (1.2) de Schrödinger se réduit donc, pour une configuration donnée des noyaux, on a:

$$H_{el} \psi(\mathbf{r}_i, i = 1 ; n) = E_{el} \psi(\mathbf{r}_i, i = 1 ; n) \quad \mathbf{I.11}$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau; ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre et n'admet pas de solution analytique sauf dans des cas très simple comme celui de l'atome d'hydrogène. Par conséquent d'autres approximations sont donc nécessaires.

### I.1.3- Approximation de Hartree (électron libre)

L'approximation de **Hartree** [2] consiste à remplacer la fonction poly-électronique par un produit de fonctions mono électroniques. Ces dernières satisfont chacune une équation de Schrödinger mono électronique avec un potentiel provenant du champ moyen des autres électrons.

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin. Ceci a deux conséquences importantes: la première est que la répulsion coulombienne totale  $V_{e-e}$  du système électronique est surestimée, la seconde conséquence est que la description de **Hartree** ne tient pas compte du principe d'exclusion de **Pauli**, qui impose à la fonction d'onde d'être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées de deux électrons. Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. la résolution de l'équation est impossible du fait d'un grand nombre de particule mis en jeu.

Le traitement consiste à réduire le problème de  $N_e$  corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système  $\psi(r_i)$  comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule  $\psi(r_i)$

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_{N_e}) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_{N_e}(r_{N_e}) \quad \text{I.12}$$

Dans cette approximation, on considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux se mouvant dans le champ moyen crée par les autres électrons et par les noyaux.

L'hamiltonien électronique s'écrit de la forme suivante:

$$\begin{aligned} H_{el} &= \sum_{n=1}^n \left( -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i}^n \frac{ke^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{n=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha ke^2}{|r_i - R_\alpha|} \\ &= \sum_{n=1}^n \left( -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \sum_{i=1}^n \Omega_i(r_i) + \sum_{i=1}^n \left( \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha ke^2}{|r_i - R_\alpha|} \right) \\ &= \sum_{i=1}^n H_i \end{aligned} \quad \text{I.13}$$

L'énergie potentielle  $\Omega_i(r_i)$  d'un électron  $i$  dépend non seulement des mouvements de tous les autres électrons, mais aussi indirectement de son propre mouvement.

Les équations de **Schrödinger** mono électroniques, appelée équations de **Hartree**, s'écrivent sous la forme:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) + V(r) \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad \text{I.14}$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de l'électron  $i$  et le deuxième terme  $V(r)$  correspond au potentiel que subit l'électron. Le potentiel  $V(r)$  doit tenir compte de l'interaction électron-noyau et de l'action des autres électrons. L'interaction électron-noyau est désigné par  $V_N(r)$ , donnée par:

$$V_N(r) = \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha ke^2}{|r_i - R_\alpha|} \psi_i(r) \quad \text{I.15}$$

Tandis que l'interaction des autres électrons est désigné par le potentiel  $V_H(r)$ , appelé aussi le potentiel de **Hartree** qui est plus complexe à prendre en considération.

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} |\psi_j(\mathbf{r}_i)|^2 \frac{ke^2}{r_{ij}} \psi_i(\mathbf{r}) \quad \text{I.16}$$

Les vecteurs  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{R}$  désignent les positions spatiales respectives de l'électron et du noyau. et la grandeur  $|\psi_j(\mathbf{r}_i)|^2$  représente la densité de charge du nuage électronique de l'électron  $j$  en un point de coordonnée  $\mathbf{r}_j$ .

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

Le système électronique dans l'approximation de Hartree n'est pas complètement décrit. En 1930, **Fock** [3] a montré que la fonction d'onde de **Hartree** viole le principe d'exclusion de **Pauli** parce qu'une des interactions ainsi manquantes est l'interaction d'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_{Ne}) = -\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_{Ne}) \quad \text{I.17}$$

Dans laquelle ont été interverties les positions de  $i$  et de  $j$ .

$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_{Ne})$  Est la fonction d'onde du système à  $N_e$  corps résultant de la combinaison linéaire de fonctions mono électroniques.

L'approximation de **Hartree-Fock** [3] constitue la base de presque toutes les méthodes ab initio et semi-empiriques, d'où son succès confirmé dans ce domaine depuis plusieurs décades. La méthode Hartree-Fock est le point de départ de nombreux calculs quantique. En effet, la plupart des méthodes permettant le traitement de la corrélation électronique sont basées sur l'utilisation de la fonction d'onde obtenue après un calcul **Hartree-Fock**. Le principe fondamental est la considération de l'indépendance du mouvement d'un électron par rapport au mouvement de ses voisins. Ainsi, lors de cette approximation, il n'est pas tenu compte de la corrélation électronique dynamique résultant de l'influence du mouvement des électrons environnants sur l'électron de référence. Tout comme dans l'approche de **Hartree**, la fonction d'onde d'un système à N électrons est décrite par une combinaison linéaire de fonctions mono électroniques avec en plus la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble.

Cette première approximation permet d'écrire la fonction d'onde du système comme un déterminant de **Slater**.

On exprime la fonction d'onde multiélectronique  $\psi$  comme un déterminant de **Slater** construit à partir de  $N_e$  fonctions d'onde mono électroniques  $\psi_i$  pour tenir compte du principe d'exclusion de **Pauli**.

Ainsi (en supposant les positions des noyaux fixes ce qui permet de ne plus faire référence à leurs coordonnées)

$$\psi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_1(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_2(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \\ \psi_3(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_3(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_3(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{Ne}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_{Ne}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \end{vmatrix}$$

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

## Chapitre I : Théorie de la densité fonctionnelle (DFT)

Suivant une procédure variationnelle la meilleure fonction satisfait les équations de **Hartree-Fock**:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + V_N(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) - \sum_j \int \frac{d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad \text{II.9}$$

Les équations de **Hartree-Fock** diffèrent de celles de Hartree par le terme d'échange (le quatrième terme de l'égalité). La méthode **Hartree-Fock** ne permet pas de retrouver l'énergie exacte, car elle part du principe qu'un électron donné subit l'influence moyenne des électrons qui l'entourent, c'est-à-dire que l'électron baigne dans un champ moyen créé par les autres électrons. Cette méthode dite de champ-moyen apparaît grâce à l'approximation de la fonction d'onde électronique par un unique déterminant de **Slater**.

L'approximation d'**Hartree-Fock** permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'**Hamiltonien monoélectronique** de façon **autocoherente**: à partir d'un ensemble d'états initiaux. Pour cela on procède la façon suivante :

- On suppose une distribution spatiale des noyaux, ce qui détermine l'énergie d'interaction entre noyaux ainsi que le potentiel de Hartree  $V_H(\mathbf{r})$  en tout point de l'espace.
- On résout de façon cohérente les équations mono électroniques (1.11).
  - ◆ Pour cela on choisit une base initiale d'orbitales généralement construite à partir des orbitales atomiques ou d'ondes planes et l'on calcule, à l'aide de cette base, les potentiels d'interactions  $V_H(\mathbf{r})$  et  $V_N(\mathbf{r})$  que l'on introduit dans les équations monoélectroniques.
  - ◆ La résolution des équations monoélectroniques est alors possible et fournit un deuxième jeu de fonctions monoélectroniques à partir desquelles on réévalue les termes  $V_H(\mathbf{r})$  et  $V_N(\mathbf{r})$ .
  - ◆ On réitère la procédure jusqu'à ce que l'on obtienne un jeu de fonctions monoélectroniques ainsi que les valeurs propres qui n'évoluent plus (valeurs stationnaires).
- On calcule alors l'énergie totale du système d'atomes et l'on ajuste la distribution spatiale des noyaux de façon à minimiser cette énergie totale.

Cette méthode, qui est rendrait le calcul trop difficile à réaliser du point de vue numérique, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendu que celui couvert par un déterminant de Slater. Ainsi en utilisant la fonction d'essai (1.12) on ne peut espérer obtenir qu'une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant comme une somme de déterminants de Slater. Pour toutes ces difficultés la méthode de la fonctionnelle de densité est la plus souvent utilisée du faite qu'elle simplifie énormément les calculs.

### I.2- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans cette partie, toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a.), c'est-à-dire avec:  $\hbar = m_e = e = 1$ , avec  $m_e$  étant la masse de l'électron et  $e$  la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à -1).

### I.2.1- Introduction

Le concept  $\rho(\mathbf{r})$  fondamental de la **DFT** (Density Functional Theory) est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de **Thomas** (1927) [5] et **Fermi** [6]. Beaucoup de travaux se sont consacré à expliquer la théorie de la fonctionnelle de la densité [7,8,9]. Cette théorie repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés en 1964 par **Hohenberg** et **Kohn** (1964) [10] qui établissent que l'énergie d'un système dans son état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  de ce système. Ainsi, contrairement aux méthodes décrites précédemment, la théorie de la fonctionnelle de la densité ne consiste pas à chercher une fonction d'onde complexe  $\psi$  à  $3N$  dimensions pour le système à étudié, mais plutôt une simple fonction à trois dimensions qui est la densité électronique totale [11 ; 12 , 13]. Cette théorie n'a obtenu de preuve formelle qu'après l'énoncé des deux théorèmes de **Kohn** et **Sham** (1965). Ils ont traité le problème à  $N$  corps à l'aide des équations type Schrödinger à une seule particule nommées les équations de **Kohn-Sham** [14]. Grâce à l'approche de **Kohn-Sham**, la **DFT** connaît encore, depuis le début des années 60, un grand succès dans les calculs de structure électronique des atomes, pris dans leurs états fondamentaux la résolution de ces équations conduit à l'énergie totale  $E(\rho(\mathbf{r}))$ , et à la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  de l'état fondamental. Sa version la plus simple, à savoir la (**LDA**) (Approximation Locale de la Densité) donnant des résultats souvent aussi bons que ceux des méthodes du type **Hartree-Fock**, pour des temps de calcul moindre [15-16].

### I.2.2- Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) est basé sur deux théorèmes fondamentaux qui ont été démontrés par **Hohenberg** et **Kohn** [10].

■ **Théorème 1** (La densité comme une variable de base)

L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité de particules  $\rho(\mathbf{r})$  pour un potentiel extérieur  $V_{ext}(\mathbf{r})$  donné.

Ce qui se traduit par la relation :  $E = E[\rho(\mathbf{r})]$  **I.20**

■ **Théorème 2** (Le principe variationnel):

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

Ce qui se traduit par la relation:

$P_0$  : Densité de l'état fondamental.  $E(\rho_0) = \min E(\rho)$  **I.21**

Cela est valable pour un système de spin non polarisé, mais pour un système à spin polarisé l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas:

$$E = E(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) \quad \mathbf{I.22}$$

L'expression de la fonction  $E(\rho)$  pour un ensemble d'électrons dans un potentiel extérieur est:

$$E(\rho) = \langle \psi | (T + V_{e-e} + V_{ext}) | \psi \rangle \quad \mathbf{I.23}$$

## Chapitre I : Théorie de la densité fonctionnelle (DFT)

Où:  $T$  représente l'énergie cinétique des électrons et  $V_{e-e}$  est le terme d'interaction entre les électrons:

D'après **Hohenberg** et **Kohn**  $E(\rho)$  la fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{\text{ext}}(r) \rho(r) dr \quad \text{I.24}$$

$$\text{Ou : } F\rho(r) = T(\rho) + \int \frac{\rho(r) \rho'(r')}{|r - r'|} drdr' + E_{\text{XC}}(\rho) \quad \text{I.25}$$

$T(\rho)$  est la valeur moyenne de l'énergie cinétique, le deuxième terme correspond à l'interaction coulombienne de Hartree et sont tous les deux calculables exactement.

$E_{\text{XC}}(\rho)$  représente l'énergie d'échange-corrélation inconnue dans le cas général. Ce terme fait l'objet d'approximations décrites dans ce qui suit.

### I.2.3- Les équations de Kohn et Sham

En principe, il est possible de calculer la densité électronique de l'état fondamental en minimisant directement cette fonctionnelle. Cependant, à l'heure actuelle, il n'existe pas de formulation exacte pour exprimer l'énergie cinétique comme une fonctionnelle de la densité électronique. L'une des méthodes pour résoudre ce problème consiste à utiliser la formulation de **Kohn** et **Sham**. ces derniers ont montré comment remplacer le problème à plusieurs corps en interaction par un système simple de particules sans interaction ayant la même densité électronique  $\rho(r)$  à l'état fondamental. Ils ont extrait de  $F[\rho]$  la contribution de **Hartree**  $V_H$ , en définissant la fonctionnelle  $G[\rho]$  suivante:

$$F\rho(r) = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r) \rho'(r')}{|r - r'|} d^3rd^3r' + G[\rho] \quad \text{I.26}$$

$$\text{Avec } G[\rho] = T_S[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] \quad \text{I.27}$$

Ou  $T_S[\rho]$  est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction de densité  $\rho(r)$  et  $E_{\text{XC}}[\rho]$  contient les énergies d'échange et de corrélation du système avec interaction:

$$E_{\text{XC}}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + V_{e-e}[\rho] - V_H[\rho] \quad \text{I.28}$$

Cette dernière est par définition la différence entre la valeur exacte de l'énergie cinétique  $T[\rho]$  et  $T_S[\rho]$  ainsi que la différence entre le potentiel d'interaction électronique  $V_{e-e}[\rho]$  et le potentiel de **Hartree**  $V_H[\rho]$  définie par l'équation (1.32). L'énergie totale du système d'électrons s'écrit alors:

$$E(\rho_r) = \sum_i \psi_i^*(r) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right] \psi_i(r) + \int V_{\text{ext}}(r) \rho(r) d^3r + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} d^3rd^3r' + E_{\text{XC}}[\rho(r)] \quad \text{I.29}$$

$\psi(r)$  Etant la fonction d'onde mono électronique du  $i^{\text{ème}}$  électron .

pour obtenir l'énergie totale du système complet, c'est-à-dire constitué de  $N$  atomes situés aux positions  $R_K$ , on doit ajouter à l'équation la répulsion internucléaire entre noyaux de charge  $Z_K$  :

$$E_{\text{XC}}[\psi_i, R_K] = E[\rho(r)] + \frac{e^2}{2} \sum_K \sum_{K>L} \frac{Z_K Z_L}{|R_K - R_L|} \quad \text{I.30}$$

Et par suite les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})] \right] \psi_i = \varepsilon_i(\mathbf{r}) \quad \text{I.31}$$

Où  $\varepsilon_i$  est la valeur propre de l'équation de **Kohn-Sham** pour le  $i^{\text{ème}}$  électron.  $V_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})]$  et  $V_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})]$  sont respectivement le potentiel de **Hartree** et le potentiel d'échange et de corrélation.

Le terme d'échange et de corrélation provient essentiellement de la forme de l'interaction électron-électron qui est l'un des problèmes majeurs rencontrés dans les méthodes quantiques. Cette interaction, de nature électrostatique (Coulombienne), traduit la répulsion entre les électrons. Alors pour résoudre ce problème aigu, on considère que les électrons ont des configurations spatiales tout à fait séparées et distinctes, ce qui réduit considérablement leurs énergies d'interaction.

Mais en contrepartie, cela diminue aussi leurs énergies cinétiques. Ce fait est attribué à la déformation de leurs fonctions d'onde associées. En outre, les effets de cette interaction sont variés et plus ou moins importants. On cite seulement deux effets, l'effet d'échange et l'effet de corrélation.

Pour l'énergie d'échange et de corrélation, le fait que les électrons soient des fermions alors leurs fonctions d'onde sont antisymétriques. Par conséquent, elles engendrent une séparation spatiale des électrons de même spins. Autrement dit, deux électrons ne peuvent subsister dans le même état quantique, sauf s'ils changent de spins (l'un parallèle, l'autre antiparallèle). Cela veut dire aussi que leurs énergies coulombienne est réduite, cette énergie est dite énergie d'échange. Il est important de souligner sa contribution dans le calcul de l'énergie totale. Sa détermination est fréquemment référée à l'approximation de **Hartree-Fock** [14], qui suppose que l'électron subit un champ effectif dit (auto cohérent) du aux autre électrons. Or dans cette approximation, l'énergie de coulomb associé à tous les électrons est réduite ainsi que celle des électrons de spins opposés. Alors, il faut exclure l'énergie calculée par l'approximation de Hartree-Fock de l'énergie du système (à plusieurs corps). Cette différence d'énergie est appelée l'énergie de corrélation. On signale que dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), **Hohenberg** et **Kohn** ont bien montré que l'énergie totale y compris l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle unique de la densité de

charge électronique (cité dessus). par suite **Kohn-Sham** ont démontré que le problème à plusieurs particules, ramené à un problème à un corps, peut être résolu d'une manière auto-cohérente (itérations successives). D'ailleurs, c'est dans ce sens que l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons est calculée par le concept de la densité de charge locale (LDA) [15-16]. De même, on établira l'expression de l'énergie totale donnée par la fonctionnelle de densité totale (DFT).  $V_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})]$  et  $V_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})]$  s'écrivent de la manière suivante:

$$V_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'^3 \quad \text{I.32}$$

$$V_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\partial E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad \text{I.33}$$

La résolution de ce système d'équation conduit à un ensemble de monofonction d'onde à partir desquelles, la densité est calculée:

$$\rho(r) = \sum_{i=1} f_i |\psi_i(r)|^2 \quad \text{I.34}$$

Où  $f_i$  est l'occupation de l'état  $i$ .

### I.2.4- La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

- **L'effet d'échange**

Encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de **Hartree-Fock** [13] le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde  $\phi$ .

- **La corrélation de coulomb**

Elle est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en  $\frac{1}{|r-r'|}$ . Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

- **La correction de self-interaction**

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de self-interaction, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de **Kohn-Sham** [14] impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations parmi eux: (L(S)DA), (GGA) et (LDA+U) etc. . . .

## I.3- Approximations utilisées en DFT

### I.3.1- Approximation de la densité locale (LDA)

Cette approximation connue sous le nom de (LDA) (Local Density Approximation) consiste à écrire que la densité d'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(r)]$ , d'un système réel est égale à celle d'un gaz d'électrons qui aurait une densité uniforme, égale à la densité locale  $\rho(r)$ , il est alors possible d'écrire:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}(r) \rho(r) d^3r \quad \text{I.35}$$

$$\text{Avec } \varepsilon_{xc}(r) = \varepsilon_{xc}^{hom} \rho(r) \quad \text{I.36}$$

Où  $\epsilon_{xc}^{hom}(\rho(r))$  est la densité homogène d'un gaz d'électrons. Elle peut être constante, mais dans la plupart des cas, elle est déterminée par des procédures de paramétrisation comme celle de **Wigner** (1938) [17], de **Kohn-Sham**, de Hedin et al (1971) [18], de **Vosko et al** (1980) [19] ou de Perdew et al (1981) [20] ..

$\epsilon_{xc}(r)$  peut être divisée en deux contributions:

$$\epsilon_{xc}^{hom}(\rho(r)) = \epsilon_x(\rho(r)) + \epsilon_c(\rho(r)) \quad \text{I.37}$$

**Modèle de Ceperley et Alder :**

$E_{xc}[\rho(r)]$  étant la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac, elle est donnée par:

$$\epsilon_x(\rho(r)) = -C_x[\rho(r)^{1/3}] \quad \text{ou} \quad C_x = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \quad \text{I.38}$$

Le potentiel d'échange est donné par l'expression:

$$V_x = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{1/3} \quad \text{I.39}$$

$\epsilon_x(\rho(r))$  étant la fonctionnelle d'énergie de corrélation paramétrée.

**Ceperley et Alder** [21] ont utilisé dans leur approche l'énergie de corrélation paramétrée par **Perdew et Zunger** [22] pour effectuer un calcul Monté-Carlo.

Ainsi en considérant:

$$r_s = \left[ \frac{3}{4\pi\rho} \right]^{1/3} \quad \text{I.40}$$

On obtient le potentiel de corrélation  $V_c$

1. Pour  $r_s < l$

$$V_c = 0,0311\ln(r_s) - 0,0583 + 0,0013r_s(\ln(r_s)) - 0,084r_s \quad \text{I.41}$$

2. Pour  $r_s \geq l$

$$V_c = -0,1423 \frac{1 + 1,2284\sqrt{r_s} + 0,444\sqrt{r_s}}{(1 + 1,0529\sqrt{r_s} + 0,334)^2} \quad \text{I.42}$$

Les avantages offerts par le modèle de **Ceperley et Alder** paramétrisé par **Perdew et Zunger** par rapport aux autres approches, aux motifs suivants sont :

- Les résultats sont basés sur un échantillonnage stochastique d'une solution exacte de l'interaction d'un gaz d'électrons.
- Leurs résultats interpolés par Perdew et Zunger donnent des résultats satisfaisant dans les limites de faible densité,
- Une extension à la polarisation de spin est possible.

**Modèle de Hedin et Lundqvist**

Une des approximations les plus utilisées est celle de Hedin et Lundqvist [23]. Dans ce modèle les termes d'échange et de corrélation sont déterminés séparément, le terme d'échange est défini par:

$$\varepsilon_x \rho(r) = \frac{-3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} = \frac{-3e^2}{4\pi \alpha r_s} \quad \text{I.43}$$

Où  $r_s$  est le paramètre du gaz d'électrons vérifiant la condition:

$$\frac{4\pi}{3} (r_s a_b)^3 = \frac{1}{\rho} \quad \text{I.44}$$

Le terme du potentiel d'échange devient :

$$V_x r_s = \xi_x(r_s) - \frac{r_s d\varepsilon_x(r_s)}{3 dr} = \frac{4}{3} \varepsilon_x(r_s) \quad \text{I.45}$$

L'énergie de corrélation résultante de **Hedin-Lundqvist** a la forme:

$$\varepsilon_c \rho(r) = -\frac{C e^2}{2} \left[ (1 + x^3) \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad \text{I.46}$$

Avec :  $x = r_s / A$      $A = 21$     et  $C = 0,045$

Le potentiel de corrélation est :

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s d\varepsilon_c(r_s)}{3 dr_s} = -\frac{C e^2}{2} \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) \quad \text{I.47}$$

Pour les systèmes magnétiques, la (LDA) doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA: Local Spin Density Approximation),

### I.3.2- L'approximation de la densité locale de Spin LSDA

La généralisation de la (LDA) au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit naturellement à la (LSDA) où S désigne le spin électronique.

Pour les systèmes magnétiques, les propriétés de l'état fondamental sont dues à la différence de population des niveaux de spin haut et bas. Pour décrire ces systèmes, on a recours à l'approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA). La (LSDA) utilise le même principe que la (LDA) en différenciant les populations électroniques de spin haut et bas par des densités  $\rho \uparrow$  et  $\rho \downarrow$  dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation.

L'énergie d'échange-corrélation est alors décrite par une fonctionnelle qui dépend à la fois des densités

de spin haut et de spin bas :

$$E_{xc}^{LSDA} [\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] d^3r \quad \text{II.48}$$

Il y a donc deux équations de Kohn-Sham, qui sont de la forme :

$$\left[ -\frac{\Delta}{2} + V_{\text{eff}}^{\uparrow} \right] \psi_i = \varepsilon_i^{\uparrow} \psi_i \quad \text{I.49}$$

$$\left[ -\frac{\Delta}{2} + V_{\text{eff}}^{\downarrow} \right] \psi_i = \varepsilon_i^{\downarrow} \psi_i \quad \text{I.50}$$

$$\text{Avec : } V_{\text{eff}}^{\uparrow}[\rho(r)] = V_{\text{ext}}[\rho(r)] + V_{\text{H}}[\rho(r)] + \frac{\partial E_{\text{xc}}}{\partial \rho_{\uparrow}}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \quad \text{I.51}$$

Et :

$$V_{\text{eff}}^{\downarrow}[\rho(r)] = V_{\text{ext}}[\rho(r)] + V_{\text{H}}[\rho(r)] + \frac{\partial E_{\text{xc}}}{\partial \rho_{\downarrow}}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \quad \text{I.52}$$

On peut ensuite définir l'aimantation  $M$  en tout point  $r$  de l'espace, laquelle est donnée par la différence entre les densités de spin haut et de spin bas :

$$M(r) = \rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r) \quad \text{I.53}$$

La (L(S)DA) décrit correctement les systèmes physiques dont la densité électronique varie faiblement, comme dans le cas des métaux alcalins mais donne des résultats moins convaincants pour les isolants et les semi-conducteurs. L'application de la (LDA) à ces systèmes conduit à une sous-estimation de la valeur de la bande interdite, ce qui est un défaut bien connu de la DFT [24,25]. La (L(S)DA) est particulièrement insuffisante pour décrire correctement les systèmes fortement corrélés. Pour ces systèmes, des techniques ont été élaborées.

### I.3.3- Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la (LDA) a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle a été moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la (LDA) reposent sur l'idée qui consiste de tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient:

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{\text{xc}}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad \text{I.54}$$

Où:  $\varepsilon_{\text{xc}}, [\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ , étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on tenant compte de spin, l'équation (I.19) s'écrit:

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{\text{xc}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}] d^3r \quad \text{I.55}$$

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de **Perdew** et al. (1992) [26], et **Perdew** et al (1996) [27]. Il existe plusieurs versions de la (GGA) les plus utilisées sont celles de **Perdew** et **Wang** [28].

### I.3.4- L'approximation LSDA +U

Par sa construction, il est clair que la (LSDA) traite correctement les effets de la corrélation pour les systèmes dont la densité électronique est presque homogène comme les métaux alcalins. Ce n'est pas le cas pour des composés comme les isolants de Mott tels que les oxydes de métaux de transition et de terres rares pour lesquels la (LSDA) est insuffisante. La (LSDA) ne prend pas en compte des effets de corrélation existant dans les couches 3d (métaux de transition) et 4f (terres rares) partiellement remplies. Dans ces systèmes, une modification de la (LSDA) est nécessaire. Pour ce faire, on ajoute aux fonctionnelles de la LSDA l'interaction coulombienne de type Hubbard plus explicitement. Ce terme est ajouté au potentiel d'échange-corrélation des électrons des couches d et f incomplètes.

Le modèle d'**Hubbard** est l'un des modèles les plus répandus en physique d'électrons fortement corrélés. Il fournit probablement la description quantique la plus simple incluant le mouvement des électrons et leurs interactions mutuelles sur le réseau. En dépit de cette simplicité structurelle, des résultats exacts sont seulement connus dans des conditions très particulières, par exemple à une dimension [27]. Depuis son introduction par **Hubbard** jusqu'à nos jours, ce terme représente un modèle vigoureux pour la recherche de nouvelles méthodes à N corps. Alors, nous devons expliquer le lien entre le problème électronique dans un solide réaliste et le modèle d'**Hubbard**.

Ce paramètre de Hubbard [28,29] est ajouté à l'Hamiltonien de Kohn-Sham :

$$E_U = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad \text{I.56}$$

Où:

$E_U$  : ajouté au terme d'échange et de corrélation  $E_{xc}$ , de la DFT.

$n_i$  : le nombre d'occupation des orbitales  $i = \{ m_i, \sigma \}$  dans l'état  $l$ .

A l'origine, cette méthode est connue sous le nom (LDA+U), fut développé pour rendre compte aussi du caractère isolant dans les isolants de Mott.

### I.3.5- L'approximation du Perdew-Burke-Ernzerh (GGA-PBE)

L'approximation PBE [30] est la nouvelle version de l'approximation GGA dont l'énergie d'échange peut être déterminée comme une intégrale de la densité d'échange :

$$E_X^{PBE}(r) = \int dr \rho(r) \varepsilon_X^{PBE}(\rho(r), s(r)) \quad \text{I.57}$$

$$\varepsilon_X^{PBE}(\rho(r), s(r)) = \varepsilon_X^{PBE}(\rho(r)) \cdot \varepsilon_X^{PBE}(s(r)) \quad \text{I.58}$$

$$\varepsilon_X^{PBE}(s) = \frac{8}{9} \int_0^\infty y dy J^{PBE}(s, y) \quad \text{I.59}$$

Où  $J^{PBE}(r, y)$  est la partie d'échange de la fonctionnelle PBE [31].

### I.3.6 Approche mBJ (Potentielle de Becke Johnson modifié)

Comme il est connu, les approximations LDA et GGA sous-estiment l'énergie du Gap comparée à celle trouvée expérimentalement. Cette sous-estimation peut aller jusqu'à 50%. Afin d'améliorer ces résultats, des approches sont proposées; parmi celle-ci une nouvelle version du potentiel d'échange Becke et Johnson modifié mBJ ou aussi potentiel TB : Tran-Blaha est proposée pour la première fois 2006 par Becke et Johnson [32].

Comme il est connu, les approximations LDA et GGA sous-estiment beaucoup l'énergie du Gap surtout pour le cas des semi-conducteurs; bien évidemment il existe d'autres méthodes qui fournissent des résultats plus proches de ceux détenus expérimentalement comme les fonctionnels hybrides et la méthode GW; mais malheureusement ces dernières, sont plus coûteuses. Pour améliorer les résultats prédits, en 2006 Becke et Johnson [32] ont combiné leur propre potentiel d'échange, noté BJ, au potentiel de corrélation de la LDA, donnant naissance à une nouvelle approche nommée BJLDA. En 2007 Tran et Blaha [33] ont étudié une série de matériaux avec l'approche nommée BJLDA, mais les résultats trouvés n'étaient pas convainquant, l'énergie du gap est toujours sous-estimée. Tran et Blaha, en se basant sur la BJLDA, ont amélioré les résultats prédits d'une façon appréciable en introduisant une modification au potentiel d'échange BJ qui devient mBJ (modified Becke

## Chapitre I : Théorie de la densité fonctionnelle (DFT)

Johnson) et qui est souvent désigné par TB, c'est-à-dire Tran et Blaha. Une grande amélioration des énergies du gap a été observée suite à l'utilisation de la mBJLDA (Figure-II 2) [34].

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Trab et Blaha sous la forme suivante [35] :

$$E_{x,\sigma}^{\text{mBJ}}(r) = cV_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{8}{2}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad \text{I.60}$$

Le terme  $V_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r)$  représente le potentiel de Becker-Roussel (BR) [36] modélisant le potentiel coulombien créé par les trous d'échange,  $\rho_{\sigma}(r)$  est la densité électronique dépendante du spin,

$t_{\sigma}(r)$  représente la densité d'énergie cinétique et enfin, nous avons le paramètre  $c$  (II. 61):

$$c = \alpha + \left( \beta \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)} d^3r \right)^{1/2} \quad \text{I.61}$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres réglables (par défaut, leur valeurs sont :  $\alpha = -0.012$  et  $\beta = 1.023 \text{ Bohr } 1/2$ ), tandis que  $V_{\text{cell}}$  est le volume de la cellule unitaire (fig 1.1)

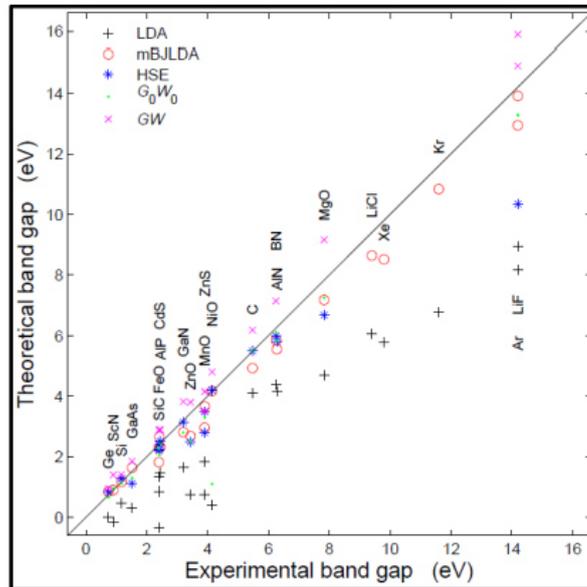


Figure-I 1 : Résultats des tests obtenus par la méthode de Tran et Blaha .

### I.4- Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de **Kohn-Sham**, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelé orbitales de **Kohn-Sham** (KS) :

$$\psi_j(\mathbf{K}, r) = \sum C_{ij} \Phi_i(\mathbf{K}, r) \quad \text{I.62}$$

Ou :

$\Phi_i(\mathbf{K}, r)$  : sont les fonctions de base.

$C_{ji}$ : sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de **Kohn** et **Sham** revient à déterminer les coefficients  $C_{ji}$  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.

## Chapitre I : Théorie de la densité fonctionnelle (DFT)

---

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (figure I.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad \text{I.63}$$

Où:

H: représente la matrice Hamiltonienne

S: La matrice de recouvrement

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.16).

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges

$\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad \text{I.64}$$

$i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi, les équations de **Kohn-Sham** doivent être résolues par une technique itérative jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. que l'on peut résumer de la façon suivante:

- 1- Un jeu de fonctions d'onde d'essai  $\psi_i(r)$  est construit,
- 2-  $\rho(r)$  Est calculée à partir de ces fonctions d'onde par l'équation (1.34);
- 3-  $V_H$  et  $V_{xc}$  sont construits à partir des équations (1.32) et (1.33);
- 4- L'équation de Schrödinger est résolue donnant un nouveau jeu de  $\psi_i(r)$  ;
- 5- Une nouvelle densité  $\rho(r)$  est calculée ;
- 6- Si  $\rho(r)_{in}$  est à égale  $\rho(r)_{out}$  , le calcul a converge et l'énergie totale est évalué par l'équation (1.29);

Si  $\rho(r)_{out}$  est différente de  $\rho(r)_{in}$  , on retourne à l'étape 3.

La forme analytique de tous les termes est connue à l'exception de l'expression exacte du terme d'échange et de corrélation  $V_{xc}$  . Il existe plusieurs approximations de ces termes:

Un cycle d'itérations auto cohérent représentant ce calcul, est représenté sur la (fig I.2).

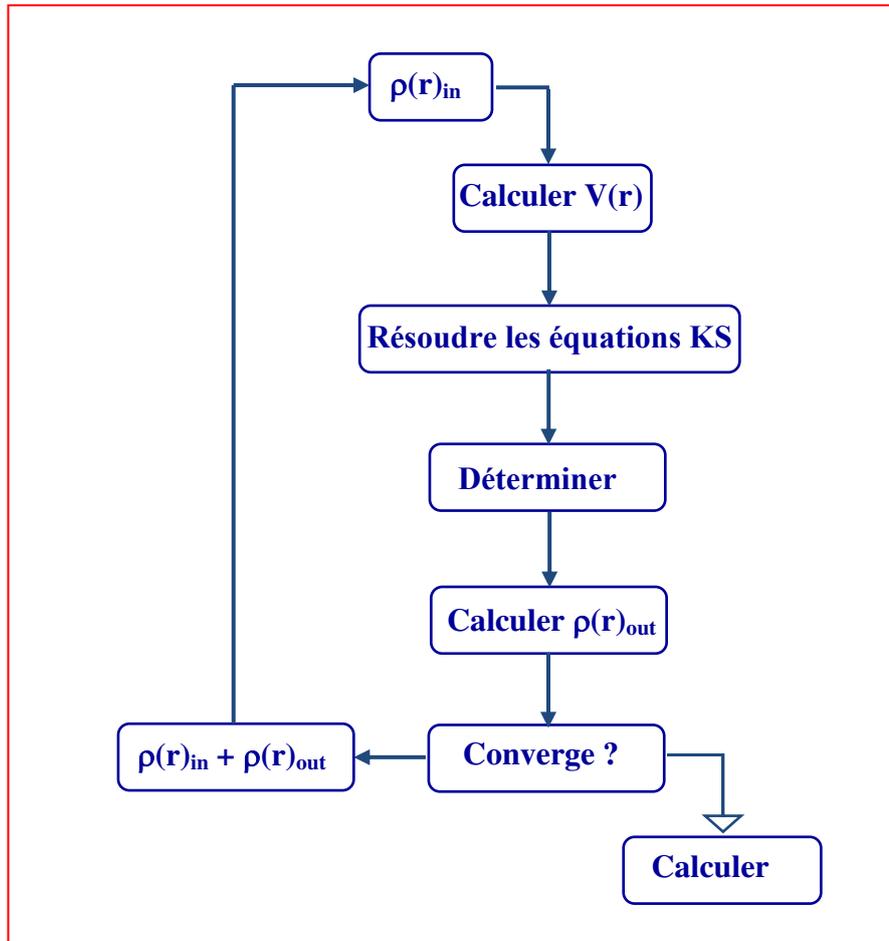


Fig I-2 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) .

### Bibliographie:

- [1] . M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [2] .P.Kiréév. La physique des semiconducteurs. 2<sup>ème</sup> édition, édition Mir. Moscou, (1975)
- [3]. D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos.Soc.24,89 (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930)
- [5] L.H. Thomas. «The calculatuions of Atomic Fields’ .Proc. Camb. Phil. Soc., 23 , (1927) 542
- [6] E. Fermi. Rend. Accad. Lincei, 6, (1927) 602.
- [7] R. Car and M. Parrinello. Phys. Rev. Lett., 55(22) :2471–2474 (1985).
- [8] G. Kresse and J. Hafner. Phys. Rev. B, 47(1) :558–561 (1993).
- [9] R. N. Barnett and Uzi Landman. Phys. Rev. B, 48(4) :2081–2097 (1993).
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev., 136(3B) :B864–B871 (1964).
- [11] A. St-Amant, in Reviews in Computational Chemistry, Vol. 7, Chap. 5, K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd eds.,VCH, New York (1996)
- [12] D.R. Salahub, in Metal-Ligand Interactions : from Atoms, to Clusters, to Surface, p311-340, D.R. Salahub and N. Russo eds., Kluwer Academic Publishers (1992)
- [13] W. Kohn, A.D. Becke and R.G. Parr, J. Phys. CHem., 100, 12974 (1996)
- [14] W. Kohn and L. J. Sham. Phys. Rev., 140(4A) :A1133–A1138 (1965).
- [15] O.K.Anderson; Phys. Rev.B12, 3060, 1975
- [16] D.D. Koelling, and G.O. Abrman, J.Phys. F 5, 2041, 1975.
- [17] . E. Wigner, Professor Trans. Faraday Soc., (1938), 34, 678-685
- [18] . L Hedin and B I Lundqvist 1971 J. Phys. C: Solid State Phys. 4 2064
- [19]. S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair Revue canadienne de physique, 1980, 58(8): 1200-1211, 10.1139/p80-159.
- [20]. J. P. Perdew and Alex Zunger Phys. Rev. B 23, 5048 – Published 15 May 1981
- [21] D. M. Ceperley and B. J. Alder Phys. Rev. Lett. 45, 566 – Published 18 August 1980
- [22] John P. Perdew and Yue Wang Phys. Rev. B 45, 13244 – Published 15 June 1992
- [23] U von Barth and L Hedin 1972 J. Phys. C: Solid State Phys. 5 1629
- [24] J. P. Perdew, M. Levy, Phys. Rev. Lett. 51, 1884 (1983).
- [25] L. J. Sham, M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. 51, 1888 (1983).
- [26] John P. Perdew and Yue Wang Phys. Rev. B 45, 13244 – Published 15 June 1992
- [27].John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof Phys. Rev Published 28 October 1996
- [28] John P. Perdew and Yue Wang Phys. Rev. B 45, 13244 – Published 15 June 1992
- [29]. V. Antonov, B.Harmon énd A. Yarekon, Electronic structure and magneto-Optical
- [30] Jinhua Li, Ningyi Yuan, TaibinXie, Didi Dan, Adv. Opt. Manuf. Technol. 61490 B (2006).
- [31] HAMIDI Nawal, « Étude ab initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué AlP dopé aux différents métaux de transition ». Thèse de Master. Université de Médéa (2016).
- [32] Becke, A. D., & Johnson, E. R. (2006). A simple effective potential for exchange.
- [33] Tran, F., Blaha, P., & Schwarz, K. (2007). Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential. Journal of Physics: Condensed Matter, 19(19), 196208.
- [34] Tran, F., & Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. Physical review letters, 102(22), 226401.

## **Chapitre I : Théorie de la densité fonctionnelle (DFT)**

---

**[35]** Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2014). WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User's Guide, WIEN2k 14.

**[36]** Becke, A. D., & Roussel, M. R. (1989). Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. *Physical Review A*, 39(8), 3761.

# CHAPITRE –III

## Spintronique et semi-conducteurs magnétiques dilués

<b>I - 1 Introduction</b> .....	21
<b>II - 2. L'électronique de spin</b> .....	22
II-2.1. La magnétorésistance géante (GMR) .....	23
II -2.2. La magnétorésistance tunnel (TMR) .....	23
II - 2.3. Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM) .....	25
<b>II -3. Applications de la spintronique</b> .....	26
II -3.1 Problèmes encourus liés au spin .....	27
II -3.1.1. L'injection de spin .....	27
II-3.1.2. Transport de spin .....	27
II-3.2. L'intégration de semiconducteurs dans la spintronique .....	27
<b>II-4. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)</b> .....	28
II-4.1. Familles de semi-conducteurs magnétiques .....	29
II -4.2 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique .....	29
II -4.3. Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations (DMS) .....	30
II.4.4. Les avantages des DMSs à base de semi-conducteurs III-V et II-VI .....	31
<b>II -5. Exemples de dispositifs DMS</b> .....	31
II -5.1. SpinLed (Spin Light Emitting Diode) .....	31
II.5.2. Manipulation électrique de l'aimantation .....	32
II.5.3. SpinFET (Spin Field Effect Transistor) .....	32
<b>II -6. (Cd, Mn) Te : un semi-conducteur magnétique dilué</b> .....	34
II -6.1. Interactions antiferromagnétiques (super-échange) .....	34
II -6.2. Origine du ferromagnétisme .....	35
<b>II.7 Propriétés des matériaux III-V</b> .....	37
II -7.1 Généralités .....	37
II.7.1.1 paramètres des principaux composés binaires .....	38
II.7.1.2 <i>Structure cristalline</i> .....	39
II.7.1.3 <i>Structure des bandes d'énergie</i> .....	40
II-7.2 Présentation du InSb .....	40
II-7.2.1 Propriétés électroniques .....	40
II-7.2.2. L'hybridation des orbitales atomiques .....	41
II-7.2.3. Structure électronique des éléments In et Sb .....	42
II-7.2.4. Structure de bandes .....	42
<b>Bibliographies</b> .....	44

### III -1 Introduction

La recherche permanente sur les technologies actuelles en vue d'améliorer la miniaturisation ainsi que la rapidité des composants met aujourd'hui en évidence les limites de l'électronique classique. C'est pourquoi de plus en plus de projets étudient une nouvelle sorte d'électronique :

la spintronique ou électronique de spin, qui utilise le spin des électrons pour traiter ou stocker des informations.

Le spintronique consiste à utiliser le spin de l'électron comme degré de liberté pour traiter de l'information. Dans l'électronique classique, l'information binaire 0 ou 1 est codée par un courant fort ou faible. Chaque électron a un spin up  $\uparrow$  ou down  $\downarrow$ . Remplacer le codage de l'information par le spin pourrait permettre d'augmenter la durée de vie des dispositifs électroniques, de diminuer la consommation électrique des composants et d'accélérer l'écriture et la lecture des mémoires magnétiques.

L'électronique utilise les propriétés des électrons, particules élémentaires découvertes par **Joseph John Thomson** en 1897. L'électron est caractérisé aussi par un spin. La notion de spin de l'électron fut découverte en 1921 grâce à l'expérience de **Stern et Gerlach** qui permit de quantifier la composante du moment magnétique d'un atome.

La spintronique se propose d'utiliser le spin de l'électron en plus de sa charge pour guider les électrons et créer des courants. Dans les années 30, **Sir Nevill Mott**, prix Nobel de physique en 1977, a émis l'idée que le spin de l'électron intervient dans la conduction électrique. Cette idée fut reprise par **Albert Fert** qui montra l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans des métaux magnétiques comme le fer et le nickel. Cependant les chercheurs se heurtaient à un problème dans de tels matériaux ; le spin de l'électron ne reste stable que sur une distance de l'ordre de 0,1  $\mu\text{m}$  en moyenne et au-delà il s'inverse.

Cette distance est appelée distance de relaxation du spin.

Il a donc fallu attendre l'arrivée de techniques de dépôt sous ultraviolet comme l'épitaxie par jets moléculaires (MBE) au milieu des années 80 pour pouvoir mettre en évidence la spintronique. Il est désormais possible de faire passer des électrons au travers de couches minces de métal ayant une épaisseur de l'ordre du nanomètre sans que leur spin ne s'inverse.

**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.

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 semiconducteurs magnétiques dilués** (DMS) font désormais l'objet de nombreuses études et c'est l'objet de notre étude.

### II - 2. L'électronique de spin

L'électronique classique, est basée sur le contrôle du courant de charges. Les composants, des plus simples (amplificateurs, filtres, etc. aux plus complexes (mémoires, microprocesseurs), sont réalisés avec des matériaux semi-conducteurs, majoritairement le silicium. Les phénomènes physiques à l'origine des fonctionnalités obtenues mettent en jeu des processus complexes d'injection et de recombinaison des porteurs (électrons et trous) dans le matériau semi-conducteur, dont les caractéristiques varient localement par dopage ou par la réalisation d'hétéro structures en multicouches. Or, d'après le théorème d'Ampère, les électrons, charges électriques en mouvement de rotation sur elles-mêmes, possèdent également un moment magnétique propre appelé moment de spin. Dans les métaux usuels (cuivre, aluminium, ...), ce moment de spin ne joue aucun rôle. Dans les matériaux magnétiques, par contre, le spin des électrons peut être utilisé en plus de la charge électrique comme facteur discriminant des porteurs électriques.

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, ce nombre est différent, ce qui donne lieu à l'apparition d'un moment magnétique macroscopique non nul. L'asymétrie du spin des porteurs du courant est la première brique de base de la spintronique.

Tandis que l'électronique classique guide les électrons en exerçant une force sur leur charge électronique, l'électronique de spin les guide en agissant sur leur spin.

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 [1], la deuxième brique de base de la spintronique.

Par ailleurs, dans un matériau magnétique, la densité d'états pour les électrons de spin "up" et "down" est différente. Cela va donc influencer la probabilité de diffusion selon que le spin des électrons conducteurs du courant est parallèle ou antiparallèle à l'aimantation macroscopique locale. Cette propriété, appelée diffusion dépendant du spin, est la troisième brique de base de la spintronique.

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

Ces quatre propriétés originales de la spintronique ont été observées dans des hétéro structures alternant métaux magnétiques, non magnétiques, isolants et semi-conducteurs. Une

description de certains effets caractéristiques comme la magnétorésistance géante (GMR) ou la magnétorésistance tunnel (TMR) permet d’appréhender toutes ces notions.

### II-2.1. 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 [2,3]. 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 (Fig.1.1.a) et antiparallèle (Fig. 1.1.b) séparées par une couche conductrice non-magnétique [4]. 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 ( $e^{\uparrow}$ ) passent à travers la structure presque sans diffusion (flèche verte), tandis que les électrons de spin minoritaire ( $e^{\downarrow}$ ) 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.

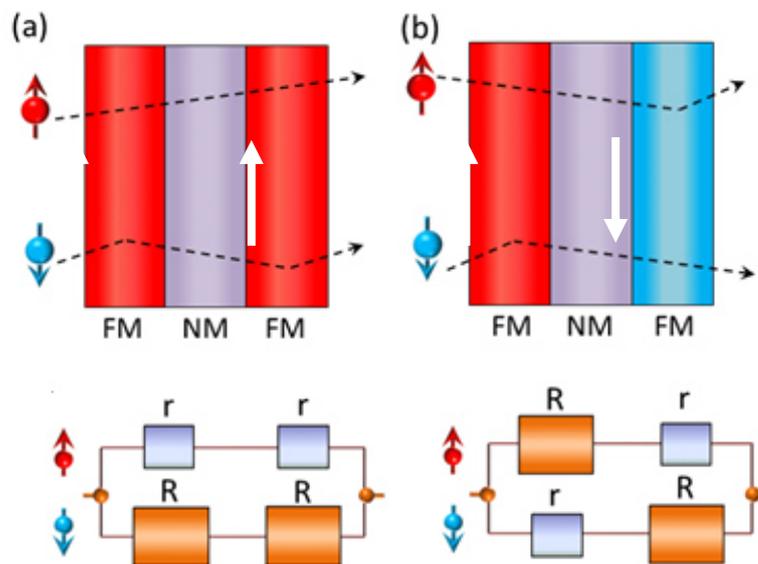


Fig II.1 : Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante  
(a) Magnétisation parallèle ; (b) Magnétisation antiparallèle .

## II -2.2. La magnétorésistance tunnel (TMR)

Un effet similaire à la magnétorésistance géante, appelé magnétorésistance tunnel (TMR) a été observé dans des systèmes constitués de deux électrodes ferromagnétiques (couche libre et couche piégée) séparées par une fine couche isolante (appelée barrière tunnel) dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre. La couche piégée joue le rôle de couche de référence, son aimantation étant figée soit par couplage avec une couche fortement antiferromagnétique, soit du fait de son caractère magnétique plus dur (champ coercitif plus élevé).

L'autre couche ferromagnétique conserve la possibilité de changer son orientation selon celle du champ magnétique appliqué.

En 1975, après les premières expériences de **Tedrow** et **al.** Sur le transport tunnel dépendant du spin [5], **Jullière** [6] observe la magnétorésistance tunnel dans une tri couche Fe/GeO<sub>x</sub>/Co (GeO<sub>x</sub> ; oxyde de germanium amorphe) à basse température.

L'effet disparaît par application d'une faible tension ou par élévation de la température.

S'inspirant du travail de ses prédécesseurs, **Jullière** a développé un modèle basé sur deux hypothèses pour rendre compte de cette TMR. La première hypothèse est que le spin de l'électron est conservé lors du transport tunnel. La seconde est que la probabilité de transmission des électrons à travers la barrière est proportionnelle à la densité d'états au niveau de Fermi dans l'électrode réceptrice. Le nombre d'électrons candidats au passage est proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi dans l'électrode émettrice. Le courant pour chaque canal de spin est donc proportionnel au produit des densités d'états au niveau de Fermi des deux électrodes.

La Fig. 1.2 est une représentation schématique du modèle de **Jullière**. Les densités d'états des électrons de spins majoritaire et minoritaire ( $n_{\uparrow}$  et  $n_{\downarrow}$ ) sont représentées par des paraboles décalées en énergie. Ce décalage en énergie induit ce que **Jullière** définit comme la polarisation  $P$  des matériaux ferromagnétiques [6]:

$$P = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}} \quad \text{III.1}$$

Dans une configuration parallèle des aimantations des deux matériaux ferromagnétiques, la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire est importante dans l'électrode émettrice  $F_1$  et dans l'électrode réceptrice  $F_2$ . La résistance correspondante est donc faible  $r_{\uparrow}$  pour ce canal de spin, alors que la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin minoritaire est faible dans les deux électrodes, la résistance tunnel  $R_{\downarrow}$  dans ce cas est importante. Par conséquent, le courant est principalement dû au canal de spin majoritaire. La résistance globale de la jonction tunnel magnétique dans l'état parallèle est donnée par [6]:

$$R_{\uparrow\uparrow} = \frac{r_{\downarrow} \cdot R_{\uparrow}}{r_{\downarrow} + R_{\uparrow}} \quad \text{III.2}$$

Dans la configuration d'aimantations antiparallèles, la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire ou minoritaire est faible soit dans l'électrode émettrice  $F_1$  soit dans l'électrode réceptrice  $F_2$ . Les deux canaux conduisent de façon équivalente et globalement plus faible que dans le cas d'aimantations parallèles. Par conséquent, les résistances tunnel des électrons de spins majoritaires  $R_{\uparrow}$  et spins minoritaires  $R_{\downarrow}$  sont moyennes. La résistance totale de la jonction tunnel magnétique dans l'état antiparallèle est [6]:

$$R_{\uparrow\downarrow} = \frac{R_{\downarrow} \cdot R_{\uparrow}}{R_{\downarrow} + R_{\uparrow}} \quad \text{III.3}$$

La faible résistance  $r_{\uparrow}$  rend  $R_{\uparrow\uparrow}$  plus faible que  $R_{\uparrow\downarrow}$ . 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.

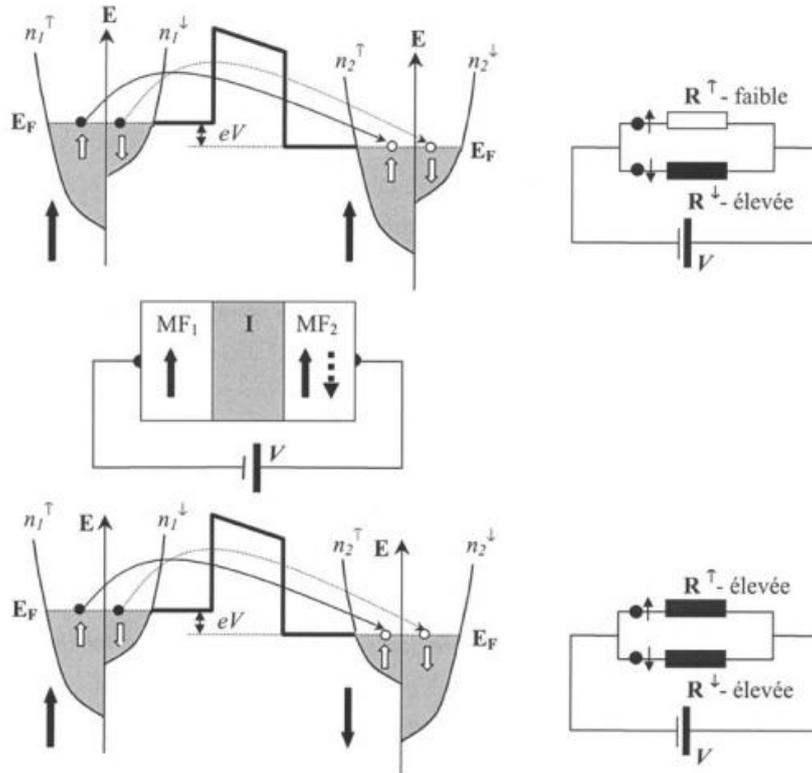


Fig II.2 : Effet tunnel entre deux métaux ferromagnétiques ( $MF_1$  et  $MF_2$ ) séparés par une barrière isolante  $I$  rectangulaire et déformée par une tension appliquée  $V$

La magnétorésistance tunnel est définie comme la variation relative de la résistance du système entre ses deux valeurs extrêmes:

$$TMR = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} = \frac{(n_1^{\uparrow}n_2^{\uparrow} + n_1^{\downarrow}n_2^{\downarrow}) - (n_1^{\uparrow}n_2^{\downarrow} + n_1^{\downarrow}n_2^{\uparrow})}{n_1^{\uparrow}n_2^{\downarrow} + n_1^{\downarrow}n_2^{\uparrow}} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad \text{III.4}$$

Où  $G$  est la conduction électrique de la jonction ( $G_P$  : configuration d'aimantations parallèle et  $G_{AP}$  : configuration d'aimantations antiparallèle),  $n_i^{\uparrow}$  et  $n_i^{\downarrow}$  avec  $i = 1$  ou  $2$  représentent les densités d'états des électrons de spin majoritaire et minoritaire dans chaque électrode et  $P_j$  avec  $j = 1$  ou  $2$  est la polarisation du courant dans chacune des électrodes au niveau de Fermi. Cette quantité est sans dimension et s'exprime couramment %.

Après plusieurs tentatives, ce n'est que vingt ans plus tard, en 1995 que Moodera et al. [7] ont pu observer une TMR conséquente à température ambiante mesurée sur une jonction de type CoFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co ou NiFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co. La TMR atteinte est 11.8% à 295 K.

### II - 2.3. Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM)

La magnétorésistance 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 **MRAM**.

La Fig. 1.3 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.

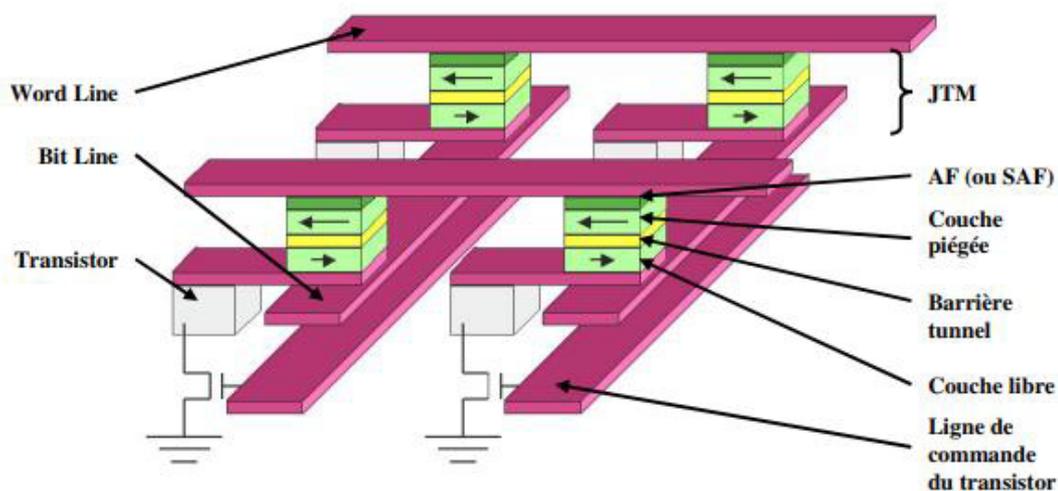


Fig II.3 Architecture d'une MRAM à base de JTM à écriture par un champs magnétique externe

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.

### II -3. Applications de la spintronique

L'application de la spintronique la plus utilisée industriellement est ce que l'on appelle une vanne de spin. C'est ce qui permet aux têtes de lecture des disques durs actuels (codant les 0 et les 1) de la surface d'un disque dur. Cependant, d'autres applications sont d'ores et déjà en voie d'industrialisation. Comme nous avons vu la **GMR**, **TMR** et La **MRAM** (pour Magnetic Random Access Memory) par exemple, permet de stocker de l'information de manière non volatile grâce au même type d'empilement, mais en remplaçant la couche non magnétique par une couche d'isolant. On obtient alors une jonction tunnel magnétique dont l'état permet de stocker un bit d'information.

### II -3.1 Problèmes encourus liés au spin

Après cette courte introduction sur les principes fondamentaux de la spintronique et ses applications, il existe néanmoins des problématiques soulevées par cette spintronique.

#### II -3.1.1. L'injection de spin

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

#### II-3.1.2. Transport de spin

Au-delà de l'injection de spin, le transport de spin à travers une barrière tunnel est également un challenge important. La limitation majeure dans ce cas est la qualité des interfaces et le désaccord des structures électroniques entre électrode ferromagnétique et barrière isolante. Dans les semiconducteurs ferromagnétiques, ou théoriquement tous les moments magnétiques sont alignés dans la même direction, le courant de conduction est théoriquement fortement polarisé en spin. Les semiconducteurs magnétiques dilués apportent donc une double compétence, à la fois une polarisation maximale et une solution pour l'injection de spin en permettant l'utilisation exclusive de semiconducteur comme électrode et barrière.

### II-3.2. L'intégration de semiconducteurs dans la spintronique

La spintronique s'est largement développée, en particulier dans les domaines de l'enregistrement magnétique et des mémoires magnétiques intégrées. De nombreux chercheurs voient dans l'extension de la spintronique au domaine des semiconducteurs un potentiel de développement encore plus prometteur. En effet, l'exploitation du spin de l'électron dans des structures hybrides métal/semiconducteur ouvre un champ d'application totalement nouveau.

La spintronique dans les semiconducteurs a plusieurs intérêts : une longueur de cohérence de spin plus élevée par rapport aux métaux et en plus un seul composant pourrait combiner la détection de l'information (stockage dans une mémoire MRAM), son traitement (par manipulation des spins) et sa transmission (du magnétique vers optique).

Il s'ouvrira alors un vaste champ de possibilités, comme par exemple la réalisation d'un transistor de spin à effet de champ (SpinFET : Spin Field Effect Transistor), (Fig.1.4)

comme décrit par Datta et Das [10]. Ce dispositif est constitué d'une source et d'un drain en matériau ferromagnétique de moments magnétiques parallèles séparés par un canal constitué d'une hétérostructure semiconductrice formant un gaz d'électrons libres bidimensionnel. La source (injecteur de spin) injecte des électrons spin-polarisés dans le canal vers le drain (détecteur de spin). Une tension de grille crée dans le canal un champ électrique qui va provoquer ou non la rotation des spins électroniques par le phénomène de précession de Rashba [11]. Cet effet rend ce dispositif particulièrement intéressant. En effet, Il est possible de faire précesser les spins jusqu'à ce qu'ils soient parallèles ou antiparallèles à la direction de l'aimantation de l'électrode de drain. Ainsi, si les spins des porteurs injectés restent orientés dans le sens de l'aimantation de la source et du drain, le

courant passe (le transistor est ON), alors que dans le cas contraire le courant est plus faible (le transistor est OFF). Une oscillation du courant est ainsi observée en fonction de la tension de grille. Un tel dispositif n'a pas encore été réalisé expérimentalement et reste un des principaux défis de la recherche en spintronic

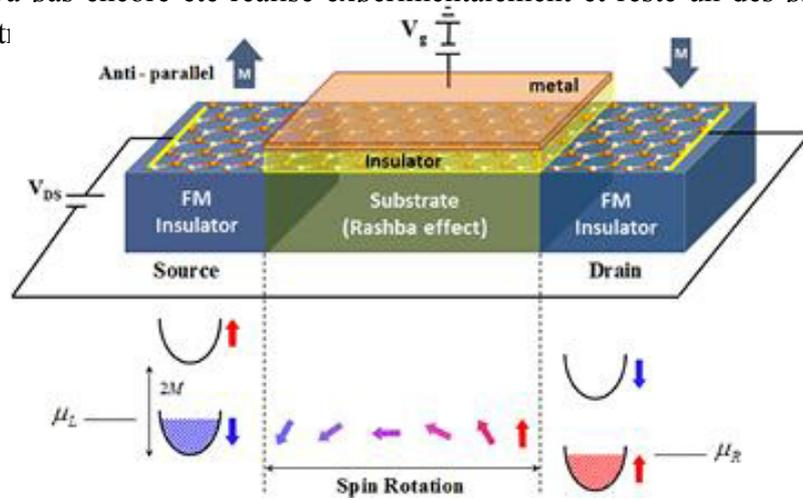


Fig II.4 : Représentation schématique du spin FTT

Le transistor à spin, quoiqu'assez intéressant sur le plan théorique, pose de nombreux problèmes en terme de réalisation. L'un des obstacles et non des moindres est le problème de l'injection de spin dans le canal de conduction car il est extrêmement difficile d'injecter efficacement des courants polarisés en spin dans un semi-conducteur à partir d'un métal ferromagnétique. Les problèmes liés à l'injection de spin sont cruciaux pour la fabrication de dispositifs pour la spintronique basée sur les semi-conducteurs.

### II-4. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS : Diluted magnetic semi conductors) , appelés aussi semi-conducteurs semi-magnétiques, sont des matériaux semi-conducteurs classiques (II-VI, IV-VI, III-V, IV et II-IV-VI2 ) dans lesquels une fraction des cations non magnétiques est remplacée par des ions magnétiques (portant un moment magnétique) de métaux de transition ou des métaux des terres rares.

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

La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques. C'est une des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin.

Il existe plusieurs types de DMS que nous distinguerons en fonction de la matrice semi-conductrice hôte. Les semi-conducteurs des groupes II-VI et IV-VI dopés par des impuretés magnétiques furent les premiers étudiés alors que l'étude des semi-conducteurs magnétiques des groupes III-V, IV et II-IV-VI2 est plus récente.

Les DMS ont la forme générale de  $A_{1-x}M_xB$ , où AB est le semi-conducteur hôte et M un élément magnétique.

le dopage d'un semi-conducteur binaire traditionnel (AB) avec un élément magnétique (M), conduit à un alliage ternaire  $A_{1-x}M_xB$ . Le passage d'un composé binaire semi-conducteur (AB) à un composé ternaire ( $A_{1-x}M_xB$ ), en le dopant par un élément magnétique, rend ce ternaire plus intéressant du point de vue propriétés. La nature ternaire de ces alliages permet

d'ajuster plusieurs paramètres physiques importants en faisant varier la concentration du dopant.

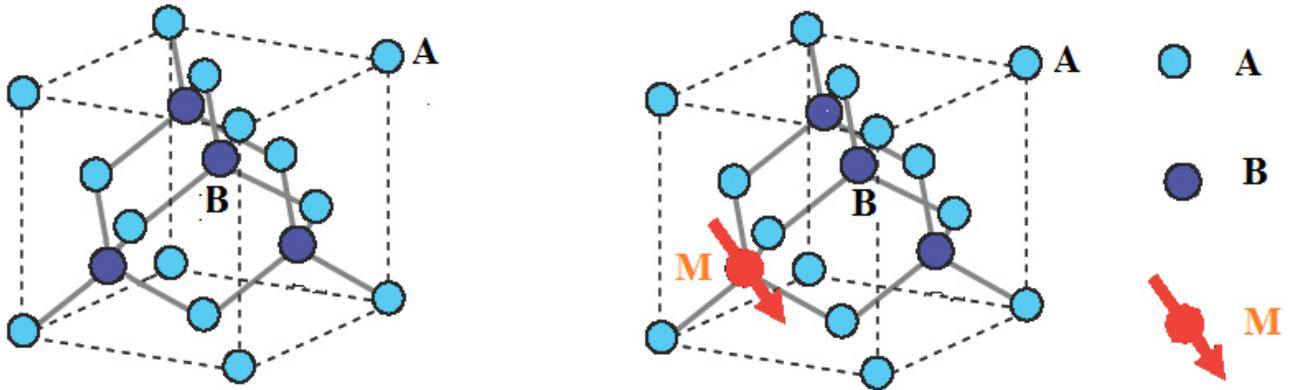
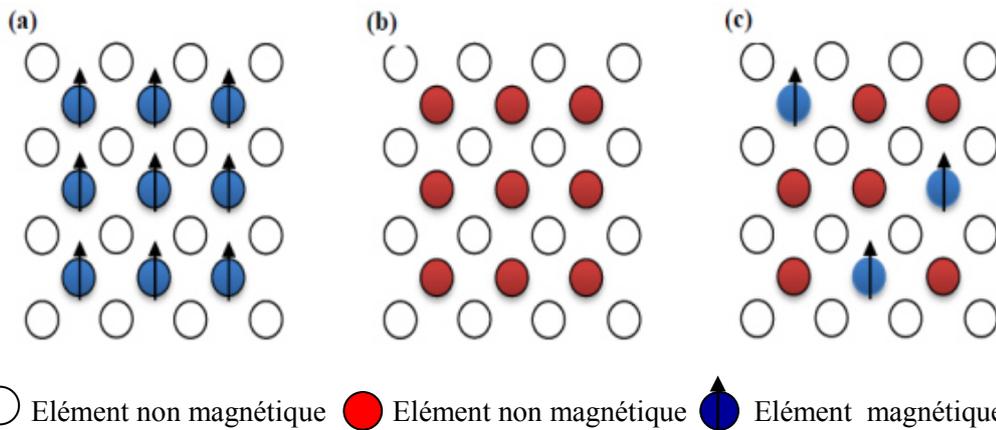


Fig II.5 : structure cristallologique d'un semi conducteur : (a) intrinsèque AB ; (b) dilué AMB

### III-4.1. Familles de semi-conducteurs magnétiques

Les semi-conducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux familles distinctes : les semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique et les semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont repartis d'une manière aléatoire fig 1.5 .



FigII.6. : (a) Semi conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique , (b) Semi conducteurs sans éléments magnétiques , (c) Semi conducteurs où les éléments magnétiques sont repartis d'une manière aléatoire .

### II -4.2 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique

Cette classe est constituée de matériaux semi-conducteurs dans lesquels une grande quantité d'éléments magnétiques (métaux de transitions ou terres rares) est introduite de sorte que les atomes magnétiques s'ordonnent sur un réseau périodique formant avec les atomes de la matrice un réseau cristallin défini (Fig. 1.5.a) et donc une phase parfaitement définie. Ces matériaux sont parfois appelés CMSs (Concentrated Magnetic Semiconductors). Les principaux représentants de cette famille sont des chalcogénures ( $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  [12,13],  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  [14],  $\text{EuO}$  [15]) et certaines manganites.

Cependant, la structure cristalline de ces matériaux est très différente des semi-conducteurs conventionnels, ce qui rend leur intérêt d'intégration dans les filières existantes de la microélectronique (Si, GaAs) limité.

### II -4.3.Semiconducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations (DMS)

En fonction de la matrice semi-conductrice hôte nous distinguerons plusieurs types de DMS (Fig.1.5.c)

- le type III-V où l'on trouve entre autres le GaMnAs et l'InMnAs.
- le type IV à base de Si ou de Ge dopés au Cr, Mn, Ni ou Fe.
- le type IV-VI comme le  $Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$ .
- le type II-VI comme le ZnTMO et le CdTMTe (TM = ion de la série des métaux de transition).
- Les oxydes semi-conducteurs tels que le  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  et  $HfO_2$ .

Les DMS II-VI, essentiellement tellurure et séléniure dopés au manganèse ( $A_{1-x}II Mn_xB VI$  où AII = Zn, Cd, Hg et BVI = Se, Te), ont été intensivement étudiés au cours des années 70 et 80 [15]. Les propriétés magnétiques de ces matériaux sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés.

Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration

d'ions magnétiques incorporés. Les progrès des techniques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semi-conducteurs ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants [17,18]. Actuellement les études se concentrent prioritairement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétérostructures (par exemple puits quantiques, diodes p-i-n) et sur les semiconducteurs ferromagnétiques à température ambiante ( $Zn_{1-x}Co_xO$ ,  $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ) [19-20].

Dans les DMS IIVI (CdTe, ZnSe, ...), les ions magnétiques sont isoélectriques.

Donc, ils ne changent pas les propriétés électriques du semiconducteur. Par conséquent, les propriétés magnétiques et le dopage sont alors découplés.

Les DMS III-V (essentiellement dopés au manganèse) 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 d' $In_{1-x}Mn_xAs$  ferromagnétique [21], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [22]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semiconducteurs III-V dopés au Mn et notamment le composé  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  qui fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques depuis 1996 [23]. Mais la température de Curie est la limitation majeure de ces DMSs. En effet, la température observée la plus élevée qui est celle du GaMnAs élaboré par épitaxie par jet moléculaire (MBE) n'est que de l'ordre de 173 K [24].

Dans les DMSs III-V composés de manganèse, les ions magnétiques divalents  $Mn^{2+}$  sont accepteurs. Le couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs est dominant.

Le caractère magnétique et le dopage sont totalement liés, ce qui constitue un inconvénient pour l'étude et la compréhension de ces systèmes.

### III.4.4. Les avantages des DMSs à base de semiconducteurs III-V et II-VI

Ces matériaux sont très présents dans les recherches sur l'électronique de spin car ils possèdent quelques avantages intrinsèques : grands temps de vie (jusqu'à 100 ns) des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres ; forte efficacité dans la polarisation et l'injection de spins ; localisation des porteurs au sein d'hétérostructures dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques. Ajoutons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie des bandes sur ces matériaux : ajustement du gap, du paramètre de maille et des contraintes, en fonction des besoins. Ces matériaux ont également quelques propriétés magnétiques intéressantes :

- l'existence, au-delà de la température ambiante d'une phase ferromagnétique.
- l'importance de leur facteur de 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, telles que la rotation de Faraday géante sont ainsi amplifiées et un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi.

## II -5. Exemples de dispositifs DMS

### II -5.1. SpinLed (Spin Light Emitting Diode)

L'un des exemples d'injection et de détection de spin est la SpinLED, constituée d'un injecteur en matériau ferromagnétique qui injecte des porteurs polarisés en spin dans un puits quantique. La polarisation du spin est obtenue uniquement sous champ magnétique et à basse température.

Cela mène à l'émission de la lumière polarisée circulairement, provenant de la recombinaison des électrons polarisés en spin avec les trous non-polarisés.

L'injecteur de spin peut être réalisé en semiconducteur magnétique dilué. La Fig. 1.6 montre le schéma d'un tel dispositif [25]. Des trous spin-polarisés sont injectés via un semiconducteur magnétique GaMnAs. Un courant spin-polarisé est véhiculé dans la couche non-magnétique GaAs jusqu'au puits quantique InGaAs où les trous polarisés se recombinent avec les électrons de même spin provoquant l'émission de photons polarisés circulairement. Le fonctionnement de ce type de structure marche en l'absence de champ magnétique pour des températures inférieures à 110 K qui est la température de Curie du GaMnAs. D'autres types de dispositifs ont aussi été réalisés avec un semiconducteur II-VI tel que ZnMnSe sous champ magnétique intense et basse température pour aligner les spins des ions Mn [26].

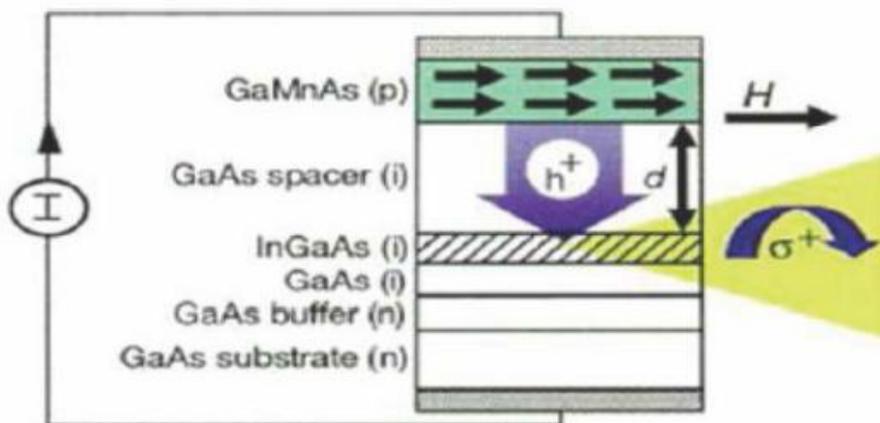


Fig II.7 : Diode électroluminescente SpinLED (Spin Light Emitting Diode)

### II.5.2. Manipulation électrique de l'aimantation

Une autre utilisation de la spintronique peut être le stockage d'information magnétique. Un dispositif fut réalisé par M. Yamanouchi [27] où des parois de domaines magnétiques ont pu être déplacées à travers un courant électrique polarisé en spin dans un DMS. L'intérêt est la réduction de la densité du courant de deux à trois ordres de grandeur jusqu'à  $10^5 \text{ A.cm}^{-2}$  comparé aux métaux pour le ren-

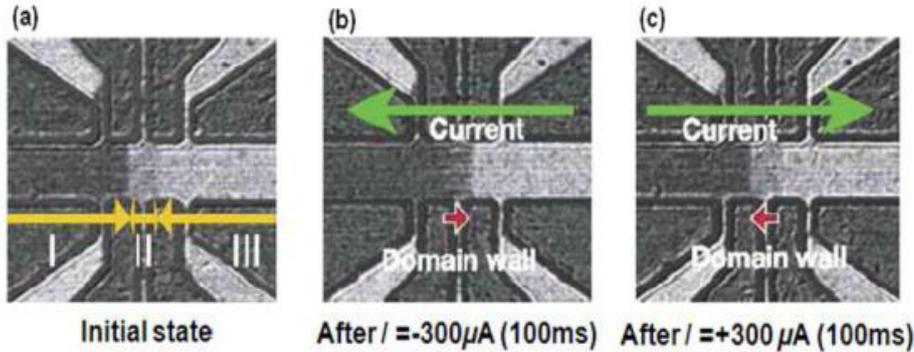


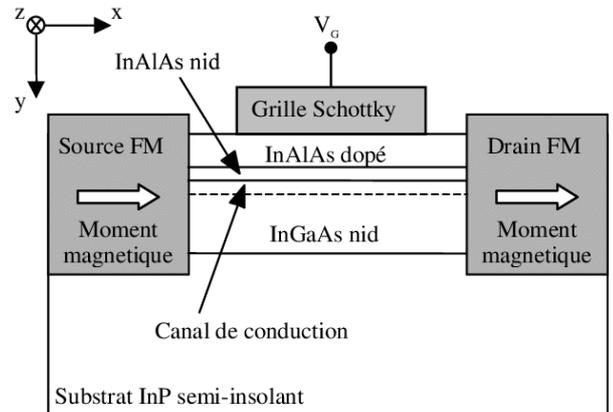
Fig II.8 : Image de spectroscopie MOKE ( $\lambda = 546 \text{ nm}$ ) à 80K

Sur la figure III.7, les régions en noir et blanc dans le pont correspondent respectivement aux valeurs positives et négatives de l'aimantation. L'application du courant pulsé  $I = -300 \mu\text{A}$  (100 ms), sur l'état initial d'aimantation (a) déplace les domaines magnétiques vers la droite (b) tandis qu'un courant positif pulsé  $I = +300 \mu\text{A}$  (100 ms) replace le domaine à sa position initiale. Ceci implique que les domaines peuvent ainsi être retournés sous l'influence d'un courant et non d'un champ magnétique et l'utilisation de semiconducteur contribue à une bonne intégration des dispositifs dans la microélectronique. Cependant la faible température de Curie limite pour l'instant l'utilisation de tels dispositifs à température ambiante.

### II.5.3. SpinFET (Spin Field Effect Transistor)

La proposition théorique du composant SpinFET, par Datta et Das [28], nécessite d'injecter des porteurs de charge spin-polarisés dans des nanostructures semiconductrices (Fig.1.8). Le SpinFET est constitué d'une source et d'un drain en matériau ferromagnétique de moments magnétiques parallèles. Ils sont séparés par un canal constitué d'une hétéro-structure semiconductrice formant un gaz d'électrons libres bidimensionnel. La grille métallique est isolée du canal par une couche de matériau isolant. La source (injecteur de spin) injecte des électrons spin-polarisés dans le canal vers le drain (détecteur de spin).

Une tension de grille crée dans le canal un champ électrique qui va provoquer ou non la rotation des spins électroniques par le phénomène de précession de Rashba. Ainsi, si les spins des porteurs injectés restent orientés dans le sens de l'aimantation de la source et du drain, le courant passe, le transistor est ON alors que dans le cas contraire le courant ne passe pas (pour simplifier, en réalité la résistance à l'interface augmente) le transistor est OFF. Un tel dispositif n'a pas encore été réalisé expérimentalement et reste un des principaux challenges de la recherche en spintronique.



FigII.9 : Représentation schématique du spin FET (Spin Field Effect transistor)

Ainsi nous pouvons voir la richesse et les potentiels des dispositifs basés sur la spintronique. Ceux-ci présentent différents avantages dont une meilleure intégration entre ces dispositifs et l'électronique basée sur le silicium. De plus, comparée à la manipulation de la charge dans l'électronique conventionnelle, la manipulation du spin augmente la rapidité et diminue la puissance requise. Ainsi, les propriétés de matériaux magnétiques pour le stockage de données ou le filtrage de spin sont combinées avec la capacité des semi-conducteurs à traiter des signaux électriques ou optiques. Enfin, une propriété intéressante de l'utilisation des semiconducteurs pour la spintronique est le long temps de vie du spin de l'électron. Dans des semi-conducteurs, le temps de vie du spin peut excéder 100 ns à basse température et avoir une dynamique de l'ordre de quelques nanosecondes à température ambiante dans les hétéro structures et boîtes quantiques. Dans l'ère nouvelle de l'information quantique, on souhaite isoler un spin unique identifié et adressable. Ceci peut être dorénavant réalisé grâce aux nanotechnologies, en ajustant la densité d'impuretés à la densité de boîtes. On peut ainsi créer des boîtes quantiques individuelles ne contenant qu'une seule impureté magnétique qui peut être caractérisée par spectroscopie optique. Ceci ouvre de larges perspectives, car un spin bien isolé de ses voisins aura un temps de relaxation de plusieurs millisecondes. Par exemple, les spins d'un ion de manganèse peuvent être manipulés par une impulsion laser de polarisation et de durée bien définie. Enfin, on peut envisager un autre contrôle des boîtes quantiques par une spectroscopie électronique par effet tunnel.

La plupart des dispositifs ne présentent des propriétés exploitables qu'à basse température, et un des challenges, est de découvrir de nouvelles matrices ferromagnétiques au-dessus de la température ambiante. Différentes approches théoriques ont été utilisées pour expliquer le ferromagnétisme dans les semi-conducteurs de type II-VI et III-V et ont permis de réaliser des prédictions quant aux semi-conducteurs susceptibles d'avoir une  $T_c$  supérieure à 300K.

Cependant, Un des problèmes fondamentaux dans les DMS II-VI et III-V est l'existence d'interactions de super-échange antiferromagnétique entre les spins, interactions qui peuvent être compensées par un couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs. Ces hétéro structures disposent de quelques avantages intrinsèques : grande durée de vie (jusqu'à 100 ns) des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres, forte efficacité dans la polarisation et l'injection des spins, localisation des porteurs au sein d'hétéro structures dans des puits quantiques ou de boîtes quantiques. Ajoutons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux : ajustement du gap et/ou du paramètre de maille en fonction des besoins.

Ces matériaux ont également des propriétés magnétiques intéressantes. Bien évidemment, l'existence d'une phase ferromagnétique au-delà de la température ambiante est importante. Citons également le fait de l'importance de leur facteur de Landé  $g$ , qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, assurant un important dédoublement de Zeeman conséquent. Les propriétés dépendantes du spin, telles que la rotation de Faraday géante, et un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi (quelques milliers de Gauss seront suffisants dans le cas d'un puits quantique de CdMnTe).

Parmi les matériaux DMS II-VI, le CdMnTe bénéficie d'avantages particuliers. Citons sa grande qualité cristalline et sa bonne luminescence permettant des mesures de spectroscopie

magnéto-optique. D'autre part, les spins localisés (Mn) et les porteurs (trous) sont d'origines différentes.

En effet, contrairement à d'autres éléments de transition, les niveaux d du manganèse ne forment pas d'états donneurs ou accepteurs placés dans la bande interdite : les 5 électrons d du manganèse forment une bande profonde située à environ 3 eV en dessous du maximum de la bande de valence du CdTe. Ceci permet donc de découpler les paramètres de densité de spins.

## II -6. (Cd, Mn) Te : un semi-conducteur magnétique dilué

Les semi-conducteurs II-VI dopés par du Mn comme (Cd,Mn)Te ont été extensivement étudiés comme hétéro structures [29,30]. Le (Cd,Mn)Te est formé par la répartition d'ions Mn en substitution d'ions Cd. Les impuretés de manganèse ont une configuration électronique [...3d<sup>5</sup> 4s<sup>2</sup>]. Les deux électrons "s" du Mn peuplent la bande de valence du semi-conducteur comme l'aurait fait ceux du cadmium, si bien que l'impureté ne dope pas le matériau. Les électrons "d" restent localisés sur l'impureté. L'ion de transition est porteur d'un spin localisé  $S = 5/2$ , et donc d'un moment magnétique. L'orbitale 3d étant à moitié pleine, ses électrons ont des spins parallèles (règle de Hund). On s'attend alors à mesurer une aimantation  $M_{Mn}$  de type paramagnétique, caractéristique d'un ensemble de spins indépendants. A faible champ, l'aimantation d'un tel système est donnée par :

$$M_{Mn} = \chi_{Mn} H \quad \text{III.5}$$

Où la susceptibilité magnétique  $\chi_{Mn}$  est inversement proportionnelle à la température suivant la loi de Curie ( $C_0$  étant la constante de Curie):

$$\chi_{Mn} = \frac{C_0 x}{T} \quad \text{III.6}$$

### II -6.1. Interactions antiferromagnétiques (super-échange)

Un des problèmes fondamentaux dans les DMS II-VI est l'existence d'interactions antiferromagnétiques dites de "super-échange" entre spin localisés dues à l'hybridation des électrons d du manganèse avec les bandes de conduction et de valence. Elles représentent les interactions dominantes dans les DMS non-dopés, et les isolants magnétiques.

Deux spins en position de plus proches voisins sur le sous-réseau métallique sont bloqués en

configuration antiparallèle. Ces interactions s'exercent à courte portée : elles ne concernent que les premiers voisins. Dans une couche épaisse, elles sont décrites par l'Hamiltonien suivant :

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad \text{III.7}$$

où  $\vec{S}_i$  représente un spin localisé et  $J_{ij}$  les intégrales d'échange entre les spin i et j .

Ces intégrales d'échange entre voisins valent  $J_1 = -6K$  dans le CdMnTe [31] et  $J_1 = -10K$  dans ZnMnTe [32]. Ensuite elles décroissent fortement pour les voisins suivants : dans le ZnMnTe, elles valent  $J_2 = -0.2K$ ,  $J_3 = -0.16K$  [33].

Il est à noter que ces interactions antiferromagnétiques peuvent conduire, pour des concentrations élevées en Mn, à des transitions de type verre de spin. Ceci limite la quantité utile de Mn incorporable dans le semiconducteur à environ 10% [30], afin que cette transition ne survienne qu'à une température très inférieure à la température d'apparition du ferromagnétisme.

Pour de faibles concentrations, on prend en compte les interactions entre premiers voisins grâce à un modèle de clusters : l'ensemble des spins est séparé en clusters de tailles croissantes (spins isolés, paires, triplets, ...) et l'on tient compte de leur propriétés magnétiques séparément.

A très basse température ( $T \ll |2J_1|$ ) et champ magnétique faible, les ions Mn en sites plus proches voisins ont un spin total nul, ils seront donc bloqués antiparallèlement et ils ne participent donc pas aux propriétés magnétiques du système : un simple calcul statistique permet de calculer la concentration des spins non-appariés ("spins libres"), " $x_{eff}$ " qui est l'ordre de la concentration  $x$  en Mn, pour les très faibles concentrations. De plus, les spins libres de Mn peu éloignés qui sont soumis à une faible interaction antiferromagnétique, sont les seuls qui pourront avoir une contribution au magnétisme, de type paramagnétique, ce qui est pris en compte de façon phénoménologique par un décalage  $T_{AF}$  du terme de la température au dénominateur de la susceptibilité. On obtient alors la loi de **Curie-Weiss** [34]:

$$\chi_{Mn} = \frac{C_0 x_{eff}}{T + T_{AF}} \quad \text{III.8}$$

Où  $x_{eff}$  ("composition effective") et  $T_{AF}$  ("température antiferromagnétique") sont deux paramètres phénoménologiques représentant respectivement la quantité effective des spins isolés participant à l'aimantation et la température effective tenant compte de ces interactions résiduelle d'échange antiferromagnétique entre les spins de Mn isolés. Ainsi, à champ magnétique élevé, les clusters de spins appariés se débloquent et leurs contributions à l'aimantation s'ajoutent par paliers. A haute température, les spins bloqués se débloquent également et participent au paramagnétisme.

Et enfin à basse température, il y a une formation de phase verre de spin, même pour les faibles concentrations en manganèse.

### II -6.2. Origine du ferromagnétisme

La coexistence du dopage électrique et spins localisés permet de réaliser dans un semi-conducteur normal, un ferromagnétisme induit par les porteurs, qui sera donc contrôlable par les moyens de la microélectronique.

En présence d'un gaz de porteurs, un couplage ferromagnétique peut avoir lieu entre spins isolés via les interactions **RKKY** (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) [35] : il s'agit d'un couplage régulé par les porteurs ; il décrit les interactions d'échange entre les ions magnétiques localisés et les porteurs libres dans le système. Ainsi le super-échange direct entre les ions magnétiques n'est pas ferromagnétique, tandis que le super-échange indirect impliquant la médiation par les porteurs le favorise. Les interactions **RKKY** décrivent le couplage d'échange indirect par lequel le spin d'électron  $d$  localisé de la couche interne interagit avec un électron de conduction. Cet électron de conduction interagit avec un autre spin d'électron  $d$  créant une corrélation d'énergie entre les deux spins.

Il doit être mentionné que les fonctions d'onde  $s$  et  $d$  sont orthogonales et ne vont mener à aucune interaction dans un système parfait à un électron. L'électron de conduction est polarisé au voisinage de l'ion magnétique et cette polarisation s'affaiblit avec la distance de l'ion magnétique d'une manière oscillatoire. Cette oscillation cause une interaction de super-échange indirecte (**RKKY**) entre deux ions magnétiques proches voisins. Ainsi, comme rapporté précédemment, le signe de l'interaction d'échange  $J$  dépend de la distance des atomes en interaction localisés et de la densité d'électrons d'un gaz d'électrons libres.

L'application la plus significative de la théorie de couplage **RKKY** a été la magnétorésistance géante (**GMR**). La théorie **RKKY** avait en effet prédit l'oscillation entre les états ferromagnétiques-antiferromagnétiques d'une multicouche formée de deux matériaux magnétiques séparés par un métal non magnétique, oscillation dépendante de la distance entre les couches.

L'Hamiltonien qui décrit le système est alors la somme de l'Hamiltonien du semiconducteur non magnétique et de l'Hamiltonien d'échange entre les porteurs et les spins localisés (bande d des ions  $Mn^{2+}$ ). On tient compte de cet échange en décrivant l'effet moyen des spins de Mn, sous un champ magnétique suivant Oz, par l'Hamiltonien suivant [36] :

$$H = \alpha N_0 x_{eff} \langle S_z \rangle S_z \quad \text{pour les électrons} \quad \text{III.9}$$

$$H = \beta N_0 x_{eff} \langle S_z \rangle S_z \quad \text{pour les trous} \quad \text{III.10}$$

Où  $\langle S_z \rangle$  est la valeur moyenne des spins 3d de Mn calculée sur l'ensemble des spins,  $S_z$  le spin des porteurs ;  $\alpha N_0$  et  $\beta N_0$  les intégrales d'échange.

La fonction d'onde des porteurs étant suffisamment étendue pour que ceux-ci voient un grand nombre de sites atomiques (et donc d'ions  $Mn^{2+}$ ), on peut moyenniser l'état des spins  $\vec{S}_i$  de  $Mn^{2+}$  (approximation du champ moyen) par le terme  $\langle S_z \rangle$  unique et sommer les contributions sur tous les sites du sous réseau de cations (approximation du cristal virtuel).

Pour la bande de conduction,  $S_z = \pm 1/2$  et  $\alpha N_0 = 0.22$  eV dans CdMnTe. Pour la bande de valence en centre de zone de Brillouin,  $S_z = \pm 1/2$  (trou  $|\pm 3/2\rangle$ ) et  $S_z = \pm 1/6$  (trou  $|\pm 1/2\rangle$ ). L'intégrale d'échange vaut  $\beta N_0 = -0.88$  eV dans le CdMnTe.

Les intégrales d'échange sont donc 4 fois plus élevées pour les trous que pour les électrons, ce qui est à la base des calculs montrant qu'une phase ferromagnétique pourra s'établir facilement si les médiateurs du couplage ferromagnétique sont des trous [31] (avec des électrons il faudra des concentrations de porteurs beaucoup plus importantes). Ainsi la densité des trous pourra être utilisée comme paramètre de contrôle de la transition ferromagnétique.

Ces interactions d'échange provoquent sous faible champ magnétique, de fortes séparations au sein de la bande de conduction et de valence. On appelle cet effet la 'séparation Zeeman géante' par comparaison avec l'effet Zeeman direct qui, lui, est négligeable en présence de Mn. Une des conséquences de la levée de dégénérescence des sous-bandes de spin est le déplacement des transitions optiques circulaires  $\sigma^+$  et  $\sigma^-$  décrites dans la figure 1.9 (a), que l'on peut mesurer par spectroscopie optique.

La séparation de Zeeman, illustrée dans la Fig.1.9 (b), vaut  $\Delta_v = \beta M / g\mu_B$  pour les trous, et  $\Delta_c = \alpha M / g\mu_B$  pour les électrons. Le *splitting* est donc proportionnel à l'aimantation.

Cette proportionnalité est utilisée pour mesurer l'aimantation.

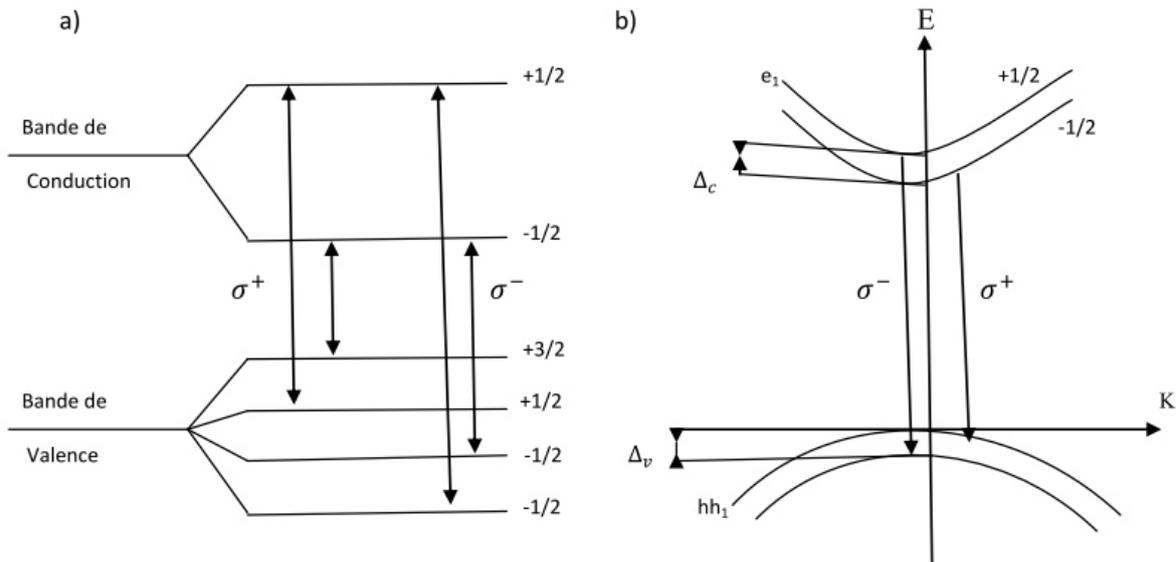


Fig. II.10 : (a) Polarisation circulaire des transitions optiques dans un puits quantique magnétique CdMnTe, (b) Structure de bandes sous champ magnétique d'un puits quantique contraint de CdMnTe.

Par exemple pour une composition effective de 1%, la séparation à saturation des spins de manganèse vaut environ 5 meV pour la bande conduction, et 25 meV pour les niveaux +3/2 et -3/2 de la bande de valence (8 meV pour les niveaux +1/2 et -1/2 de la bande de valence).

Cette importante levée de dégénérescence des sous-niveaux de spins assure une bonne séparation des populations de porteurs différemment. La mesure de cet écart constitue donc une mesure locale et très sensible à l'aimantation.

Nous avons vu en effet que l'insertion d'impuretés magnétiques conduisait à ajouter à l'effet Zeeman normal des porteurs un **effet Zeeman géant** représenté par un champ d'échange  $\lambda M_{Mn}$  proportionnel à l'aimantation des ions de manganèse.

Si le semi-conducteur est dopé électriquement, le **paramagnétisme de Pauli** des porteurs leur confère donc une aimantation [37] :

$$M_p = \chi_p H + \lambda M_{Mn} \quad \text{III.11}$$

De façon symétrique, lorsque l'aimantation des spins de manganèse est calculée en présence des porteurs, l'interaction entre spin et porteur doit être prise en compte sous forme d'un champ d'échange vu par les spins Mn, qui vaut  $\lambda M_p$  (le calcul montre que c'est le même facteur qui intervient). L'aimantation des atomes Mn s'écrit donc [37] :

$$M_p = \chi_p (H + \lambda M_p) \quad \text{III.12}$$

En combinant ces deux équations et en négligeant l'effet Zeeman direct sur les porteurs, on obtient :

$$M_{Mn} = \frac{\chi M_n}{1 - \chi M_n \chi_p \lambda^2} H \quad \text{III.13}$$

En explicitant l'expression de Curie-Weiss (1.8), on obtient :

$$M_{Mn} = \frac{C_o \chi_{eff} H}{(T + T_{AF} - T_F)} \quad \text{III.14}$$

$$T_{AF} = X_p \lambda^2 C_o \chi_{eff}$$

III.15

Si  $T_F > T_{AF}$ , on obtient un comportement ferromagnétique : la susceptibilité diverge à une température  $T_{CW} = T_F - T_{AF}$  positive et l'on s'attend à observer, en dessous de  $T_{CW}$  et en absence de champ appliqué, une aimantation spontanée.

## II.7 Propriétés des matériaux III-V

### II -7.1 Généralités

Les matériaux III-V sont constitués des éléments des colonnes III et V de la classification périodique des éléments de Mendeleïev. Le tableau III-1 regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en bas représentent le nombre atomique). Ainsi, de nombreux composés binaires peuvent être réalisés

III	IV	V
<sub>5</sub> B	<sub>6</sub> C	<sub>7</sub> N
<sub>13</sub> Al	<sub>14</sub> Si	<sub>15</sub> P
<sub>31</sub> Ga	<sub>32</sub> Ge	<sub>33</sub> As
<sub>49</sub> In	<sub>50</sub> Sn	<sub>51</sub> Sb
<sub>81</sub> Tl	<sub>82</sub> Pb	<sub>83</sub> Bi

tableau II-1 : extrait de la classification périodique des éléments

#### II.7.1.1 paramètres des principaux 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 III-2 résume cette situation en donnant l'énergie  $E_g$  de bande interdite, la masse effective  $m^*/m_0$  (où  $m^*$  et  $m_0$  sont respectivement la masse effective et la masse de l'électron dans le vide des électrons du bas de la bande de conduction, la mobilité électronique à champ faible  $\mu$  et le paramètre cristallin  $a$ .

Des semi-conducteurs binaires comme l'arséniure de gallium (GaAs), l'antimoniure de gallium (GaSb), le phosphore d'indium (InP), l'arséniure d'indium (InAs), l'arséniure d'aluminium (AlAs), mais également les alliages ternaires et quaternaires qui en découlent, présentent des propriétés très intéressantes pour les applications hyperfréquences. Ces alliages ternaires et quaternaires sont réalisés par substitution partielle de l'un des éléments par un élément de la même colonne. On sait, par exemple, obtenir des alliages du type  $Ga_xAl_{1-x}As$  ou du type  $Ga_xIn_{1-x}As$ .

Composé III-V	$E_g$ (eV)	$m^*/m_0$	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /V.s)	$a$ (Å)
B N	7,5			3,6150
Al P	2,45			5,4510
Al As	2,16			5,6605
Al Sb	1,58	0,12	200	6,1355
B P	2,0			4,5380
Ga N	3,36	0,19	380	a=3,189 c=5,185
Ga P	2,26	0,82	110	5,4512
Ga As	1,42	0,067	8500	5,6533
Ga Sb	0,72	0,042	5000	6,0959
In P	1,35	0,077	4600	5,8686
In As	0,36	0,023	33000	6,0584
In Sb	0,17	0,0145	80000	6,4794

tableau II-2 : paramètres des principaux composés binaires III-V à 300 K.

Le diagramme de *figure III.10* représente les variations de l'énergie de bande interdite en fonction du paramètre cristallin  $a$  qui varie lui-même avec la composition. Les points du graphe figurent la position des composés binaires stœchiométriques, et les lignes représentent l'évolution du gap  $E_g$  et du paramètre cristallin  $a$ , en fonction de la composition des alliages ternaires. Certaines lignes présentent un point anguleux qui dénote une transition entre un gap direct et un gap indirect. Ce diagramme est donc très important parce qu'il permet de connaître la composition de tout alliage ternaire susceptible d'être déposé en couche mince, par épitaxie, sur un substrat binaire comme GaAs ou InP. Les matériaux III-V offrent donc une grande variété de

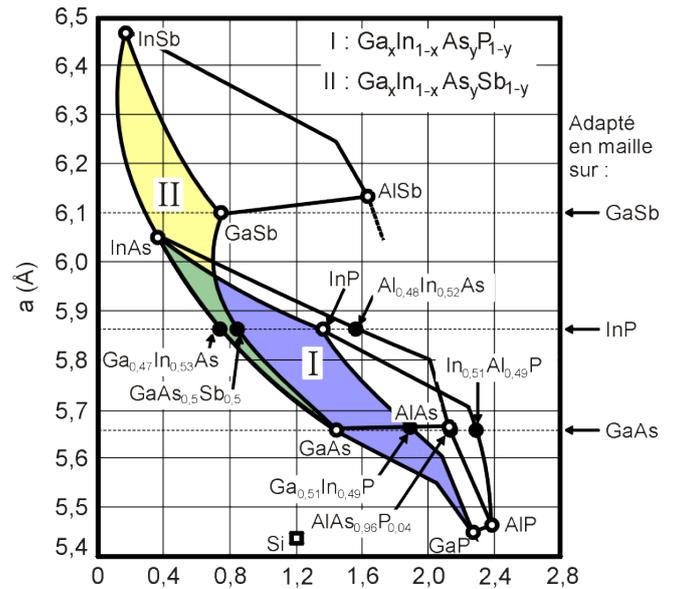


Figure II.11 : évolution de l'énergie de bande interdite et du paramètre cristallin des alliages de composés III-V.

compositions permettant de modifier leurs propriétés électroniques.

Nous allons maintenant résumer quelques propriétés importantes de ces matériaux, comme la structure cristalline, la structure de bande ou les hétérojonctions formées à l'interface de deux matériaux différents. L'étude détaillée de ces matériaux a fait l'objet de plusieurs thèses et ouvrages auxquels on pourra se référer.

### II.7.1.2 Structure cristalline

La plupart des matériaux III-V cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc Blende" présentée sur la figure III.11. Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant (C, Ge, Si, etc.), est constituée de deux sous-réseaux cubique face centrée (cfc), l'un d'éléments III et l'autre d'éléments V, décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale, c'est-à-dire de  $a\sqrt{3}/4$  [111], où  $a$  représente le paramètre de maille du matériau.

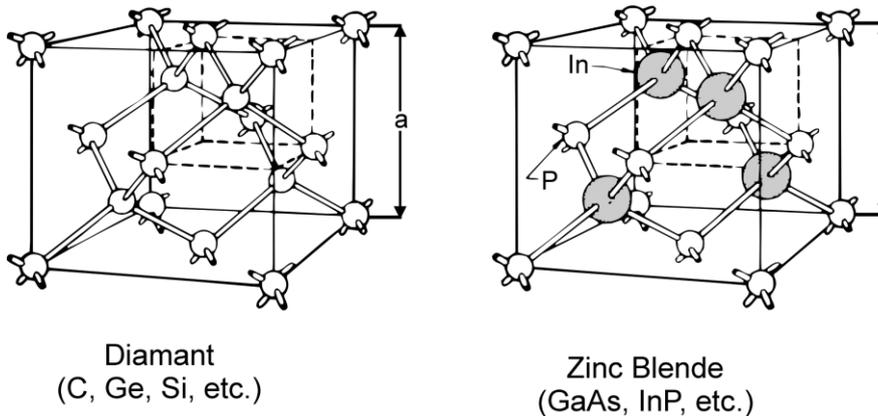


Figure II.12 : mailles cristallographiques des structures Diamant et Zinc Blende.

Rappelons que la zone de Brillouin des réseaux cfc a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube . comme cela est illustré sur la figure III.12 -a. Elle présente un centre de symétrie à l'origine (noté  $\Gamma$ ) et des axes de symétrie :

- les axes  $\langle 100 \rangle$  à symétrie d'ordre 4 ( $\Delta$ ),
- les axes  $\langle 111 \rangle$  à symétrie d'ordre 6 ( $\Delta$ ),
- les axes  $\langle 011 \rangle$  à symétrie d'ordre 2 ( $\Sigma$ ).

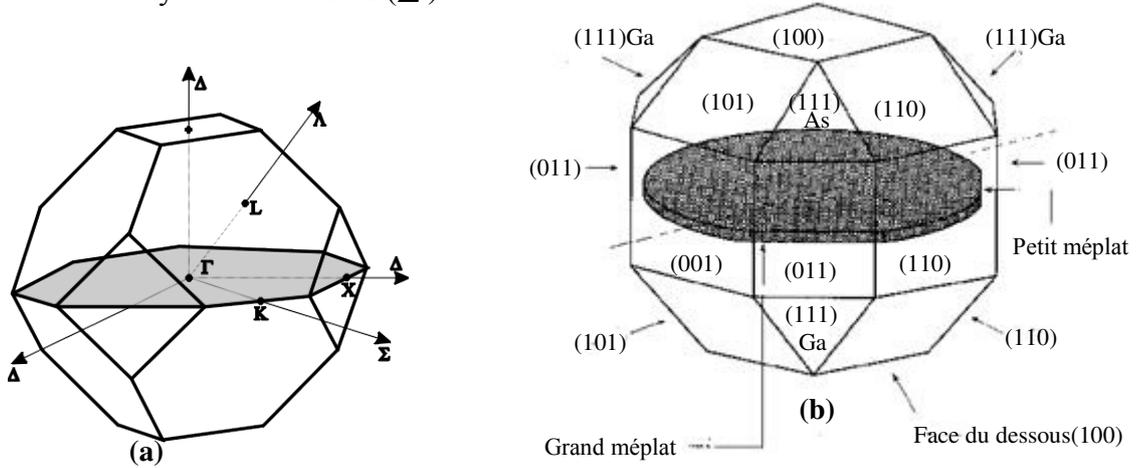


figure II.13 : a) première zone de Brillouin d'un cristal Zinc-Blende, b) plans et directions cristallographiques d'un substrat de GaAs (norme américaine).

Les points de rencontre de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin jouent un rôle essentiel dans la théorie des bandes. On les note généralement de la manière suivante :

- points  $X$  de coordonnées  $(2\pi/a, 0, 0)$  sur les axes  $\langle 100 \rangle$ ,
- points  $L$  de coordonnées  $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$  sur les axes  $\langle 111 \rangle$ ,
- points  $K$  de coordonnées  $(0, 3\pi/2a, 3\pi/2a)$  sur les axes  $\langle 011 \rangle$ .

Il est à noter que les deux sous-réseaux cfc de la structure Zinc Blende, du fait de leur décalage  $a/4$  [111], ne sont pas centro symétriques. Il en découle des propriétés physiques différentes suivant les directions cristallographiques considérées. On peut notamment citer l'anisotropie d'attaque chimique et l'anisotropie des caractéristiques mécaniques. Ainsi, comme l'illustre la figure III.12 -b, les

substrats sont repérés par des méplats (un petit et un grand) qui permettent le repérage des directions cristallographiques

### III.7.1.3 Structure des bandes d'énergie

La description la plus significative des surfaces d'énergie offertes aux électrons s'effectue dans l'espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde  $k$ . On simplifie généralement cette description en considérant les variations de l'énergie  $E$  en fonction de  $k$  selon les directions de plus haute symétrie de cet espace. Dans ces directions, et en se limitant à la première zone de Brillouin, la structure des bandes dans les composés III-V, qui nous intéressent, présente l'allure typique de la figure I-7 représentant la structure de bandes du phosphore d'indium.

Les bandes de conduction et de valence sont multiples, mais les propriétés de transport électronique dépendent principalement de la structure de la bande de conduction la plus basse (BC) et de celle de la bande de valence la

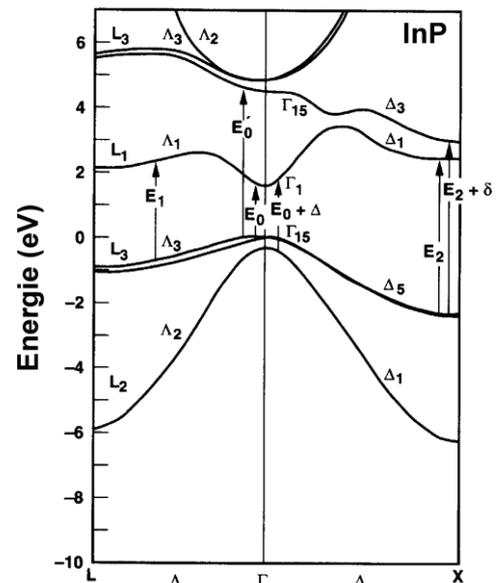


figure II-14 : structure de bandes du phosphore d'indium au centre de la zone de Brillouin.

plus élevée (BV). Les semi-conducteurs III-V que nous utiliserons sont à "transitions directes". Cela signifie que l'énergie minimale  $G_{\Gamma}$  de la bande de conduction et l'énergie maximale  $G_{L5}$  de la bande de valence sont localisées au centre de la zone de Brillouin. Ceci a des conséquences importantes du point de vue des propriétés électroniques et optiques.

La bande de conduction présente par ailleurs une courbure généralement très accentuée au voisinage de son minimum  $G_{\Gamma}$ . La masse effective des électrons étant inversement proportionnelle à cette courbure, ceci explique pourquoi, dans les semi-conducteurs III-V à bande interdite directe comme GaAs, InP, GaInAs, etc., la masse effective des électrons en  $G$  est très faible et, par conséquent, la mobilité électronique élevée.

On note également la présence de deux vallées latérales sur la bande de conduction, en bordure de la zone de Brillouin : vallée  $L$  dans la direction  $\langle 111 \rangle$  et vallée  $X$  dans la direction  $\langle 100 \rangle$ . Réparties dans l'espace, il existe quatre vallées de type  $L$  équivalentes et trois de type  $X$ . Ces vallées sont caractérisées par une courbure faible et, par conséquent, par des électrons ayant une masse effective élevée et une faible mobilité. La structure de bandes permet de mieux comprendre certains mécanismes que nous allons maintenant décrire.

## II-7.2 Présentation du InSb

### II-7.2.1. Propriétés électroniques

L'antimoniure d'indium (InSb) est un composé semi-conducteur III-V constitué d'antimoine et d'indium. C'est un composé à gap étroit utilisé comme détecteur infrarouge, notamment en imagerie thermique, systèmes FLIR, dans les systèmes de guidage autodirecteur infrarouge et en astronomie infrarouge. Les détecteurs à base

L'antimoniure d'indium a une apparence métallique gris foncé, ou de poudre avec un éclat vitreux. Au-dessus de 500 °C, il fond et se décompose, libérant des vapeurs d'oxyde d'antimoine.

C'est un semi-conducteur à gap très étroit, 0,17 eV à 300 K et 0,23 eV à 80 K. Non-dopé, InSb possède la plus grande mobilité électronique à température ambiante ( $78\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )<sup>4</sup>, la plus grande vitesse de dérive d'électron, et la plus grande longueur balistique (jusqu'à 0,7  $\mu\text{m}$  à 300 K) de tous les semi-conducteurs connus, à l'exception possible des nanotubes de carbone

T : La température

$E_g$  : L'énergie de gap de l'InSb

a : Le paramètre de maille de l'InSb

$\Delta S_0$  : Splitting spin orbite

$m_{so}^*$  : La masse effective des trous (bande spin – orbite)

$m_{\Gamma}^*$  : La masse effective des trous légers

$m_{hh}^*$  : La masse effective des trous lourds

$m_{\Gamma}^*$ ,  $m_L^*$ ,  $m_x^*$  : les masses effectives de l'électron aux points ( $\Gamma$ ,  $X$ ,  $L$ )

$E_g^L$ ,  $E_g^X$  : Energie de gap aux points ( $L$ ,  $X$ )

T (K)	0	300
$E_g$ (eV)	0,235	0,174
a (Å)	6,4689	6,4794
$E_g^L$ (eV)	0,630	0,569
$E_g^X$ (eV)	0,93	0,869
$\Delta S_0$ (eV)	0,81	0,749
$m_{\Gamma}^*$	0,0135	0,01
$m_{so}^*$	0,11	0,102
$m_{th}^*$	0,015	0,013
$m_{hh}^*$	0,359	0,321
$m_x^*$	0,870	0,786
$m_L^*$	0,250	2340

Tab II-3 : quelques paramètres physique de l'InSb

### II-7.2.2. L'hybridation des orbitales atomiques

Selon La théorie d'hybridation des orbitales atomiques (OA) développée par l'américain Linus PAULING (prix NOBEL de Chimie en 1954) [38] au cours des années 1930 ; l'hybridation des orbitales atomiques est une combinaison linéaire des OA d'un atome appartenant

a la même couche électronique **ns** ou **np** (ou d) de manière a former de nouvelles orbitales qui permettent de mieux décrire qualitativement les liaisons chimique entre atomes .

Parmi les principaux hybridations , il ya l' hybridation : **sp<sup>3</sup>** , **sp<sup>2</sup>** , **sp** etc. . . .

- L'hybridation **Sp<sup>3</sup>** résulte de la combinaison linéaire d'un orbitale S avec 3 orbitales P de la même couche électronique d'un atome.

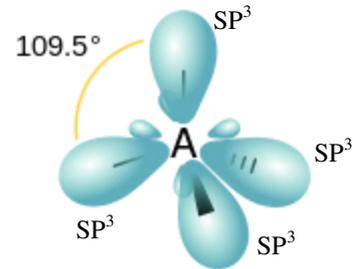
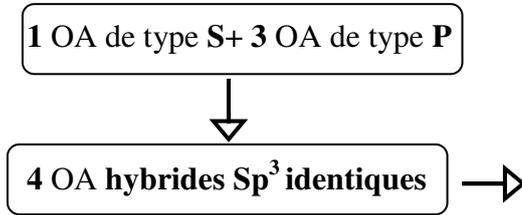


Fig II – 15 L'hybridation des orbitales atomiques de type **Sp<sup>3</sup>** tétraédrique (3D) .

- L'hybridation **Sp<sup>2</sup>** résulte de la combinaison linéaire d'un orbitale S avec 2 orbitales p de la même couche électronique d'un atome.

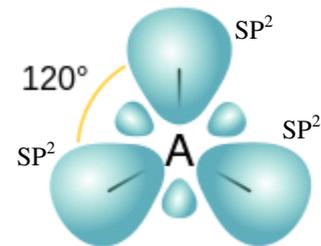
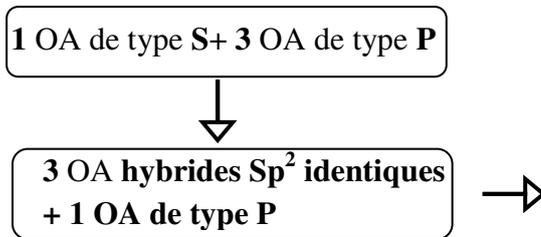


Fig II – 16 L'hybridation des orbitales atomiques de type **Sp<sup>2</sup>** triangulaire (2D) .

- L'hybridation **Sp** résulte de la combinaison linéaire d'un orbitale S avec 1 orbitale P de la même couche électronique d'un atome

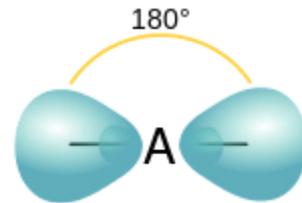
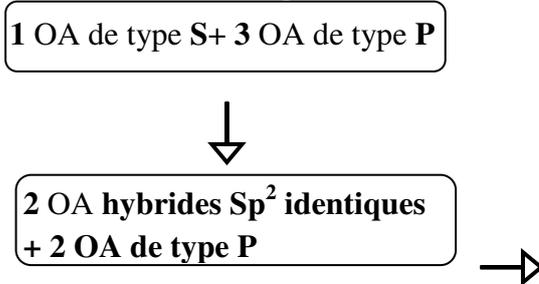
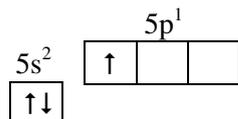


Fig II – 17 L'hybridation des orbitales atomiques de type **SP** linéaire(1D) .

### II-7.2.3. Structure électronique des éléments In et Sb

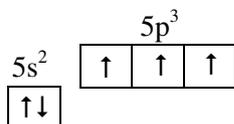
- L'Indium  $_{49}\text{In} : [\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^1$

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



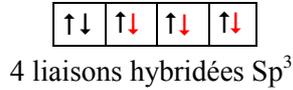
- L'Antimoine :  $_{51}\text{Sb} : [\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^3$

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



Pour le matériau InSb, la liaison entre In et S résulte donc de l'hybridation  $sp^3$  des orbitales atomiques (liaison covalente). L'hybridation  $sp^3$  met en jeu une combinaison linéaire d'une OA s et de trois OA p. La combinaison de ces quatre OA donne lieu à quatre hybridation  $sp^3$  décalées de  $109,5^\circ$

l'une de l'autre.



### II-7.2.4. Structure de bandes

Les semi-conducteurs du groupe III-V ont des liaisons essentiellement covalentes avec la mise en commun d'électrons entre l'atome « élément III » et l'atome « élément V » dans des orbitales hybridées de type  $sp^3$ . La périodicité dans le cristal conduit à une distribution des états énergétiques sous forme de bandes définies par la relation de dispersion. Pour le matériau InSb, au total il ya 8 électrons par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques est forment des liaisons covalentes tétraédriques de type  $sp^3$ : 4 orbitales liantes et 4 orbitales anti-liantes, les quatre orbitales liants donnent lieu à des bandes d'énergie, chacune deux fois dégénérée de spin et forment la bande de valence, Cette bande est pleinement occupée par des électrons à  $T=0K$ , pour un semi-conducteur parfait. Les quatre autres orbitales anti-liantes donnent naissances a quatre bandes supérieures, et forment la bande de conduction qui est inoccupée et séparée de la bande de valence précédente par une bande d'énergie interdite de larguer  $E_g$  (band gap). Pour les semi-conducteurs à gap direct [39] le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point de symétrie  $\Gamma$ .

La description de la structure des bandes d'énergie s'effectue dans l'espace des vecteurs d'onde  $k$  c'est-à-dire l'espace réciproque. On considère les variations de l'énergie  $E$  en fonction de  $k$  que selon les directions de plus haute symétrie et en se limitant à la première zone de Brillouin [40].

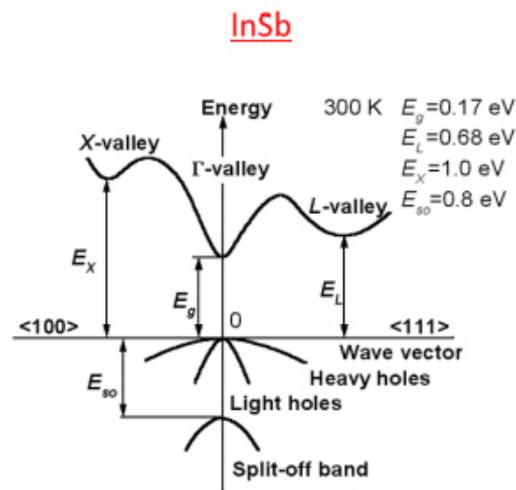


Fig II – 18 Structure de bandes dans l'InSb au centre de la zone de Brillouin.

### Bibliographie

- [1] N. Mott, *Adv. Phys.* 13 (1964) 325.
- [2] M.N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* 61(21) (1988), 2472.
- [3] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Phys. Rev. B* 39(7)(1989), 4828.
- [4] Maria marins de castro suza, “Commutation précessionnelle de mémoire magnétique avec polariseur à anisotropie perpendiculaire”, Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2011).
- [5] P.M. Tedrow, R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* 26 (1971), 192.
- [6] M. Julliere, *Phys. Lett. A*, 54(3) (1975), 225.
- [7] J.S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995), 3273.
- [8] W.J. Gallagher and S. P. P. Parkin, *IBM J. Res. & Dev.* 50 (2006), 1.
- [9] Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Science, 306 (2004), pp. 1910.
- [10] S. Datta, B. Das, *App. Phys. Lett.* 56 (1990), 665.
- [11] BYCHKOV Yu. A., RASHBA E. I., « Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy », *Sov. Phys. JETP Lett.*, Vol. 39, n°2, 1984, p. 78-81.
- [12] Y.D. Park, A.T. Hanbicki, J.E. Mattson, B.T. Jonker, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), 1471.
- [13] R. Goswami, G. Kioseoglou, A.T. Hanbicki, B.T. Jonker, G. Spanos, *Acta Materialia* 55 (2007), 4625.
- [14] V. Zestrea, V.Y. Kodash, V. Felea, P. Petrenco, D.V. Quach, Joanna R. Groza, Vladimir Tsurkan, *J Mater Sci* 43 (2008), 660.
- [15] P.G. Steeneken, L.H. Tjeng, I. Elfimov, G.A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, N.B. Brookes, D.J. Huang, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), 047201.
- [16] J. Kossut, W. Dobrowolski, *Handbook of Magnetic Materials* 7 (1993), 231.
- [17] A. Haurly, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y.M. D’aubigne, S. Tatarenko, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997), 511.
- [18] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgonon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, T. Dietl, B. Barbara, D. Dufeu, *Phys. Rev. B* 63 (2001), 085201.
- [19] D. Soundararajan, D. Mangalaraj, D. Nataraj, L. Dorosinskii, J. Santoyo-Salazar, M.J. Riley, J. *Magn. Mater.* 321 (2009) 4108.
- [20] Yu-hong Huang, Wan-qi Jie, Gang-qiang Zha, J. *Alloys. Compd.* 539 (2012), 271.
- [21] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L.L. Chang, L. Esaki, *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989), 1849.
- [22] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, L.L. Chang, *Phys. Rev. Lett.* 68(1992), 2664.
- [23] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996), 363.
- [24] T. Jungwirth, K.Y. Wang, J. Masek, K.W. Edmonds, Jurgen Konig, Jairo Sinova, M. Polini, N.A. Goncharuk, A.H. MacDonald, M. Sawicki, R.P. Campion, L.X. Zhao, C.T. Foxon, B.L. Gallagher, *Phys. Rev. B* 72 (2005), 165204.
- [25] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D. D. Awschalom, *Nature* 402 (1999) 790.
- [26] B. T. Jonker, Y. D. Park, B. R. Bennett, H. D. Cheong, G. Kioseoglou, A. Petrou, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 8180.

- [27] M. Yamanouchi, D. Chiba, F. matsukura and H. Ohno, Nature 428 (2004) 539.
- [28] S. Datta and B. Das, Applied Physics Letters 56 (1990) 665.
- [29] J. A. Gaj, W. Grieshaber, C. Bodin-Geshayes, J. Cibert, G. Feuillet, Y. Merle d'Aubigné, and A. Wasiela. Phys. Rev. B 50 (1994) 5512.
- [30] D. Ferrand, A. Wasiela, S. Tatarenko, J. Cibert, G. Richter, P. Grabs, G. Schmidt, L.W. Molenkamp, and T. Dietl. Solid State Comm., 119 (2001) 237.
- [31] J. K. Furdyna, Journal of Applied Physics, 64 (1988) R29.
- [32] Y. Shapira, S. Foner, D.H. Ridgley, K. Dwight, and A. Wold. Physical Review B 30 (1984) 4021.
- [33] V. Bindilatti, E. Terhaar, N. F. Oliveira, Y. Shapira, and M.T. Liu, J. Appl. Phys., 85 (1999) 5950.
- [34] J. Phys. Radium, juin 1927, 8 (6), pp.257.
- [35] T. Dietl, A. Haury, and Y. Merle d'Aubigné, Phys. Rev. B 55 (1997) R3347.
- [36] <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00005381/document>.
- [37] Charles Kittel, livre. physique de l'état solide, ch14.
- [38] H. A. Bent, Chem. Rev.; 68, 587-648 (1968)
- [39] François Dagognet, Tableaux et langages de la chimie : Essai sur la représentation, Champ Vallon, 2002, 210 p.
- [40] A. Ouchdi, Caractérisation du phénomène de transport électronique dans les matériaux composés ternaires, Application au matériau  $GaxIn_{1-x}Sb$ , Mmoire de majister, Université de Tlemcen, 2011

# CHAPITRE –III

## La méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

III.1- Introduction .....	47
III.2- La méthode des ondes planes .....	48
III.3- La méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	49
III.3.1- Introduction .....	51
III.3.2- Principe de la méthode plane augmentées linéarisées (LAPW) .....	51
III.3.2.1- Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) .....	52
III.3.2.2- Développement en orbitales locales .....	52
III.3.3- La méthode LAPW+LO .....	52
III.3.4- La méthode APW+LO .....	53
III.3.5- Le principe de la méthode FP-LAPW .....	54
III.3.6- Construction des fonctions radiales .....	55
III.3.7- Les fonctions radiales non relativistes .....	55
III.3.8- Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$ .....	56
III.3.9- Détermination des potentiels .....	57
III.4- Le code WIEN2k .....	57
III.4.1- L'initialisation .....	58
III.4.2- Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant) .....	58
III.4.3- Détermination des propriétés .....	58
References .....	60

### III.1- Introduction

Le calcul des propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux peut être effectué avec une variété de méthodes, du classique aux approches de la mécanique quantique ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste.

Ces techniques sont basées sur des méthodes de calcul qui appartiennent à trois catégories:

- Les méthodes empiriques utilisant les données expérimentales pour trouver les valeurs des paramètres, et qui peuvent être appliquées à des processus de formation des matériaux (écoulements, pulvérisation, cristallisation).
- Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats

expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.

- Les méthodes **ab-initio** (de premier principe), utilisent seulement les constantes atomiques

comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Les calculs du premier principe demandent beaucoup du temps de machine, mais leurs avantages c'est qu'ils ne nécessitent aucunes données expérimentales dans les calculs. Les aspects suivants caractérisent les méthodes du premier principe:

- Le traitement des effets d'échange et de corrélation: la méthode de **Hartree-Fock** est basée sur une description de la fonction d'onde avec un déterminant de **Slater**, et traite l'échange exactement mais ne tient pas les effets de corrélation. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche alternative dans laquelle les effets d'échange et de

corrélation sont traités par un schéma combiné mais approximatif.

- Essentiellement toutes les méthodes utilisent un schéma de combinaison linéaires d'orbitales atomiques mais avec une base différente. Quelques unes utilisent des **orbitales Gaussiennes** ou des orbitales de **Slater** (GTOs ou STO) , d'autres utilisent des ondes planes.

La forme explicite des fonctions d'onde dépend des bases choisies, elles peuvent être des pseudo-fonctions ou des fonctions d'onde tout électrons.

- La forme du potentiel: les schémas qui n'utilisent aucune approximation dans la forme du potentiel sont appelés les schémas à potentiel total;
- les effets relativistes: si le solide contient des éléments lourds, les effets relativistes ne peuvent être négligés. Des schémas scalaires sont souvent utilisés pour décrire l'expansion des différentes orbitales mais omet le couplement spin-orbite qui peut être inclus.

Pour les

éléments très lourds, il est nécessaire de résoudre les équations de Dirac, qui contiennent tout ces termes. Ces méthodes nous permettent de faire un calcul de structure de bandes d'énergie, d'où la détermination des propriétés électroniques d'un matériau donné, dont la largeur du gap et la position du niveau de fermi.

L'amélioration la plus importante qui a été faite dans les approches du premier principe, a été le récent développement de la méthode linéaire de potentiel total à base des ondes planes augmentées "**FP-LAPW**". Cette méthode qui est utilisée dans notre étude, est l'une des plus exactes

en ce qui concerne le calcul de la structure électronique des solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Afin de décrire la méthode des ondes planes augmentées totalement linéaire **FP-LAPW**, nous allons remonter à ses origines en décrivant la méthode **LAPW** après avoir revu celle d'**APW**. Des méthodes basées sur la théorie de la densité fonctionnelle (**DFT**) on peut citer:

#### III.2- La méthode des ondes planes

En supposant que les fonctionnelles d'échange et de corrélation sont connues, il est possible de construire un hamiltonien approché du système à étudier. Celui-ci est la somme des hamiltoniens mono électroniques satisfaisant l'équation aux valeurs propres:

$$H\varphi_m = \varepsilon\varphi_m \quad \text{III.1}$$

Deux difficultés majeures doivent être surmontées: les fonctions d'onde  $\varphi_m$  les deux problèmes doivent être calculés pour un grand nombre d'électrons et pour une base infinie. Les deux problèmes peuvent être surmontés en développant les calculs sur des systèmes périodiques comme dans le cas des cristaux parfaits. On peut alors exprimer la fonction d'onde du système grâce au théorème de **Bloch** qui stipule que dans tout matériau périodique, toute fonction propre de **l'hamiltonien** peut s'écrire sous forme du produit d'une fonction ayant la périodicité du réseau et d'une onde plane [1]:

$$\phi_{nB,k} = e^{ikr} \varphi_{nB,k(r)} \quad \text{III.2}$$

Où  $\phi$  est la fonction d'onde du système périodique,  $k$  un vecteur de l'espace réciproque du cristal et  $\varphi$  une fonction périodique, de même périodicité que le système étudié, associé à une bande  $n_B$

L'emploi de ce théorème implique que le calcul se fait dans une cellule étant, elle-même une partie du réseau dans l'espace réel. Le réseau réciproque associé est également périodique et sa cellule élémentaire est appelée première zone de **Brillouin** (PZB). Et chaque reproduction de la (PZB) est une zone de **Brillouin**.

Pour déterminer  $\varphi$  qui est une fonction périodique, l'idée la plus simple est de décomposer en ondes planes à l'aide de la série de **Fourier**:

$$\phi_{nB,k} = \sum C_{nB,k}(\vec{g}) e^{ikr} \quad \text{III.3}$$

$$\text{Avec } n_B = 1, \dots, N_e$$

Où  $g$  représente un vecteur du réseau réciproque et  $k$  un vecteur de la zone de Brillouin.

D'où l'expression de la fonction d'onde totale:

$$\phi_{nB,k} = \sum C_{nB,k}(g) e^{i(g+k)r} \quad \text{III.4}$$

En théorie, avec une telle décomposition les équations de **Kohn** et **Sham** peuvent être résolues. En pratique les choses ne sont pas aussi simples. Deux considérations font obstacle.

D'une part, il existe une infinité de vecteurs  $k$  appartenant à la (PZB): d'autre part les vecteurs  $g$  sont aussi en nombre infini

Pour résoudre le premier problème, on discrétise la PZB et on suppose une évolution continue des bandes entre deux points- $k$ . c'est ce qu'on désigne par le terme échantillonnage des points- $k$ . de nombreuses procédures existent pour générer les pavages des points- $k$ .

On peut citer les procédures de Chadi et Cohen [2] et Monkhorst et Pack [3]. C'est cette dernière

que nous avons utilisée dans cette thèse.

Pour résoudre le deuxième problème, la base spécifiée par l'équation (II.4) peut être tronquée, en ne s'intéressant qu'aux fonctions d'onde planes d'énergie cinétique  $E_k = \frac{1}{2}(\hbar + g)^2$  inférieure, en particulier, à une énergie de coupure  $E_{\text{cut}} = \frac{1}{2}G_{\text{cut}}^2$ .

Cela revient à sélectionner une sphère de rayon  $R$  dans le réseau réciproque, l'énergie de coupure dépend du système étudié.

On peut citer d'autres avantages des ondes planes:

- Il n'y a pas de problème de superposition de base, puisque les ondes planes décrivent de façon uniforme l'espace;
- Elles permettent l'usage massif des **transformées de Fourier** rapides (Fast Fourier Transformation), ce qui leur confère une grande efficacité d'utilisation, puisque ce type d'opération est implanté sur la plupart des machines avec un haut degré d'optimisation:
- La convergence des calculs sur les propriétés physiques obtenues peut être contrôlée, tout simplement, en augmentant le nombre d'onde plane;
- Puisque l'onde plane ne dépend pas de la position atomique, les forces  $F_i$  agissant sur les atomes peuvent être facilement calculées par le théorème de **Hellmann-Feynman**[4],

$$F_i = - \langle \phi | \frac{\partial H}{\partial R_i} | \phi \rangle .$$

Mais l'utilisation des fonctions d'onde plane mène à quelques désavantages:

- Leur nombre augmente très rapidement pour des systèmes localisés;
- Aucune différence n'est faite entre les zones où la densité électronique est importante et les zones quasiment vides, d'où un coût important (en temps) dans les calculs;
- Les conditions aux limites périodiques imposent, pour l'étude des molécules isolées et

chargées, de prendre toujours la cellule de simulation de taille suffisante afin que le système étudié ne soit pas trop perturbé par des répliques périodiques.

### III.3- La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Les ondes planes ne sont pas localisées comme le sont les électrons dans un solide en particulier s'ils sont proches des noyaux. Il est alors plus intéressant de développer les fonctions  $\phi_{nB,k}(r)$  de l'équation (III.3) non pas sur une base d'onde planes mais sur une base combinant orbitales atomiques localisées et ondes planes. C'est la méthode dite des ondes planes augmentées (APW).

En 1937, Slater expose la méthode (APW) (Augmented Plane Wave) dans son article [5]. Selon cette approximation, au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques MT de rayon  $\tilde{R}_\alpha$ . [ $U(\vec{r}) = U(|r|)$ ], et assumé constant à l'extérieur [ $U(r) = U_0$ ]. En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes [6] selon la région considérée:

- Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT
- Ondes planes dans la région interstitielle (Figure III-1).

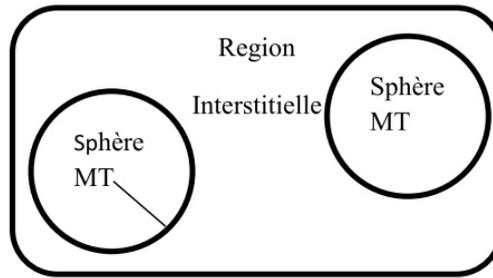


Fig III.1 : Potentiel « Muffin-Tin »(MT)

Alors la fonction radiale, solution de l'équation radiale de Schrödinger à l'intérieur de la sphère de rayon  $R_\alpha$  et des ondes planes dans la région interstitielle ( $r$ ) est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III.5}$$

Où,  $R_\alpha$  représente le rayon de la sphère MT ;

$\Omega$  Le volume de la cellule de base du réseau ;

$C_G$  et  $A_{lm}$  représentent les coefficients du développement en Harmoniques sphériques  $Y_{ml}$  ;

$U_l$  représente la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{III.6}$$

Où :  $V(r)$  représente le potentiel muffin-tin

$E_l$  représente l'énergie de linéarisation

Les fonctions radiales définies par (II.6) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r \cdot U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r \cdot U_2}{dr^2} \quad \text{III.7}$$

Où:  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$  .

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (I.6) et en l'intégrant par parties. **Slater** justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi_1(r)$  à la surface de la sphère muffin-tin, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles.

### Chapitre III : Méthode de calcul FP-LAPW

Ainsi, après quelques calculs algébriques, ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_{Gjl} (|K + g| R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad \text{III.8}$$

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

Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW.

Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions (APWs) sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ .

En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.6). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_\alpha(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère muffin-tin, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par **Koelling [7]** et par **Andersen [8]**. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $U(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode (LAPW).

#### III.3.1- Introduction

Comme la plupart des méthodes de calcul des structures de bandes, la méthode (LAPW) est une procédure destinée à résoudre les équations de **Kohn-Sham**, pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons d'un cristal donné. Ceci est effectué en introduisant des bases qui sont spécialement adaptées au problème. Cette adaptation est réalisé, en divisant la cellule unité (Figure II.2) en:

- Sphères atomiques non chevauchées centrés (I) autour des sites atomiques.
- Une région interstitielle (II), comme dans la méthode (APW).

Pour la détermination des fonctions de base, l'approximation Muffin-Tin est aussi utilisé; son potentiel est suppose avoir une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères (I), mais constant à l'extérieur (II).

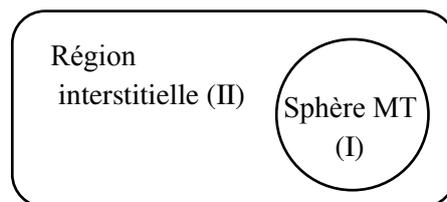


Figure III.2: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphère atomique (I) et région interstitielle (II)

### III.3.2- Principe de la méthode plane augmentées linéarisées (LAPW)

Plusieurs modifications ont été proposées, dans les quelles les fonctions radiales multiples sont choisies pour avoir la même dérivée logarithmique. Ces derniers sont adaptés aux ondes planes avec la condition que la valeur de la fonction d'onde et sa dérivée doivent être continues. Cette approche, qui a de fortes similarités à la méthode (LAPW), permet la détermination de toutes les bandes d'énergie avec une diagonalisation unique.

**Koelling [7]**, a proposé une alternative dans laquelle deux fonctions radiales sont utilisées et ont une valeur nulle sur la limite de la sphère. Ces fonctions, qui sont obtenues à l'aide de la résolution de l'équation radiale sujette à ces conditions aux limites, sont adaptées aux ondes planes pour obtenir la continuité des fonctions de base et leurs premières dérivées.

**Anderson** en 1975 [8] a étendu le travail fait par **Koelling** et **Arbman** [9], en proposant une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues par adaptation de la fonction radiale, et sa dérivée avec la fixation du paramètre  $E_l$ . Les choix résous les problèmes rencontrés dans la méthode (APW) en fournissant ainsi une méthode de structures de bandes flexible et exacte. C'est ce qu'on appelle la méthode (LAPW).

Ainsi, la méthode (LAPW) a été désignée à conduire la contribution de l'électron de valence à l'énergie totale. Ces énergies de valence contiennent les contributions valence-valence, cœur-valence et les contributions cœur-cœur.

La puissance et l'exactitude de cette méthode a été largement démontré à travers des séries de calculs de surface adsorbés, et des structures électroniques faites par plusieurs auteurs (**Hamman [10]**, **Blaha [11]**, **Mattheiss [12]** et **Winner [13]**). Et qui ont pu provoquer que c'est la méthode la plus adaptée pour les calculs des structures électroniques.

#### III.3.2.1- Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

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

Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales.

Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les unes des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même  $l$ .

#### III.3.2.2- Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$ . Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [14,15] et les métaux de transition

[16,17] . C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

### III.3.3- La méthode LAPW+LO

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. **Singh [18]** a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode (LAPW+LO):

$$\Phi_{lm} = [A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l})] Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha \quad \text{III.9}$$

Où, les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

### III.3.4- La méthode APW+lo

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par **Sjösted et al [19]** nommée la méthode (APW+lo). Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode (APW). Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode (APW) et ceux de la méthode (LAPW+LO).

L'ensemble des fonctions de base d'APW+lo contient deux types de fonctions d'ondes.

Les premières sont des ondes planes augmentées (APW), avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III.10}$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode (LAPW+LO), définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III.11}$$

Dans un calcul, une base mixte (LAPW) et (APW+lo) peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ .

En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base (APW+lo) et le reste avec une base (LAPW) [20] .

### III.3.5- Le principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves: FP-LAPW) [21], les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_l(r)$  et leur dérivées  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW et la fonction  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad \text{III.12}$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III.13}$$

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

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad \text{III.14}$$

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode (APW) qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions (LAPWs) forment une bonne base qui permet, avec un seul  $\dot{U}_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode (APW). En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $U_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP-APW.

**Takeda** et **Kubler** [22] ont proposé une généralisation de la méthode (LAPW) dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-APW standard pour  $N=2$  et  $E_{i1}$  proche de  $E_{i2}$ , tandis que pour  $N > 2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. **Singh** [23] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

**III.3.6- Construction des fonctions radiales**

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

- les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $U_l(r)$ .
- Les coefficients  $a_{lm}$  et  $b_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire  $l_{max}$  et pour la représentation du cutoff  $G_{max}$  des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon  $R_\alpha$ .

Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que  $R_\alpha G_{max} = l_{max}$ , ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour  $R_\alpha G_{max}$  compris entre 7 et 9.

**III.3.7- Les fonctions radiales non relativistes**

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales  $U_l(r)$  sont des solutions de l'équation de **Schrödinger** avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation  $E_l$ .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \tag{III.15}$$

Où  $V(r)$  est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour  $l= 0...l_{max}$  la condition aux limites.

$$r U_l(0) = 0 \tag{III.16}$$

Ayant été appliquée. La dérivée par rapport à l'énergie est:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \tag{II.17}$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} \frac{1}{r^2} U_l^2(r) dr = 1 \tag{II.18}$$

$U_l$  est une solution homogène de l'équation inhomogène de la forme

$$H_l \dot{U}_l - E_l \dot{U}_l = U_l \tag{II.19}$$

En utilisant la condition de normalisation, il apparait immédiatement que la fonction  $U_l$  et sa dérivée sont orthogonales:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \tag{II.20}$$

## Chapitre III : Méthode de calcul FP-LAPW

La fonction  $U_l$  est normalisée ,

$$N_l \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l(r) dr \quad \text{II.21}$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante:

$$R_\alpha^2 [U'_l(R_\alpha)\dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}'_l(R_\alpha)] = 0 \quad \text{II.22}$$

Avec

$$U'_l(E, r) \equiv \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \quad \text{et} \quad U_l(E, r) \equiv \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E} \quad \text{II.23}$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$ . Avec cette normalisation on peut développer  $U_l$  sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad \text{II.24}$$

Avec ce choix, la norme de  $\dot{U}_l$ , soit  $(\|\dot{U}_l\|)$ , indique l'ordre de grandeur de l'énergie  $U_l$ . En particulier, les erreurs sur l'énergie de :

$$(\|\dot{U}_l\|) |E_l - E| \leq 1 \quad \text{II.25}$$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles:

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie  $E_l$  appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthodes quadratique).
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivée de  $U_l(r)$

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées par la suite. la dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par **Goedecker [24]**.

### III.3.8- Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$

Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle .

$$\Phi(\mathbf{k}_n) = \Omega^{-1/2} e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}} \quad \text{III.26}$$

Avec  $\mathbf{k}_n \equiv \mathbf{k} + \mathbf{k}_n$  et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères Muffin-Tin.

$$\Phi(\mathbf{k}_n) = \sum [ A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} U_l(E_l) ] Y_{lm}(r) \quad \text{III.27}$$

## Chapitre III : Méthode de calcul FP-LAPW

Dans cette équation,  $\Omega$  est le volume de la cellule,  $k$  le vecteur d'onde,  $K_n$  un vecteur du réseau réciproque. A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie  $E_l$  suivant la valeur du moment angulaire. La condition aux limites à la surface de la sphère Muffin-Tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh .

$$\Phi(k_n, R) = 4\pi \Omega^{1/2} \sum_l i^l j_l(k_n, R) Y_{lm}^* Y_{lm}(R) \quad \text{III.28}$$

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW permet d'éliminer le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW. Et on obtient:

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad \text{III.29}$$

$$a_l(k_n) = \dot{U}_l j'_l(n) - \dot{U}'_l j_l(n) \quad \text{III.30}$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad \text{III.31}$$

$$b_l(k_n) = U'_l j_l(n) - U_l j'_l(n) \quad \text{III.32}$$

### III.3.9- Détermination des potentiels

Le potentiel utilisé dans les équations de **Khon Sham** comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme Coulombien  $V_C(r)$  .

Le terme Coulombien est la somme du potentiel de **Hartree**  $V_H(r)$  et du potentiel nucléaire.

$V_C(r)$  Est déterminé par l'équation de **Poisson** à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) .

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad \text{III.33}$$

La méthode de résolution dite de la «pseudo-charge» due à **Hamann [10]** et **Weinert [25]** , est basée sur deux observations:

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
- Le potentiel Coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

### III.4- Le code WIEN2k

La méthode **FP-LAPW** a été implémentée dans le code **WIEN2k**, un ensemble de programmes élaborés par **Blaha, Schwarz** et leurs collaborateurs [26]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [27], les minéraux [28], les surfaces des métaux de transition [29], les oxydes non ferromagnétiques [30], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [31].

Il existe plusieurs versions du code **WIEN2k** dont le **WIEN97 [32]**, qui a été par la suite amélioré pour donner le **WIEN2k [33]**. L'organigramme de celui ci est représenté schématiquement dans la figure (II-3). Les différents programmes indépendants que comprend le code **WIEN2k**

sont liés par le **C-SHELL SCRIPT**. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes:

#### III.4.1- L'initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

**NN** : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

**LSTART** : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de **SYMMETRY** : déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

**KGEN** : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin. :

**DSART** : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans **LSTART**.

#### III.4.2- Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

**LAPW0** : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité. :

**LAPW1** : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : il calcule les états et les densités de cœur.

**MIXER** : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

#### II.4.3- Détermination des propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques etc.) sont alors déterminées. L'utilisation des différents programmes de wien2k sont illustrés dans le diagramme de la figure III-3 .

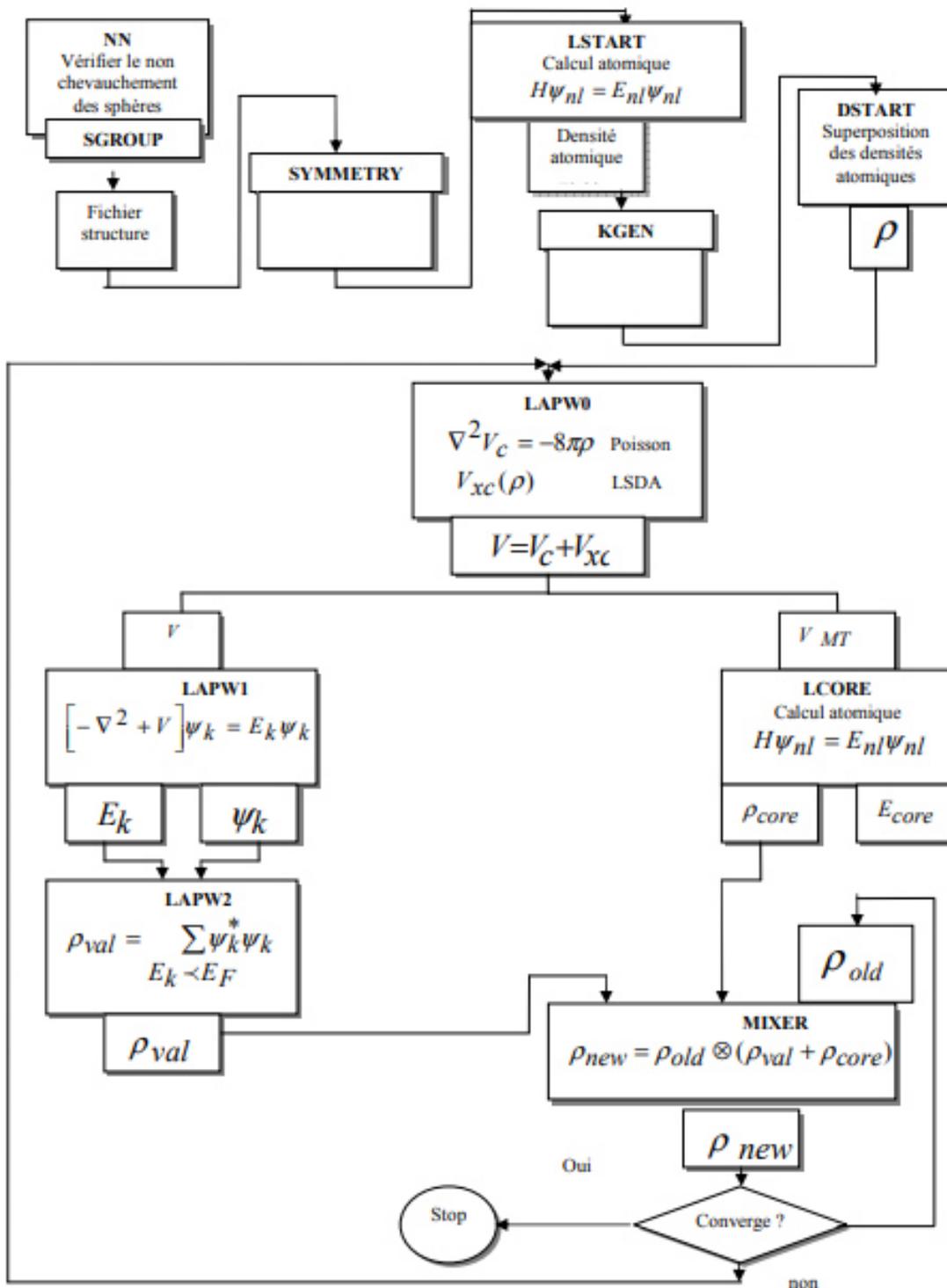


Fig III-3 L'organigramme de la méthode FP-LAPW( code Wien2k)

#### References:

- [1] N.W.Ashcroft and N.D.Mermin, Solid State Physics, Holt Saunders, Philadelphia 103,1976
- [2] D.J.Chadi and L.Cohen, Phys. Rev.B 8, 5747, 1993.
- [3] H.J.Monkhorst and J.D.Pack, Phys. Rev. B 18, 5897, 1978.
- [4] R.P. Feynmann, Phys. Rev 56, 340, 1939
- [5]. J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [6] T.L.Louks, the augmented Plane Wave Method, Benjamin, New York, 1967.
- [7].D.D.Koelling, Phys. Rev. 88, 1049, 1969
- [8] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [9] D.D.Koelling, and G.O.Abrman, J.Phys.F 5, 2041, 1975.
- [10] D.R.Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662, 1979.
- [11] P.Blaha, K.Schwarz, P.Sorantain and S.B.Trickey, Comp. Phys. Commun. 59, 399, 1990.
- [12] L.F.Mattheiss and D.F.Hamann, Phys. Rev. B 33, 823, 1986.
- [13] E.Wimmer, H. Krakauer M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev. B 24, 864, 1981.
- [14] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [15] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [16] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [17] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [18] D. J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [19] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [20] G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64,195134 (2001).
- [21] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [22] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979)
- [23] D. Singh, Planes waves, pseudopotentiels and the LAPW methode (1994).
- [24] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881 (1993)
- [25] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433, (1981).
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University.
- [27] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, Phys. Rev. B, 42, 2051 (1990).
- [28] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, Am. Mineralogist, 81, 545 (1996).
- [29] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett., 74, 1387 (1995).
- [30] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R.Schlögl, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett., 81, 1038 (1998).
- [31] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. Lett., 75, 3545 (1995).
- [32] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek, J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna,(1997).
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001).

# CHAPITRE –IV

## Résultats et discussion

<b>IV-1. Introduction</b> .....	62
<b>IV-2. Propriétés structurales</b> .....	62
IV-2. 1. description des structures .....	62
IV-2.2. Détail de calcul .....	63
<b>IV-3 Propriétés structurales</b> .....	64
<b>IV -4 Propriétés électroniques</b> .....	65
IV -4.1 Structure de bandes d'énergie .....	66
IV -4.1.1 Structure de bande du binaire InSb .....	66
IV -4.1.2 Structure de bandes des ternaire $\text{In}_{1-x}\text{W}_x\text{Sb}(x=0.125,0.25)$ .....	67
IV -4.2 Densités d'états électroniques (DOS) .....	68
IV -4.2.1 Binaire InSb .....	68
IV -4.2.2 Ternaires $\text{In}_{1-x}\text{W}_x\text{Sb}$ .....	69
<b>IV-5 Propriétés magnétiques</b> .....	72
<b>REFERENCES</b> .....	73
<b>Conclusion générale</b> .....	74

## IV-1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de calcul des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé InSb pure et dilué par le tungstène  $\text{In}_{1-x}\text{W}_x\text{Sb}$  ( $x=0.125, 0.25$ ) pour différentes concentrations  $x$ .

Les calculs que nous avons effectués sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1], en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [2] inclus dans le code WIEN2K [3], en utilisant l'approximation GGA [4] pour les propriétés structurales, et la GGA PBE avec le potentiel d'échange modifié de Becke-Johnson [5] (the modified Becke-Johnson (mBJ) exchange potential) pour les propriétés électroniques et magnétiques dans le but d'une meilleure précision .

Ce chapitre est structuré comme suit : nous commençons, tout d'abord, par le calcul des propriétés structurale et électronique de la matrice semi-conductrice hôte (InSb), dans la phase zinc blende. Puis, nous passons au calcul des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés dilués  $\text{In}_{1-x}\text{W}_x\text{Sb}$  ( $x=0.25, 0.5$ ) , pour étudier l'effet des dopants sur les différentes propriétés calculées.

## IV-2. Propriétés structurales

### IV-2. 1. description des structures

Le semi-conducteur III-V InSb étudiés dans ce chapitre cristallise dans la structure zinc blende avec le groupe d'espace F43m. La cellule primitive comporte deux atomes, un cation et un anion, et chacun des atomes a quatre paires de liaison atomique, formant ainsi un tétraèdre. La structure zinc blende peut être vue comme une superposition de deux sous réseaux cubiques à faces centrées (cfc), décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart suivant la diagonale principale. La maille conventionnelle de la structure zinc blende est représentée dans la figure IV.1.

Nous allons étudier le semi conducteur d'antimoine d'indium dopé au tungstène  $\text{In}_{1-x}\text{W}_x\text{Sb}$  ( $x=0.125, 0.25$ ) en se basant sur la structure zinc blende.

Dans cette maille l'atome d'indium In est situé a la position (0,0,0) et l'atome d'antimoine Sb a (0,25 , 025 ,025) avec le groupe d'espace F43m . On construit la super maille  $\text{In}_3\text{WSb}_4$  de 16 atomes par substitution d'un cation indium ( $\text{In}^{+3}$ ) par le tungstène (W) a la position (0 , 0, 0) avec la concentration  $x = 0,125$  et  $x = 0,25$  voir Fig IV.2 (a) et (b).

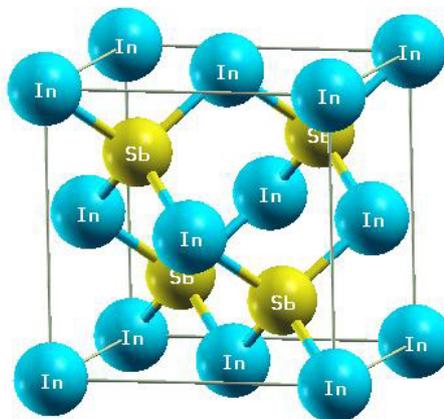


Fig IV.1 : structure cristalline zinc blende InSb .

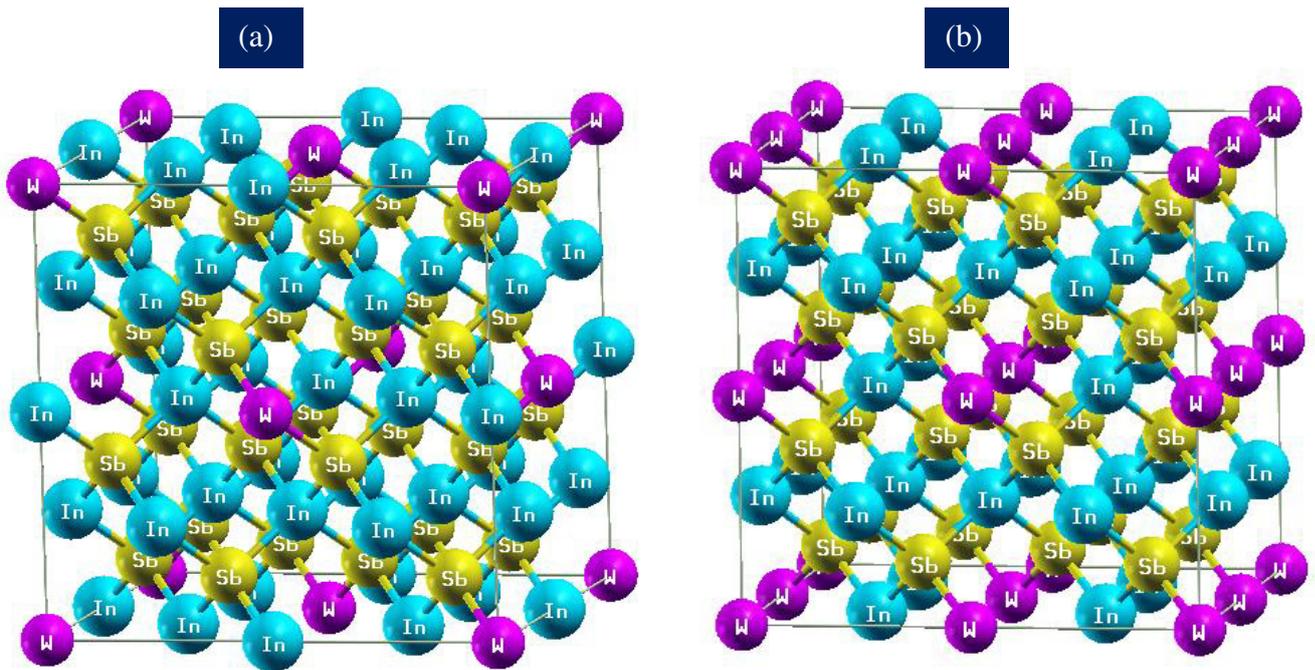


Fig IV.2 (a) : structure cristalline zinc blende (a)  $In_{0,875}W_{0,125}Sb$  et (b)  $In_{0,75}W_{0,25}Sb$

Au cours de ce chapitre nous allons analyser les résultats obtenus en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, appliquée au semi-conducteur InSb et  $In_{1-x}W_xSb$  ( $x=0.125, 0.25$ ) Les calculs entrepris nous ont permis d'évaluer leurs différentes propriétés structurales et électroniques et de les comparer aux résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

#### IV-2.2. Détail de calcul

Dans ce travail, les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2K . Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé GGA paramétrée par perdew Berke et Erenzehen(GGA\_PBE) pour prédire les propriétés structurales et les propriétés électroniques. Une nouvelle approximation notée mBJ (modified Becke-Johnson), développée par Tran et Blaha , a été utilisée pour améliorer les valeurs de gap. Il semble important de noter que, la fonctionnelle mBJ est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux fonctionnelles les plus souvent utilisés tel que la LDA et GGA dans la méthode FP-LAPW.

Dans cette prédiction, nous avons choisi les rayons **Muffin-Tin ( $R_{MT}$ ) = 2.50 u.a** pour chacun des atomes In , Sb et W ; La valeur du paramètre  **$R_{MT}.Kmax = 8$**  .

où  $R_{MT}$  est le plus petit rayon muffin-tin ;

$Kmax$  le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin et  **$Gmax=12$**  où  $Gmax$  est définie comme la grandeur du vecteur le plus grand dans l'expansion de

L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec **1000 k-points** basés sur un maillage de  **$10 \times 10 \times 10$** . Le processus d'auto-consiste s'arrête quand l'**énergie de convergence soit égale à  $10^{-4}$  Ry** , ainsi que la limite de la **convergence de charge est fixée à  $10^{-3}$  e**.

### IV-3 Propriétés structurales

La première étape importante dans un calcul ab-initio consiste à déterminer les propriétés structurales à l'équilibre du matériau à étudier tels que le paramètre du réseau  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B_0'$ . La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, magnétiques, optiques, ...).

Pour déterminer les propriétés structurales à l'état d'équilibre du binaire InSb et du deux ternaires  $In_{1-x}W_xSb$  ( $x = 0.125$ ,  $x = 0,25$ ). On commence donc par le calcul de l'énergie totale, d'une façon auto-cohérente, pour plusieurs valeurs du paramètre de maille  $a$  au voisinage de la valeur expérimentale  $a_{exp} = 6.479$  [6] de la maille primitive. Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [7] donnée par:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B_0' (B_0' - 1)} \left[ B_0' \left[ 1 - \frac{V_0}{V} \right] + \left[ \frac{V_0}{V} \right]^{B_0'} - 1 \right] \quad \text{IV-1}$$

$$B = - V \left[ \frac{\partial P}{\partial V} \right]_T \quad \text{IV-2}$$

Ou 
$$B = - \left[ \frac{\partial E}{\partial V} \right]_S \quad \text{IV-3}$$

$$B = - V \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right] \quad \text{IV-4}$$

Dans les figure IV.3 et IV.4 Ci-dessous, on a représenté l'ajustement des points  $E(V)$  à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan pour Les composés InSb et  $In_{1-x}W_xSb$  ( $x = 0.125, 0.250$ ).

Nos calculs des paramètres structurales à l'équilibre: paramètre de maille  $a$ , le volume d'équilibre correspondant  $V_0$ , la dérivée du module de compression  $B_0'$  obtenus sont donnés dans le tableau IV.1, en comparaison avec autres valeurs théoriques [8] et des données expérimentales et théoriques disponibles [9].

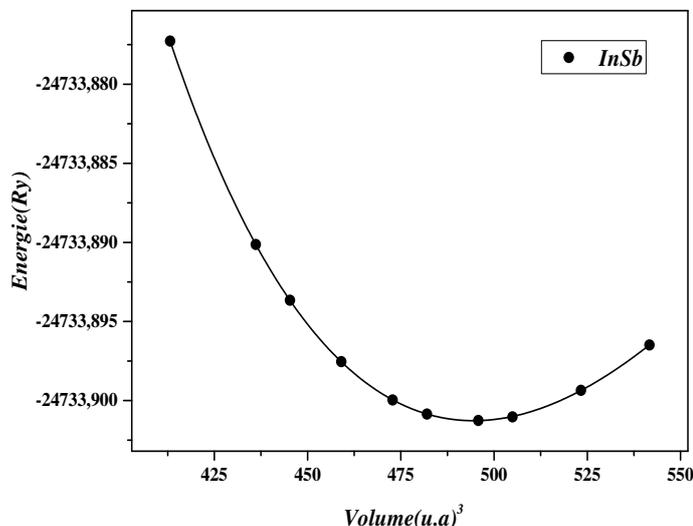


Figure- IV.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau du binaire InSb.

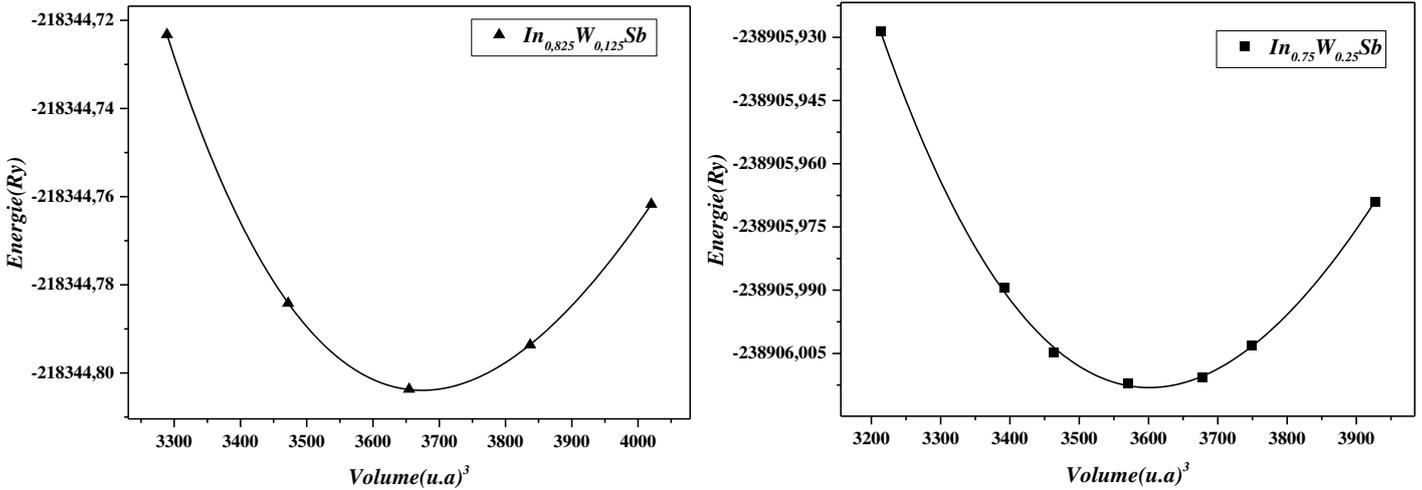


Figure- IV.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau des composés  $In_{1-x}W_xSb$  ( $x = 0.125, 0.250$ ).

		$a_0$ (Å)	$B_0$ (GPa)	$B_0'$	approximation
InSb	Valeurs calculées	<b>6.64</b>	37,23	4,58	GGA_PBE
	Valeurs expérimentales	6,48[9]	48,30[9]	-	
$In_{0.875}W_{0.125}Sb$	Valeurs calculées	12,96	45,97	5,41	GGA_PBE
$In_{0.75}W_{0.25}Sb$	Valeurs calculées	12,86	50,07	3,45	GGA_PBE

Tableau IV.1 : Paramètre de réseau  $a_0$  (Å), module de compressibilité  $B_0$  (GPa) et sa dérivée  $B_0'$  Des matériaux  $InSb$ ,  $In_{1-x}W_xSb$  ( $x = 0.125, 0.250$ )

Le tableau IV.1 résume les paramètres structuraux, de son module de compressibilité et de sa première dérivée, calculée pour les semi-conducteurs InSb et ternaires  $In_{1-x}W_xSb$  ( $x=0.125, 0.25$ ). On retrouve le comportement habituel de la surestimation du paramètre du réseau et de la sous-estimation du paramètre de compressibilité.

Globalement, nous pouvons dire que nos résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature.

Les propriétés structurales étant déterminées, on peut donc entamer le calcul des autres propriétés physiques.

#### IV -4 Propriétés électroniques

Une fois le calcul auto-cohérent à l'équilibre est fini, il est possible d'accéder aux propriétés physiques du matériau étudié.

L'analyse des structures électroniques d'un composé permet de préciser son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur ainsi que la nature précise des liaisons entre les atomes constituant le solide. Pour caractériser la structure électronique d'un solide, nous déterminons la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes.

### IV -4.1 Structure de bandes d'énergie

A travers l'équation de dispersion  $E = f(k)$  on peut comprendre le comportement d'un matériau. A cet effet, nous avons injecté les paramètres structuraux trouvés auparavant. Chaque atome présente donc des niveaux d'énergie bien définis auxquels on peut associer des fonctions d'onde bien définies. Dans un solide cristallin les atomes sont arrangés selon un réseau périodique où les électrons occupent alors des niveaux d'énergie bien définis. Ces niveaux sont extrêmement proches les uns des autres et sont regroupés en bandes appelées bandes d'énergie permises. Les bandes d'énergie permises sont séparées par des zones appelées bandes interdites où il n'y a pas de niveau d'énergie permis. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour élucider la nature de la structure de bande d'énergie, nous avons calculé la structure de bandes d'énergie du composé binaire InSb et des deux ternaires  $In_{1-x}W_xSb$  ( $x = 0,125, x = 0,25$ ) le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin.

#### IV -4.1.1 Structure de bande du binaire InSb

La Figure IV.5 montre la structure des bandes du InSb selon des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Cette structure des bandes a été calculée en utilisant l'approximation GGA- PBE et l'approche mBJ-GGA.

On note que le InSb, dans la structure zinc blende, possède un **gap direct** car le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point  $\Gamma$ .

La valeur du gap d'énergie que nous avons trouvé est donnée dans le Tableau IV.2 ; elle est très sous estimée en la comparant avec les valeurs expérimentales.

Une des informations importantes fournie par la structure de bandes est la largeur de la bande interdite (gap), valeur de l'énergie séparant le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence. Bien que nos calculs du gap soient effectués à  $T = 0$ , on peut les comparer avec les résultats de l'expérience car, pour les semi conducteurs en général, le gap varie très faiblement avec la température. selon la relation :  $E_g(T) = E_g(T=0) - 5.7.10^{-4} [10]$ .

$E_g$  et  $T$  étant exprimés en eV et en K respectivement.

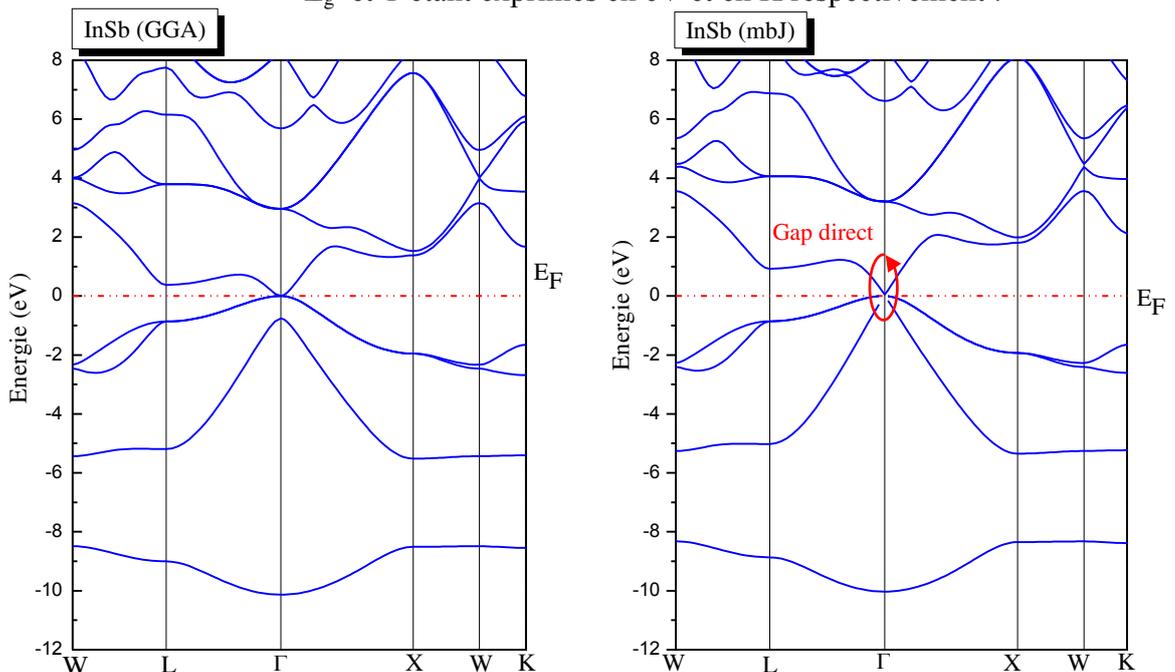


Figure IV.5: Structure de bandes d'énergie du InSb dans la phase zinc blende ; (a) calculée avec l'approximation : GGA – PBE (a) et mBJ (b).

**IV -4.1.2 Structure de bandes des ternaire  $In_{1-x}W_x Sb$  ( $x=0.125, 0.25$ )**

Les bandes d'énergies polarisées en spin, calculées pour les composés  $In_{1-x}W_x Sb$  ( $x=0.125, 0.25$ ) en utilisant les constantes de réseau prédites à l'équilibre, sont illustrées sur les figures IV.6, IV.7 ; Ces figures montrent clairement, pour tous les composés étudiés, l'existence d'un grand échange de splitting entre les états majoritaires de spin (spin up) et les états minoritaires de spin (spin down) à travers le niveau de Fermi. Cela signifie que l'introduction de l'atomes de transition W , dans le semi-conducteur hôte InSb, conduit à un ordre magnétique dans les différents composés. Selon le figure IV.6, **le spin dn** du composé  $In_{0,875}W_{0,125}Sb$  conserve le comportement **semi-conducteur**, tandis que le **spin up** traverse le niveau de Fermi et présentant un caractère **métallique**. D'où le comportement **semi-métallique HM** (HM : HalfMetallic) de ce composé . Quant à la figure IV.7, elle montre que les bandes d'énergie du composé  $In_{0,75}W_{0,25}Sb$  coupent le niveau de Fermi pour le spin majoritaire et pour le spin minoritaire, indiquant le caractère **métallique conducteur** du composé . En outre le calculé de la polarisation P de spin au niveau  $E_F$  de Fermi , exprimée par l'équation III.1 (p24) [11] , montrent que le composé demi métallique  $In_{0,875}W_{0,125}Sb$  a une polarisation de spin magnétique égale à 100%. Mais ce résultats théorique nécessite d'être vérifié expérimentalement. Enfin, les valeurs calculées des gaps énergétiques,  $E_g$ , de spin majoritaire (spin minoritaire) de nos structures simulées InSb et  $In_{1-x}W_x Sb$  ( $x=0.125, 0.25$ ), sont reportées dans le tableau IV.2. ci-dessus , comparée à d'autres valeurs expérimentales et théoriques relevées dans la littérature. Elle est largement sous-estimée comparée avec les deux valeurs expérimentales. Ce désaccord peut être expliqué par la déficience de la DFT concernant les semi-conducteurs et les isolants en matière de la sous-estimation du gap [12]

	$E_g$ (eV)			comportement
	Valeurs calculées	Valeurs théoriques	Valeurs expérimentales	
InSb	0,05	-	0,17(300 K) ; 0,23(0 K)	SC
$In_{0,875}W_{0,15}Sb$	0,88	-	-	HM
$In_{0,75}W_{0,25}Sb$	0 ?	-	-	C

Tableau IV.2 : Gap énergétique  $E_g$  du InSb et  $In_{1-x}W_x Sb$  ( $x=0.125, 0.25$ )

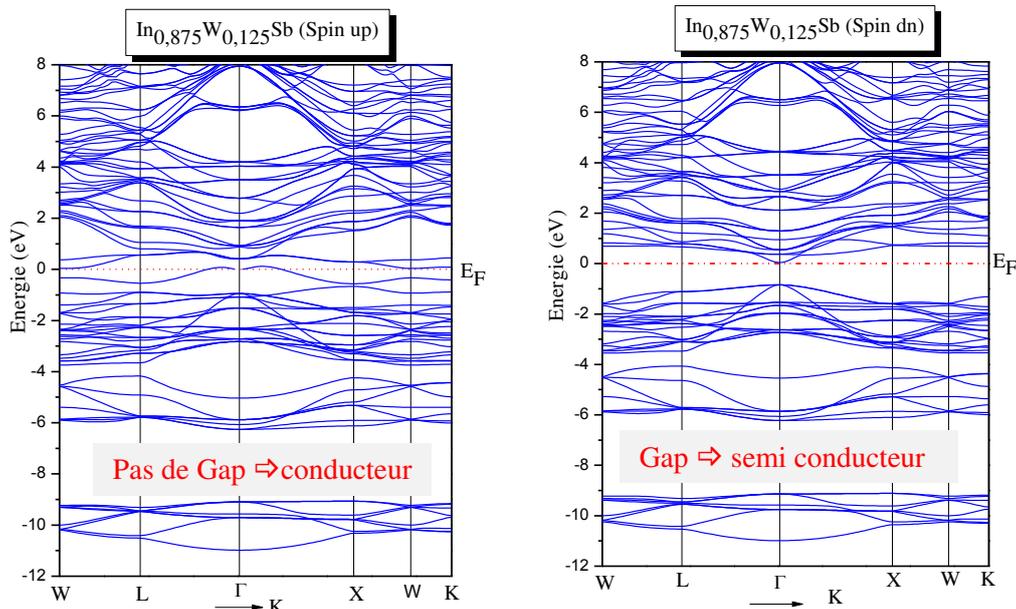


Figure IV.6. : Les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de  $In_{0.875}W_{0.125}Sb$ , en approximation mbJ .

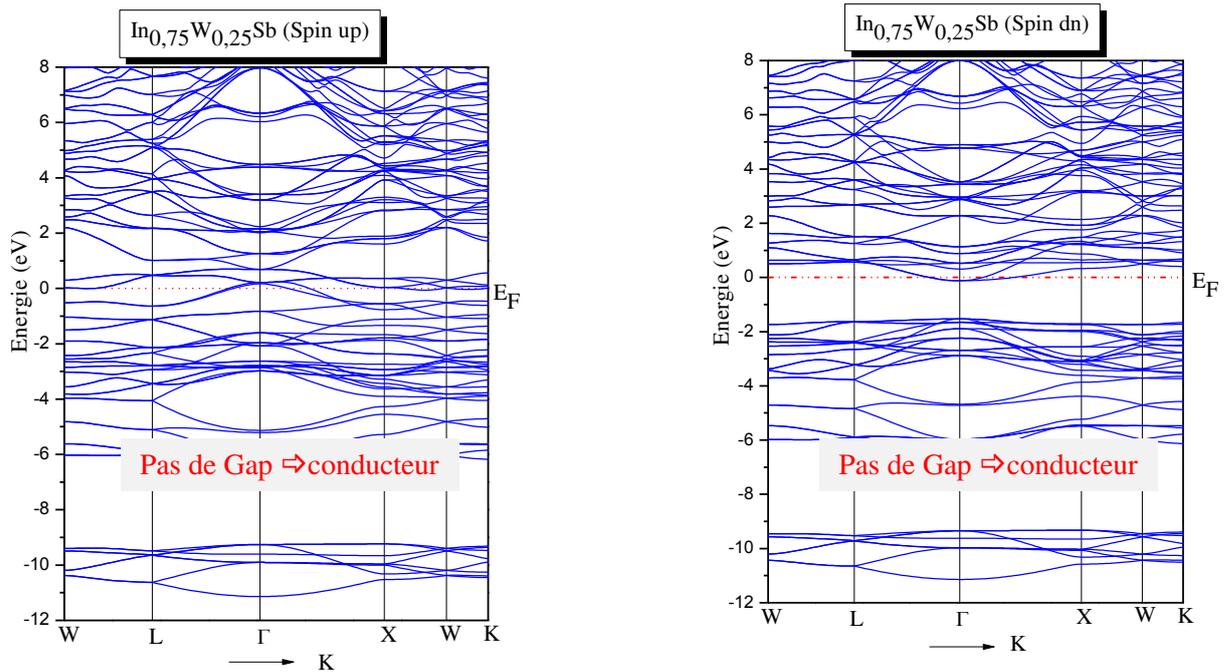


Figure IV.7. : Les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de  $In_{0,75}W_{0,25}Sb$  , en approximation mbJ .

#### IV -4.2 Densités d'états électroniques (DOS)

La densité d'états DOS électronique (DOS : Density Of States), est définie comme étant le nombre d'états par unité d'énergie. Elle décrit la distribution des états électroniques du système en fonction de l'énergie. C'est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle est directement liée à la structure de bandes et nous permet de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique et par conséquent le transfert de charge entre les atomes.

##### IV -4.2.1 Binaire InSb

Les densités d'états (DOS) totales de l'InSb et les densités partielles de spin majoritaire et de spin minoritaire sont représentées par les Figures IV.8 et IV.9 . Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies ( $E_F = 0$ ) .

Selon La figure IV.8 , la densité d'état électronique présente une **symétrie parfaite** entre les états des spins up ( $\uparrow$ ) et spin Down ( $\downarrow$ ) ce qui confirme le caractère **non magnétique** du semi conducteur InSb .

un petit gap est aussi visible au niveau de fermi.

Les densités d'états totale et partielle de l'InSb, calculées par l'approximation mbJ, sont effectués dans l'intervalle d'énergie de  $-6$  à  $7$  eV, en utilisant la valeur optimisée de la constante de réseau et en considérant le niveau de Fermi comme origine des énergies.

Les Figures IV.8 et IV.9 montrent clairement l'existence de trois régions distinctes dont l'une est située au-dessus du niveau de Fermi  $E_F$  et les deux autres dans la bande de valence.

- La région la plus profonde de la bande de valence située dans l'intervalle de  $-5,62$  à  $-3$  eV , est dominée par les états de type s de l'indium (Id) et les états p de l'antimoine (Sb) avec une faible contribution des états de type s de (Sb) et p de (In) .

- La région intermédiaire de la bande de valence, située dans l'intervalle de  $-3$  à  $E_F$ ; est dominée par les états Sb-s et In-p
- La région située au dessus de  $E_F = 0$  eV de bande de valence, est dominée par les états In-s et les états Sb-p

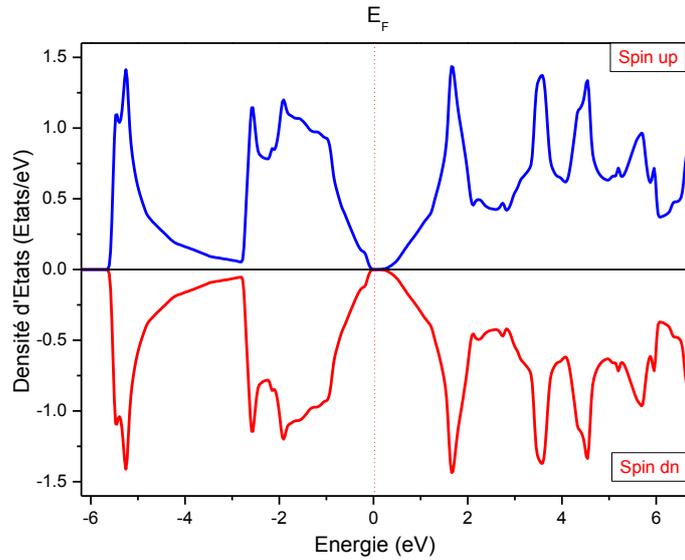


Figure IV.8: Densités d'états totale (TDOS) des spin up et des spin down de l'InSb à l'état pure.

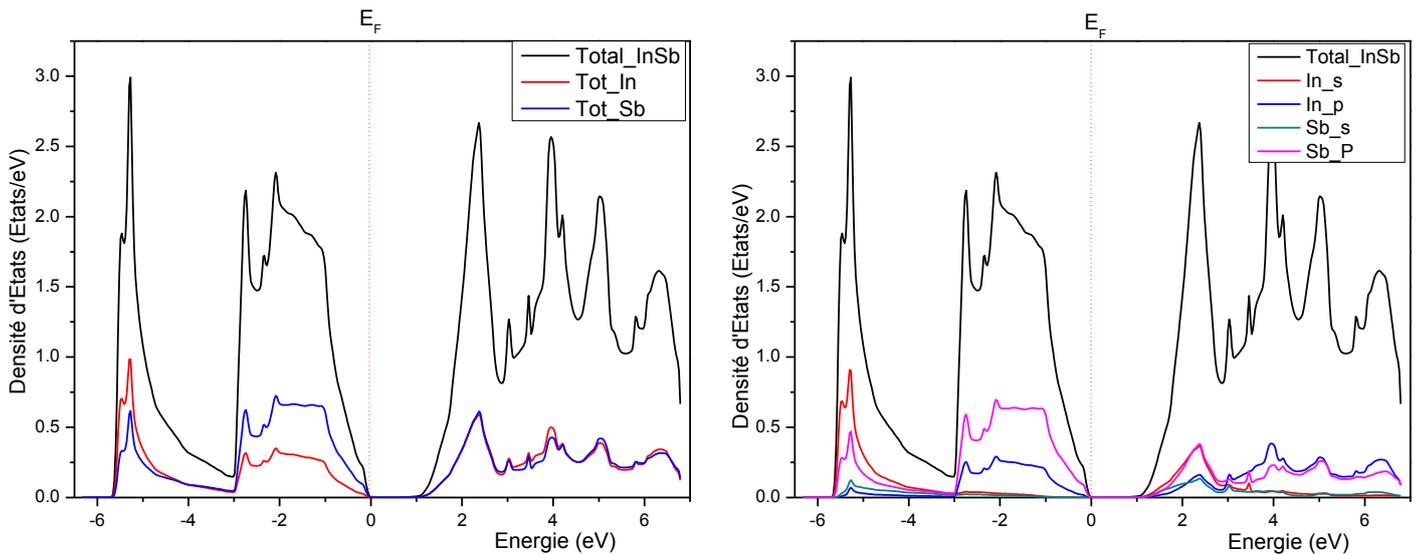


Figure IV.9 : Densités d'états électroniques totale et partielle du InSb pure .

#### IV -4.2.2 Ternaires $In_{1-x}W_xSb$

Pour expliquer l'origine du caractère demi-métallique et métallique de  $In_{0,875}W_{0,125}Sb$  et  $In_{0,75}W_{0,25}Sb$  respectivement, nous avons étudié la contribution des densités d'états (DOS) totales et partielles autour du niveau de Fermi ( $E_F = 0$ ). Les figures Figure IV.10, IV.11 montrent les densités d'états totales et partielles en spin polarisé des composés  $In_{1-x}W_xSb$  ( $x=0.125, 0.25$ ).

Les DOS des états de spins majoritaires (spin up) pour les deux concentrations sont métalliques dû à la grande contribution des états du dopant W. Simultanément, les spins minoritaires (spin dn) du composé  $In_{0,875}W_{0,125}Sb$  ne contribuent plus (densité d'états nulle) au niveau  $E_F$ , tandis que les spins minoritaires (spin dn) du composé  $In_{0,75}W_{0,25}Sb$  ont une densité d'état non nulle à ce niveau.

Les DOS partielles des figures Figure IV.10, IV.11 montrent que le composé  $In_{0,875}W_{0,125}Sb$  présente un comportement **semi-métallique** résultant de la nature métallique des spins up et du

## Chapitre IV : Résultats et discussion

caractère semi-conducteur des spins dn avec une polarisation de spin, au niveau de Fermi, égale à 100%. Tandis que le composés  $\text{In}_{0,875}\text{W}_{0,125}\text{Sb}$  présentent un comportement **métallique**.

Conclusion : le matériau  $\text{In}_{0,875}\text{W}_{0,125}\text{Sb}$  a un caractère **semi-métallique** ferromagnétiques avec une polarisation en spin de 100%. Par, conséquent, ce matériaux est candidats prometteurs pour les applications en spintronique.

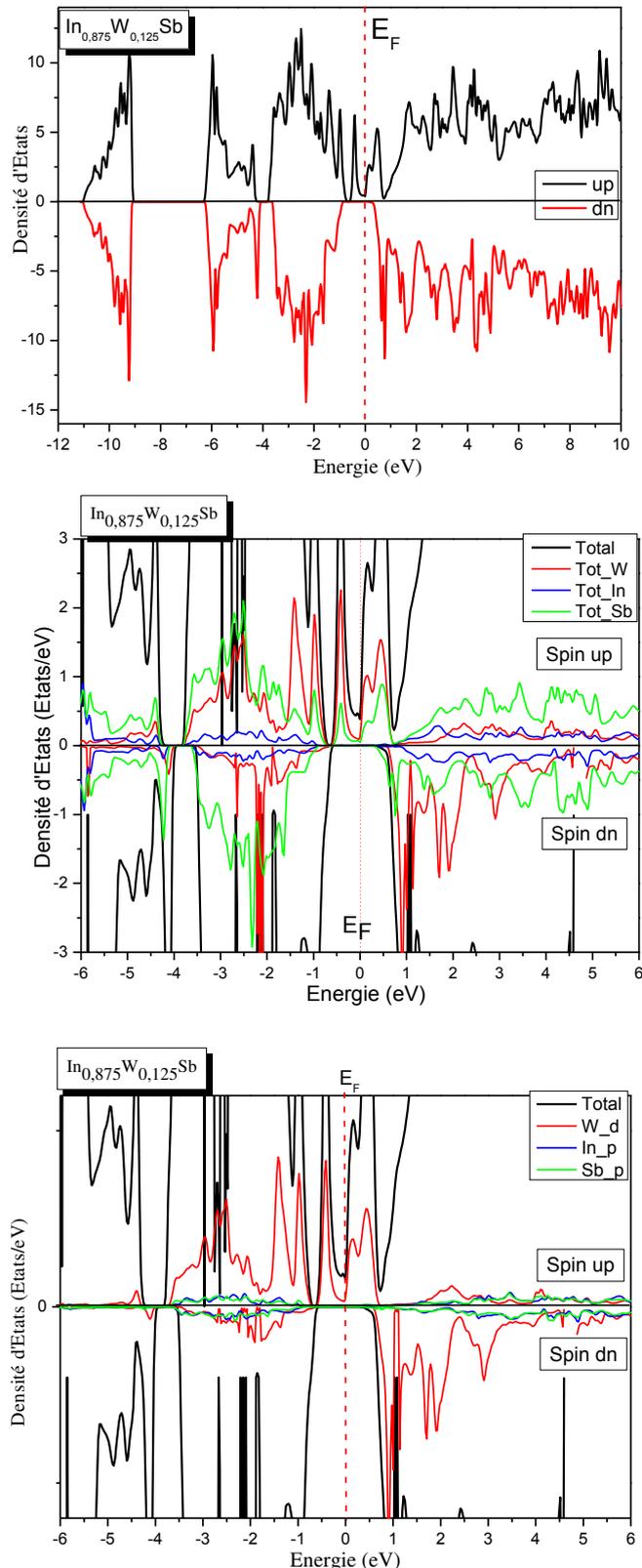


Figure IV.10 : densités d'états totales et partielles en spin polarisé du composé  $\text{In}_{0,875}\text{W}_{0,125}\text{Sb}$ .

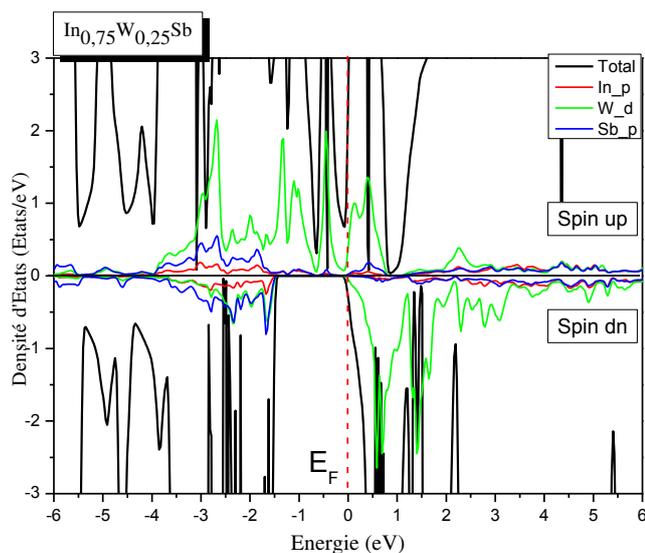
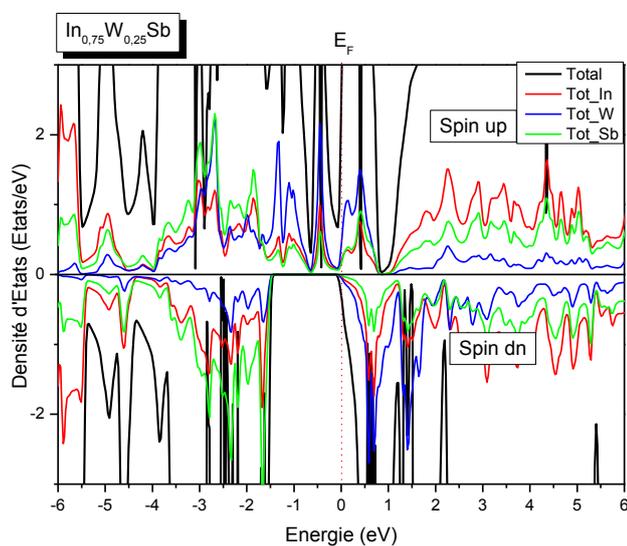
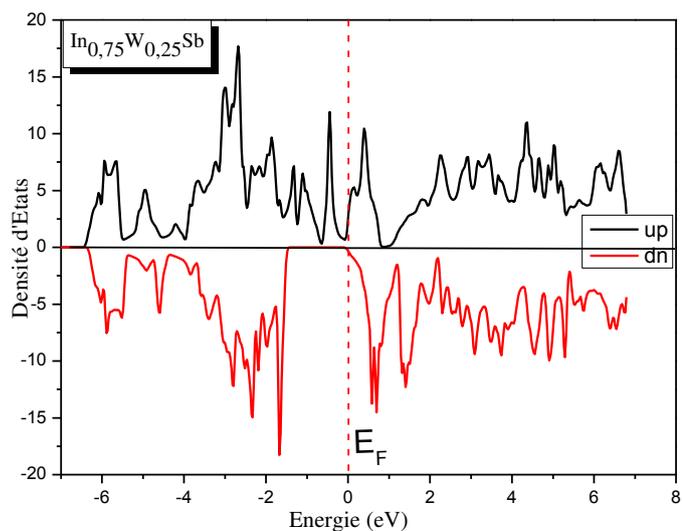


Figure IV.11 : densités d'états totales et partielles en spin polarisé du composé  $\text{In}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{Sb}$

### IV-5 Propriétés magnétiques

Les moments magnétiques totaux calculés pour les semi-conducteurs magnétiques dilués  $\text{In}_{1-x}\text{W}_x\text{Sb}$  ( $x=0.125, 0.25$ ), le moment magnétique interstitiel, et les moments magnétiques atomiques de chaque atome W, In et Sb sont reportés dans le tableau IV -3 . la contribution principale du moment magnétique total des deux matériaux , revient au moment magnétique du tungstène W du fait de la forte hybridation p-d crée entre les états 5p de l'antimoine Sb et les états 5d de W . a noter aussi la contribution appréciable des états interstitiels de W .

on signale aussi que le moment magnétique de l'antimoine Sb est négatif résultant de l'interaction antiferromagnétique entre les atomes W et Sb , tandis que l'interaction ferromagnétique est observée entre les spins de W et In car il ont le même signe .

composé	$m^{\text{int}}(\mu\text{B})$	$m^{\text{W}}(\mu\text{B})$	$M^{\text{In}}(\mu\text{B})$	$M^{\text{Sb}}(\mu\text{B})$	$M^{\text{tot}}(\mu\text{B})$
<b><math>\text{In}_{0.875}\text{W}_{0.125}\text{Sb}</math></b>	0,93391	2,14845	0,02493	-0,05737	<b><math>\approx 3,0000</math></b>
<b><math>\text{In}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{Sb}</math></b>	1,83909	4,2618	0,05017	-0.10464	<b><math>\approx 6,0000</math></b>

**Tableau IV.3 : moment magnétiques total et local(en magnéton de Bohr  $\mu\text{B}$ ) a l'intérieur des sphères muffin-tin est dans les sites interstitiels pour  $\text{In}_{1-x}\text{W}_x\text{Sb}(x=0.125, 0.25)$**

### Bibliographies :

- [1] W. Koch, M.C. Holthausen, A chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH, 2000, Weinheim, Germany.
- [2] Singh, D.J.: Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1994)
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D.Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, Technical University, Vienna, (2008).
- [4] J.P.Perdew, K.Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett.77, pp. 3865-3868 (1996).
- [5] M. Labidi, thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2011).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn. "Inhomogeneous Electron Gas». physical Review ,Vol .136,No.3B.pp.B864-B871, (1964).
- [7] K. H. Hellwege and O. Madelung, Landolt-Boörnstein, Numerical Data and Functional
- [8] C. Hartwigsen, S. Goedecker and J. Hutter, Phys. Rev. B 58, 3641 (1998).
- [9] H.-J. Hou and F.-J. Kong, Phys. Status Solidi B 248, 1399 (2011)
- [10] K. H. Hellwege and O. Madelung, Landolt-Boörnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, new series, Vol. 17 (Springer, Berlin, 1982).
- [11]- F. El Haj Hassan, A. Breidia, S. Ghemid, B. Amrani, H. Meradji, O. Pagès Journal of Alloys and Compounds 499 (2010) 80–89 .
- [12] R.J. Soulen Jr., J.M. Byers, M.S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S.F. Cheng, P. R. Broussard, C.T. Tanaka, J. Nowak, J.S. Moodera, A. Barry, J.M.D. Coey, Science 282 (1998) 85.
- [13] W. Koch, M.C. Holthausen, A chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2000.

## Conclusion générale

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

L'objectif de ce thème était de déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués  $\text{In}_{1-x}\text{W}_x\text{Sb}$  ( $x=0.125, 0.25$ ) dans la phase zinc blende, Dans ce travail théorique de simulation, destiné à la prédiction de nouveaux matériaux pour des applications dans le domaine de la spintronique, les différentes propriétés ont été étudiées en utilisant la méthode FP-LAPW dans le cadre de la de la fonctionnelle de la densité DFT. Ainsi, les propriétés structurale et électronique du InSb pur ont été abordées en utilisant les approximation GGA- PBE et mBJ pour le terme d'échange et de corrélation parce qu'elles nous a permis d'évaluer de manière rapprochée la constante de réseau, bien que la valeur de la bande interdite reste sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale.

La structure électronique des composés  $\text{In}_{1-x}\text{W}_x\text{Sb}$  ( $x=0.125, 0.25$ ) montrent clairement le caractère semi-métallique ferromagnétique du ternaire  $\text{In}_{0,875}\text{W}_{0,125}\text{Sb}$  et **presque** un caractère semi-métallique

De  $\text{In}_{0,75}\text{W}_{0,25}\text{Sb}$  du fait que leurs moments magnétique total est entiers calculés par super cellule, proviennent en grande majorité de l'atomes dopant W .

Le calcul de la robustesse de la semi-métallicité prédit que le composé  $\text{In}_{0,875}\text{W}_{0,125}\text{Sb}$  peut être un candidat potentiels pour des applications en spintronique.