

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

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : **Physique des Rayonnements**

Par

Mr. Rabeh SEMMANI

Sur le thème

*Etude de l'effet de la liaison chimique dans le comportement
Demi-métallique des matériaux semi-conducteurs III- V*

Soutenu le : /06/2022 devant le jury composé de :

Président : M^r. Benhalima nadia Université Dr. Moulay Tahar de Saida.
Rapporteur : M^r. Boutaleb Miloud Université Dr. Moulay Tahar de Saida.
Examineur : M^r. Doumi bendouma Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Année Universitaire 2021 – 2022

Remerciement

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

***D'**abord, je remercié Dieu le tout puissant. C'est grâce à lui que j'ai la force pour accomplir ce travail.*

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

***M**es remerciements vont également à tous les membres de jury et à tous ceux qui ont participé de près.*

Dédicace

Grâce à mon Dieu

Je dédie ce travail

*Aux personnes les plus chères dans ma vie : A bougie qui éclairée dans ma vie : **ma mère**, qui m'a toujours entouré et motivé à sans cesse devenir meilleur.*

*A **Mes frères et Mes sœurs**.*

*A **Mes amis** qui ont toujours été à ma côté et avec qui j'ai partagé les meilleurs moments, spécialement mon camarade **Walid**.*

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

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

A la promotion de physique des Rayonnements 2021-2022.

SEMMANI Rabeh

Sommaire :

Introduction générale	1
Bibliographies.....	4
Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs	5
I.1 Introduction	6
I.2 Différents types des matériaux	6
I.2.1 Les matériaux isolants.....	6
I.2.2 Les matériaux conducteurs	7
I.2.3 Les matériaux Semi-conducteurs.....	7
I.3 Différents types des semi-conducteurs	7
I.3.1 Semi-conducteur intrinsèque	7
I.3.2 Semi-conducteur extrinsèque	7
I.3.3 Les semi-conducteurs extrinsèques dopés n.....	8
I.3.4 Les semi-conducteurs extrinsèques dopés p.....	8
I.4 Les différents groupes des semi-conducteurs	9
I.4.1 Les Semi-conducteurs IV	9
I.4.2 Définition des Semi-conducteurs III-V.....	9
I.5 Les différents types des composés des S/C III-V.....	11
I.5.1 Les composés binaires	11
I.5.2 Les composés ternaires et quaternaires	13
I.5.3 Composés ternaires	13
I.6 Propriétés physiques des semi-conducteur III-V	13
I.6.1 Le paramètre de maille (a)	14
I.6.2 structure wurtzite	14
I.6.3 Structure Zinc-Blende	14
I.7 Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS).....	15
I.7.1 Définition.....	15
I.7.2 Propriétés de DMS.....	15
I.7.3 Les DMS à basé des semi-conducteurs III-V	16
I.8 Spintronique et semi conducteurs magnétiques dilués (DMS)	17
I.8.1 Historique.....	17
I.8.2 Le spin et la spintronique	17
I.9 Liaisons chimiques dans les semi-conducteurs	19
I.9.1 Les liaisons covalentes	19

I.9.2	Les liaisons ioniques.....	19
I.9.3	Les liaisons métalliques.....	19
I.9.4	Les liaisons de Van-Der-Waals.....	20
I.10	Références.....	21
Chapitre II :	Théories de calcul.....	23
II.1	Introduction	24
II.2	La théorie de la Fonctionnelle de la Densité	24
II.3	La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)	26
II.3.1	La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	27
II.3.1.1	Historique de la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)	27
II.3.1.2	Principe de la méthode des Ondes Planes Augmentées(APW)	27
II.3.2	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	31
II.3.2.1	Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW	32
II.3.3	Le principe de la méthode FP-LAPW	33
II.4	Rôles des énergies de linéarisation (EI).....	34
II.5	Le code WIEN2k.....	34
II.6	L'approximation du gradient généralisé(GGA).....	36
II.7	Conclusion.....	37
II.8	Références.....	39
Chapitre III :	Résultats de calcul et interprétations.....	40
III.1	Introduction	41
III.2	Propriétés structurales	41
III.3	Description des structures	42
III.3.1	Structure binaire	42
III.3.2	structure ternaire.....	42
a-Paramètre cristallin		43
III.4	Propriétés électroniques.....	46
Remplissage de l'orbital 3d		47
III.5	Structure de bandes	49
III.6	Densité d'états électroniques TDOS e PDOS	50
III.7	Références.....	54
Conclusion générale		55

Tables des figures

Figure I.1 : Silicium dopé au Phosphore (dopage n) : a $T = 0K$ et b $T \neq 0$	8
Figure I.2 :Silicium dopé au Bore (dopage p) : à $T = 0K$ et b $T \neq 0K$	8
Figure I.3: Evolutions de l'énergie de bande interdite et du paramètre cristallin des alliages de composés III-V	12
Figure I.4: la structure de wurtzite	14
Figure I.5: Structure cristalline de phosphure d'indium et lephosphure de bore dans la maille de zinc blende	15
Figure I.6: Représentation schématique de :(A) Semi-conducteurs magnétique ;(B) Semi-conducteurs magnétique diluée ; (C) Semi- conducteurs non magnétique.....	16
Figure I.7: Structures cristallines.....	17
Figure I.8: L'électronique de spin.....	18
Figure II.1 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques sphères α et β de rayons muffin-tin $R\alpha$ et $R\beta$, respectivement.....	28
Figure II.2 :: Le code Wien2k.....	36
Figure III.1 :. Structure cristalline de la Maille Zinc blende des composés BP, AlP et AlN.....	42
Figure III.2 : Structure cristalline de la Maille double des composés B0.875V0.125P, Al0.875V0.125P et Al0.875V0.125N qui correspond exactement aux mailles	43
Figure III.3 : La Représentation de l'orbital 3d.	48
Figure III.4 :La distribution des électrons sur deux niveaux e_g et t_{2g} en utilisant le champ d'énergie tétraédrique.	48
Figure III.5 :Figure III.4-Structure de bande électronique polarisée en spin de ZB,Al0.875V0.125P au Paramètre de réseau d'équilibre calculé en WC-GGA.....	49
:Figure III.6 : Structure de bande électronique polarisée en spin de ZB, Al0.875V0.125N au Paramètre de réseau d'équilibre calculé en WC-GGA	49
:Figure III.7 : Structure de bande électronique polarisée en spin de ZB, B0.875V0.125P au Paramètre de réseau d'équilibre calculé en WC-GGA	50
Figure III.8 :La densité d'état électronique de B0.875V0.25P calculée par la méthodeFP-LAPW avec l'approximation GGA-WC.	51
Figure III.9 :. La densité d'état électronique de Al0.875V0.25P calculée par la méthodeFP-LAPW avec l'approximation GGA-WC.	52
Figure III.10 :La densité d'état électronique de Al0.875V0.25N calculée par la méthodeFP-LAPW avec l'approximation GGA-WC.	52

Liste des tableaux

Tableau I.1 :Extrait de la classification périodique des éléments	10
Tableau I.2 :Caractéristique des éléments de la III colonne	10
Tableau I.3 :Paramètres caractéristiques pour les principaux composes III-V	12
Tableau III.1: calcul de la constante de réseau(a), module de compressibilité (B) et son dérivé de pression (B') de la structure binaire AlP et Ternaire $Al_{1-x}TM_xP$ aux concentrations($x= 0,25$) de (TM= V ; Cr).....	44
Tableau III.2 : Calcul du caractère Demi-métallique ferromagnétique du gap E_g des spins pour les ternaires (B,Al) $_{0,875}V_{0,125}(P, N)$	53

Liste des abréviations

DMS	Dilutes magnetic semi conductor
CFC	Cubic Face-centered
GMR	Giant Magnetic résistance
TMR	Tunnel magnetic résistance
DFT	Density functional theory
FPLAPW	Full potential- local approximation plane wave
LAPW	Linéaire Augmented plane wave
APW	Augmented plane wave
GGA	Generalized Gradient Approximation
GGA+U	Approximation du gradient généralisée avec la correction de l'Hubbard
LDA	Local Density Approximation
DOS	Densités d'états
TDOS	Densités d'état total
PDOS	Densités d'état partielles
FM	Ferromagnétique
MT	Muffin-Tin
MRAM	Mémoires magnétiques à accès aléatoires
DRAM	Dynamic Random Access Memory
TC	Température curie
μ_B	magnéton de Bohr
HMF	demi-métallique ferromagnétique

Introduction générale

Pendant très longtemps, les scientifiques croyaient que vis-à-vis de la conduction électrique, les matériaux se subdivisaient en deux classes : conducteurs et diélectriques (isolants). Cependant, vers 1830 était la découverte des matériaux dont les propriétés ne permettaient de les classer dans aucune de ces catégories. A l'état pur, ces matériaux étaient à la fois de mauvais conducteurs et de mauvais isolants, or leurs propriétés électriques, notamment la résistivité, variaient très sensiblement sous nuance des facteurs extérieurs de l'environnement (température, pression...), de la présence des impuretés, de la lumière,...etc.

En occupant une place intermédiaire entre les conducteurs et les isolants, ces matériaux sont appelés « semi-conducteurs ».

Après les spectaculaires résultats enregistrés dans la technologie « Silicium » dans le domaine de la microélectronique, la recherche de composants électroniques présentant des propriétés de transport supérieures à celles du Silicium a conduit la plupart des laboratoires de recherches à s'intéresser à des nouveaux matériaux et en particulier les composés semi-conducteurs III-V [1]. Ensuite, la recherche dans la fabrication de ces matériaux s'est accélérée. Ces composés sont largement utilisés en vue de leurs caractéristiques importantes telles que leur conductivité thermique, leur grande stabilité et leur bande interdite ; 2.1 eV, 1.35 eV pour BP, et InP respectivement. Ils sont utilisés aussi en micro et optoélectronique pour réaliser divers dispositifs tels que : les LEDs de couleur ou blanches, pour la signalisation, l'affichage couleur ou l'éclairage, les LEDs bleues ou violettes pour l'impression (laser) ou le stockage optique de données (CD et DVD), les détecteurs UV pour l'identification ou le guidage des missiles, pour la détection des incendies, ou pour des dosimètres UV personnels et les transistors haute-fréquence, haute-puissance pour les radars ou la communication [2].

Les semi-conducteurs dilués sont composés d'un réseau hôte semi-conducteurs généralement de classes II-VI ou III-V dans lequel est réalisé un dopage avec des ions portant un moment magnétique tel que les métaux de transition (V, Mn, Cr, Co, ...) [3].

Les métaux de transition, ont plutôt tendance à perdre des électrons. Ils sont moins réactifs que les métaux alcalino-terreux mais peuvent réaliser des combinaisons entre eux ou avec d'autres éléments pour la formation des alliages. Parmi ces éléments, on trouve le vanadium Il fut découvert en 1801 à Mexico par A.M Del Rio contesté, puis redécouvert en 1831 par N.G Selfström à Falun, en suède [4], étymologie du nom: Vient de vanadis, déesse

de la beauté dans la mythologie scandinave.

Le vanadium, classé parmi les 2^{ème} éléments les plus répandus dans toute la lithosphère, est situé à des niveaux de concentrations peu élevés : de 0.07% en moyenne, pouvant aller jusqu'à 2%.

Depuis les débuts de la microélectronique et avec la découverte du transistor en 1948, les fonctions de traitement de l'information et de stockage des données sont dissociées. Cette séparation s'est imposée naturellement pour des raisons technologiques. Les composants utilisant des transistors à base de matériaux semi-conducteurs, dans lesquels l'information est véhiculée par des courants de charges dans des canaux de conduction, assurent la fonction de calcul et de traitement de l'information. Alors que, la fonction de stockage des données est réalisée par des composants magnétiques. Dans ce cas, l'information est contenue dans l'aimantation des matériaux magnétiques. Dans ces matériaux, les propriétés de conduction des électrons ne sont pas mises à profit et les propriétés de spin des porteurs ne sont pas utilisées dans les unités de calculs et de traitement de l'information. La mise en évidence expérimentale en 1988 d'un transport électrique dépendant du spin dans des multicouches Fe/Cr était le point de départ d'une nouvelle discipline de la physique de l'état solide : l'électronique de spin ou spintronique. L'utilisation d'un nouveau degré de liberté, qui est fourni par le spin en plus de la charge de l'électron, a permis à de nouveaux dispositifs de voir le jour dans le domaine du transport et du traitement de l'information et d'envisager une diminution de la consommation en énergie et une amélioration des performances.

L'expression " électronique de spin " ou " spintronique " désigne à la fois un ensemble de phénomènes liés à la polarisation en spin de la conduction électrique dans les matériaux ferromagnétiques et la famille des dispositifs basés sur ces phénomènes. La base générale des effets d'électronique de spin ; les électrons de spin haut et ceux de spin bas conduisent le courant en parallèle avec des conductivités différentes. Les deux effets principaux de la spintronique étudiés jusqu'à présent sont la magnétorésistance géante (GMR) [5] et la magnétorésistance tunnel (TMR) [6]. L'impact de cette nouvelle branche est déjà considérable, dans la mesure où toutes les têtes de lecture des disques durs actuels sont à base de TMR. Cet effet est également exploité dans des Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM). Nous espérons bien sûr que nos matériaux seront de bons candidats pour les applications spintroniques.

Les méthodes ab-initio, ou du premier principe ont été largement utilisées. Elles forment un outil puissant pour la prédiction et l'étude des matériaux, et cela sous l'effet de différentes conditions où l'expérience devient impossible ou dangereuse, destructive ou polluante. Parmi les méthodes ab-initio, on trouve la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), basée sur la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Waves) développée par Andersen [7]. Elle est fondamentalement une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées APW (Augmented Plane Waves), élaborée par Slater [8,9]. Elle restera la méthode la plus précise actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), présentée par Hohenberg et Kohn 1964 [10], Kohn et Sham 1965 [11].

Le but de notre travail est l'étude théorique par les méthodes ab-initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du InP et BP dopé au vanadium. La présentation de ces travaux va s'articuler autour de plusieurs chapitres.

Le premier chapitre est consacré à la présentation des généralités sur nos matériaux semi-conducteurs III-V à base du phosphore, les alliages et leurs propriétés. Nous présenterons un historique de la découverte de spin et la spintronique, et les DMS à base semi-conducteurs III-V.

Le deuxième chapitre, concerne la description de la méthode de calcul ab-initio qui représente le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que la méthode de FP-LAPW de premier principe avec fonction d'approximation de GGA, implémentée dans le code Wien2k.

Le troisième chapitre représente la partie résultats et interprétations de ce travail. Nous exposerons nos résultats correspondant aux propriétés structurales des composés binaires nitrure d'aluminium, phosphure d'aluminium et de bore et leurs composés ternaires dopés en vanadium et les propriétés électroniques (densités d'états et structures de bande), et les propriétés magnétiques du $(A,B)_{1-x}V_x(P,N)$ à la concentration $X=0.125$.

Bibliographies

[1] : A. P. Zhang and K. P. S. J. Pearton, F. Ren. Fabrication and performance of GaN electronic devices, Mat. Sci. Eng. p55, 212 (2000).

[2]: J. Y. Duboz, C. R. Acad. GaN as seen by the industry, Sci. Paris, t. 1, Série IV, p71, 80 (2000).

[3]: W. C. Johnson, J. B. Parsons and M. C. Crew. J. Phys. Chem, 234 2651, (1932).

[4]: D.VOLUER, article (vanadium et composés).

[5]: G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, “Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange”. Phys. Rev. B 39 7 4828- 4830(1989).

[6]: G.Binasch, P.Grünberg, F. Saurenbach and W.Zinn, Phys. Rev. B39, 4828 (1989).

[7]: O. K. Anderson, Phys. Rev. B12, 3600 (1975).

[8]: J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).

[9]: M. P. Surch, S.G. Louie and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 43, 9126 (1991).

[10] : P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B136, 367 (1964)

[11] : W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, 1133 (1965)

Chapitre III

Généralités sur les semi-conducteurs

III-1. Introduction

Les semi-conducteurs binaires comme Bp, AlP et AlN représentent actuellement une Classe importante de matériaux dans le domaine technologique dans cette étude, nous présentons les résultats de calcul de propriétés structurales et les propriétés électronique ; magnétique et les propriétés des bande des alliages binaires et ternaires dans la structure de zinc blende. Nous avons effectué ce calcul avec le code wien2k basé sur la théorie DFT-FPLAPW dans l'approximation de gradient généralisée proposée par Wu et Cohen (WC-GGA) a la concentration de Vanadium comme métal de transition soit ($x=0,125$).

III-2 Propriétés structurales :

Nous essayons de calculer le paramètre de maille (a) et le module de Compressibilité (B) et son premier dérivé (B'). Nous rappelons que les semiconducteurs binaires Bp, AlP et AlN cristallisent dans la structure Zinc-blende. Leurs paramètre de maille expérimentale sont respectivement $a_{exp}(BP)= 4.538\text{\AA}$, $a_{exp}(AlP)= 5.453\text{\AA}$ et $a_{exp}(AlN)= 4.981\text{\AA}$ [1]

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à une équation d'état semi empirique. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Murnaghan[2,3].

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

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

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

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

La dérivée du module de B' est déterminé par :

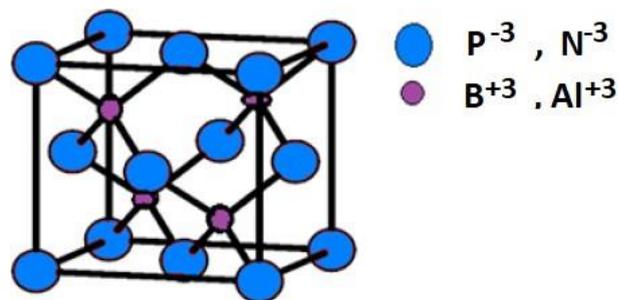
$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V}\right) - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III-3})$$

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

III-1.1 Description des structures

III-1.1.1 Structure binaire :

Nous avons étudié nos composés BP, AlP et AlN dans leurs structure la plus stable zinc blende, ou l'atome de phosphore P et d'azote sont situés à la position (0, 0,0) justifié par les positions des sommets et des centres de six faces d'un cube de paramètre a formons l'unité cubique CFC qui contienne huit sites tétraédriques que les cations Bore et Aluminium ici doivent remplir que leurs moitiés et se localise aux positions (0.25, 0.25, 0.25).



Structure binaire de la forme BP, AlP, AlN

Figure III-1. Structure cristalline de la Maille Zinc blende des composés BP, AlP et AlN.

III-1.1.2 structure ternaire

Nous obtenons la structure ternaire par la substitution d'un atome de Bore ou d'Aluminium avec un atome de métal de transition de Vanadium qui va occuper l'un des quatre sites tétraédriques selon les deux directions des trois et de cette manière on reproduit la maille de $B_{0.875}V_{0.125}P$, $Al_{0.875}V_{0.125}P$ et $Al_{0.875}V_{0.125}N$ qui correspond exactement aux mailles B_3VP_4 , Al_3VP_4 et Al_3VN_4 .

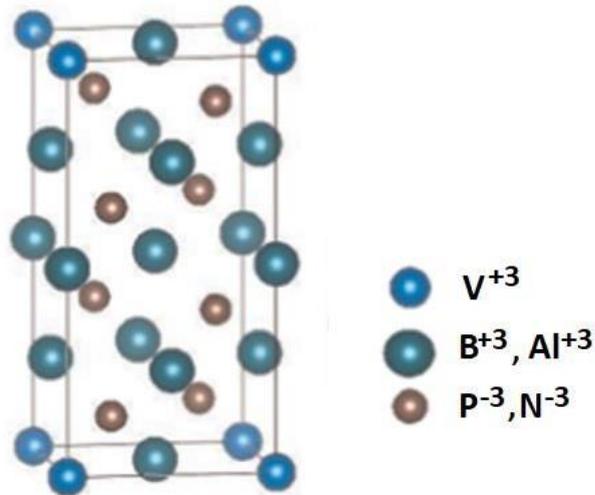


Figure III-2. Structure cristalline de la Maille double des composés $B_{0.875}V_{0.125}P$, $Al_{0.875}V_{0.125}P$ et $Al_{0.875}V_{0.125}N$ qui correspond exactement aux mailles B_3VP_4 , Al_3VP_4 et Al_3VN_4 .

a-Paramètre cristallin :

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

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

Après calcul, les paramètres de maille des structures binaires calculé avec l'approximation de Who -Kohen GGA-WC sont classé dans le tableau suivant :

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

Composé	Concentration(x)	a (Å°)	B (GPa)	B'	Méthode
Ce travail					
BP	0.00	5.473	167.13	3.89	WC-GGA
AIP	0.00	5.472	87.69	4.23	
AlN	0.00	5.118	192.81	4.62	
Autres calculs théoriques					
AIP	0.00	5.516 [4]	82.84 [4]		WC-GGA
		5.474 [5]	87.100 [5]		WC-GGA
BP		4.537 [6]			WC-GGA
AlN		5.311 [7]			WC-GGA
$a_{exp}(BP)= 4.538\text{Å}$, [1]		$a_{exp}(AIP)= 5.453\text{Å}$ [1] et		$a_{exp}(AlN)= 4.981\text{Å}$ [1]	

Les paramètres d'équilibre calculés (a, B et B') de notre structure binaire AIP avec GGA-WC sont plus proche aux calculs théoriques selon les données portées dans le tableau avec des toutes petits écarts. Toutefois, le paramètre (a) des composés binaires varies différemment dans ces trois structures ; On remarque que pour la structure de phosphure de Bore BP le paramètre de maille calculé est diminué par rapport celui expérimental. Par contre les deux autre structures AIP et AlN, on note un paramètre de maille calculé qui augmente par rapport au valeurs expérimentales. Ceci revient au nature de la liaison engagée dans la structure binaire de semiconducteur entre les deux atomes formant ce semiconducteur. La nature covalente de la liaison entre l'atome de Bore et l'atome de phosphore qui revienne essentiellement aux valeurs proches en électronégativité des deux atomes de Bore et de phosphore qui sont respectivement 2,04 et 2,19 sur l'échelle de Millikan [8]

La liaison entre l'Aluminium considéré comme atome électropositive et porté comme étant un cation dans les deux composés AlN et AIP par rapport au deux atomes de phosphore et d'azote qui sont portés comme étant des anions vue leurs valeurs d' »électronégativités qui

sont respectivement 2,19 et 3,04 sur l'échelle de Millikan[...], et la valeurs inferieur d'électronégativité de l'Aluminium qui ne dépasse pas la valeur 1,61 sur l'échelle de Millikan[...], Ces valeurs impose un comportement différent dans la nature de la liaison et on note une liaison ionique forte entre le cation d'Aluminium et les deux anions de phosphate et d'azote.

Composé	Concentration(x)	a (Å)	B (GPa)	B'	Méthode
Ce travail					
B _{0.875} V _{0.125} P	0.125	4.657	149,92	3,59	WC-GGA
Al _{0.875} V _{0.125} P	0.125	5.463	87.69	4.02	WC-GGA
Al _{0.875} V _{0.125} N	0.125	4,831	200.11	4.26	WC-GGA

Les structures ternaires des deux structures Al_{0.875} V_{0.125} P et Al_{0.875} V_{0.125} N subit une diminution dans le paramètre de maille ce qui signifie que la substitution de cation métallique d'Aluminium par rapport au cation de vanadium se diffère dans le rayon atomique. Le changement dans la valeur de paramètre de maille des deux composés montre que le rayon ionique de vanadium est supposé inferieure a celui de l'Aluminium ce qui donne un paramètre de maille inferieure a celui de la structure binaire. On note que la diminution en paramètre de maille est maitrisée et donne des valeurs un peut proche à celle de la structure binaire ce qui montre que le dopage dans ces composés donne des structures ternaires nommées des composés magnétiquement dilués DMS qui sont proche en propriétés structurales et garde son origine et se diffère peut-être très peut et que cette différence ne provoque pas des composés totalement nouveaux en propriétés. Alors le comportement en ternaire de bore varie contrairement a ces deux composés précédant ceci peut être revient a la nature des valeurs d'électronégativités et a la nature de la liaison qui est prononcée covalente pour les phosphure de Bore et ioniquement forte pour le Nitrure d'Aluminium et le phosphure d'Aluminium.

Tandis que le paramètre de module de compressibilité montre des résultats compatibles pour la structure binaire du composé phosphure d'Aluminium et nous n'avons pas des recherches dans la littérature pour les deux autres composés c.-à-d. le phosphure de Bore et le nitrure d'Aluminiums pour comparer avec. Concernant la forme tertiaire et nos

DMS issus des trois composés ; les valeurs calculées de module de compressibilité montrent que le phosphure de Bore après insertion de l'atome de vanadium pour avoir son DMS $B_{0.875}V_{0.125}P$ qui parus moins rigide que la structure binaire et facilement a compressible vue leurs diminution de son module de compressibilité de la valeur 167.13 à 149.92 en gardant sa forme binaire BP plus rigide et dure en compressibilité. Les deux autres composés ; le phosphure d'Aluminium dans sa forme binaire AlP et presque à la même engourdissement que dans sa forme ternaire $Al_{0.875}V_{0.125}P$ et ceci est bien marqué avec les résultats de la littérature mentionné dans les deux tableaux précédents.

Le Nitrure d'Aluminium marque un module de compressibilité de 192.81 de la forme binaire AlN qui a augmenté après dopage de l'impureté de vanadium dans sa structure pour avoir le DMS ternaire $Al_{0.875}V_{0.125}N$ en atteignant la valeur de 200,11 et décrivant une nature dure et forte pour la compressibilité par rapport a son binaire, donc il faut mettre un appuis important pour compresser la forme $Al_{0.875}V_{0.125}N$ par rapport au composé nitrure d'Aluminium binaire AlN.

Aucune remarque n'est atteinte pour la première dérivé de module de compressibilité dans les trois composés BP, AlP et AlN et leurs DMS et cette grandeur garde des valeurs presque invariables dans les trois cas que ce soit pour la forme binaire ou ternaire, donc aucune critique n'est aboutie dans ce cas pour la première dérive de module de compressibilité de ces matériaux.

III-2 Propriétés électroniques :

L'insertion de Vanadium comme étant une impureté magnétique dans les structures binaire pour avoir la forme ternaire, et connaissant que le vanadium est classé parmi les 2^{ème} éléments les plus répandus dans toute la lithosphère, est situé à des niveaux de Concentrations peu élevés : 0.07% en moyenne, pouvant aller jusqu'à 2%. Le vanadium se rencontre dans la nature sous forme de composés chimiques présents dans plus de 65 espèces de minerais, l'en trouvé également dans les gisements de pétrole. Le vanadium est l'élément chimique de symbole V, de numéro atomique 23 et de configuration électronique $[Ar] 3d^3 4s^2$ situé à la 5^{ème} colonne du tableau de Mendeleïev [9]. Le vanadium est un élément mono isotopique, mais pas un élément mono -nucléidique. Sa masse atomique standard est de 50,9415a.u, très proche de la masse isotopique de ^{51}V . Le vanadium dans la nature est formé de 2 isotopes : l'isotope ^{50}V à 0,24 %, très faiblement radioactif dû à sa demi-vie

extrêmement longue de $1,5 \times 10^{17}$ Ans ; et l'isotope ^{51}V à 99,76 %, stable. Dans le cristal les atomes de vanadium occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées, sous sa structure cristalline l'oxyde de vanadium est un semi-conducteur [10].

La distribution électronique du vanadium qui possède 23 électrons, en respectant la règle de Hund, $^{23}\text{V} \equiv_{18} [\text{Ar}] 4s^2 3d^3$ dans la liaison chimique à une hybridation sp^3 , il apparaît comme cation $\text{V}^{+3} \equiv_{18} [\text{Ar}] 4s^0 3d^2$. Dans $\text{Al}_{0,875}\text{V}_{0,125}\text{P}$, $\text{Al}_{0,875}\text{V}_{0,125}\text{N}$ et $\text{B}_{0,875}\text{V}_{0,125}\text{P}$. Quand l'atome de vanadium est substitué par site cationique d'Aluminium, ou de Bore sous l'effet du champ cristallin tétraédrique [11-12] formé par l'encerclement des quatre ions (P^{3-} ou N^{3-}), les orbitales 3d (V) subissent une levée de dégénérescence des niveaux électroniques, et se répartissent en deux groupes séparés par l'énergie du champ cristallin tétraédrique; un triplet des états de haute énergie t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) et un doublet des états de basse énergie e_g (d_{z^2} ; et $d_{x^2-y^2}$) symétrique selon la figure IV.2 :

Remplissage de l'orbital 3d :

Les éléments de transitions présentent une couche 3d incomplète, qui a pour conséquence l'existence de moments magnétiques localisés. Les électrons 3d des ions magnétiques ne forment pas de bande séparée à cause de leur manque de recouvrement. Par contre, ils peuvent modifier les propriétés électroniques des bandes du fait de leur hybridation avec les états p de la bande de valence. L'encerclement de quatre anions phosphore ou nitrure délocalise une quantité de densité électronique au centre de métal de transition pour éclater l'orbital 3d de Vanadium en deux niveaux non identiques en énergie selon la représentation des figures qui suivent.

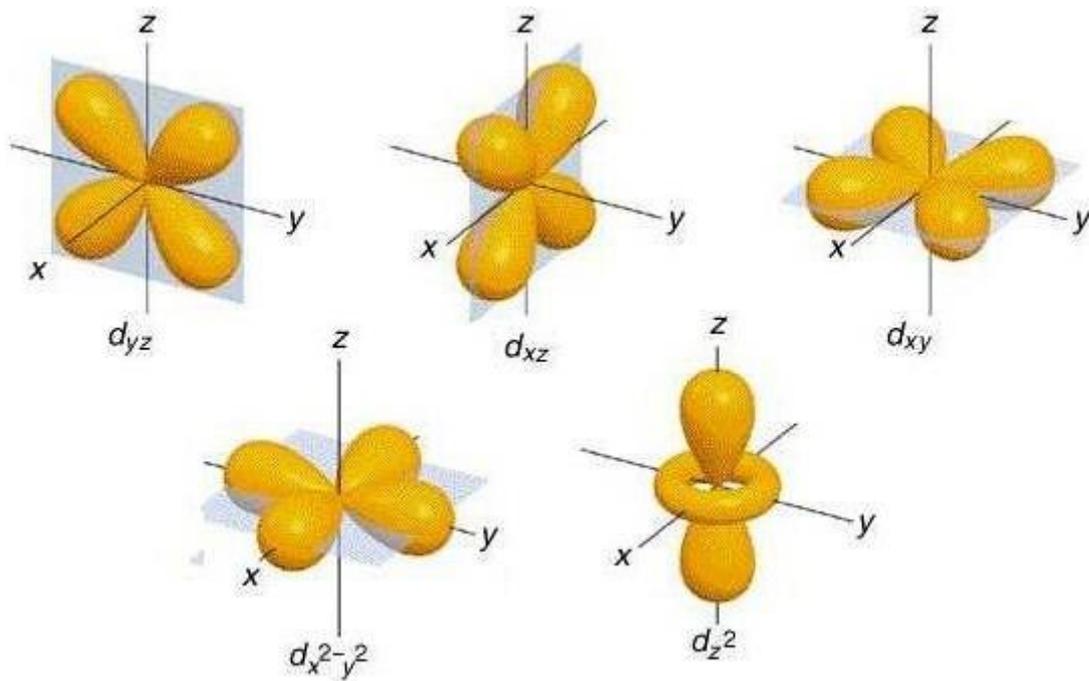


Figure III-3. La Représentation de l'orbital 3d.

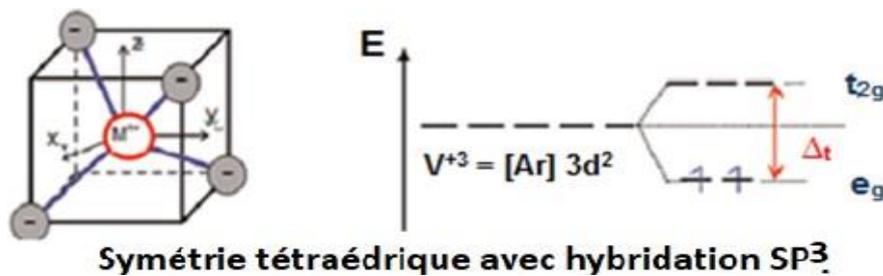


Figure III-4. La distribution des électrons sur deux niveaux e_g et t_{2g} en utilisant le champ d'énergie tétraédrique.

Le champ cristallin scinde chacun des deux niveaux en un doublet e_g et un triplet t_{2g} . Il y a alors hybridation entre les états t_{2g} de l'ion magnétique et les états p de la bande de valence. Par contre, cette hybridation n'influence que très faiblement les niveaux e_g . La différence entre les métaux de transition apparaît dans la variation des énergies des états e_g et t_{2g} , cette variation résulte d'une occupation différente des niveaux 3d.

III.3.1-Structure de bandes :

Les énergies de structure de bandes polarisée en spin des ternaires Alliages $\text{Al}_{0,875}\text{V}_{0,125}\text{P}$, $\text{Al}_{0,875}\text{V}_{0,125}\text{N}$ et $\text{B}_{0,875}\text{V}_{0,125}\text{P}$ pour $x=0,125$ en concentration de Vanadium, calculés en utilisant l'approximation WC-GGA à leurs paramètres de réseau d'équilibre, comme répertoriés dans le tableau III.1. Le spin majoritaire et minoritaire (spin-up direction vers le haut et spin-down direction vers le bas) des structures de bandes le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin sont représentées sur la **Figure III-5 à 7**.

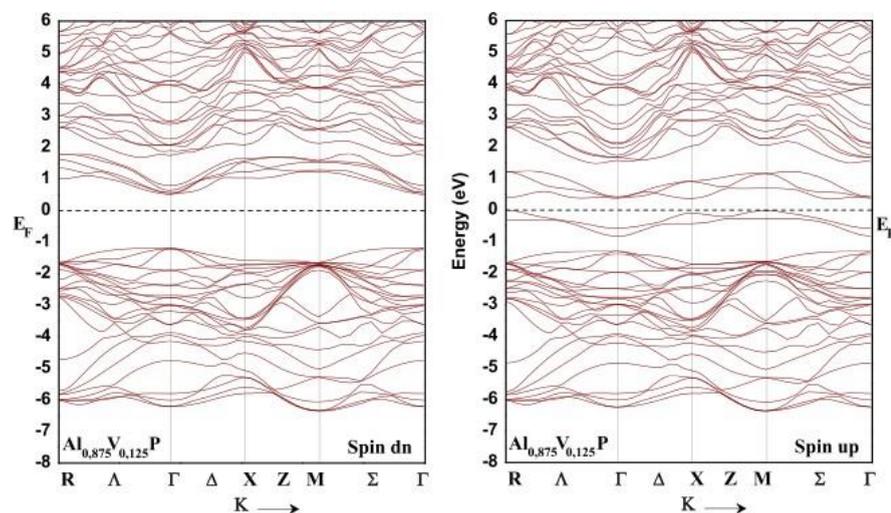


Figure III-5. Figure III.4-Structure de bande électronique polarisée en spin de ZB, $\text{Al}_{0,875}\text{V}_{0,125}\text{P}$ au Paramètre de réseau d'équilibre calculé en WC-GGA.

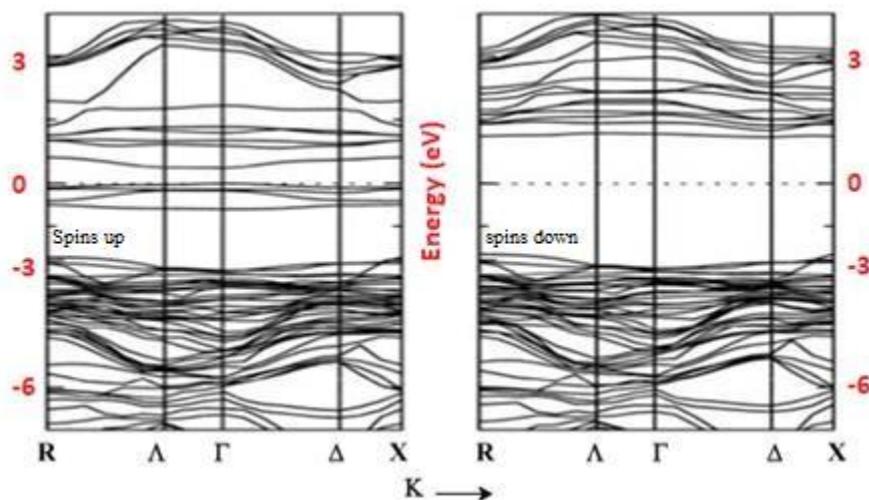


Figure III-6. Structure de bande électronique polarisée en spin de ZB, $\text{Al}_{0,875}\text{V}_{0,125}\text{N}$ au Paramètre de réseau d'équilibre calculé en WC-GGA.

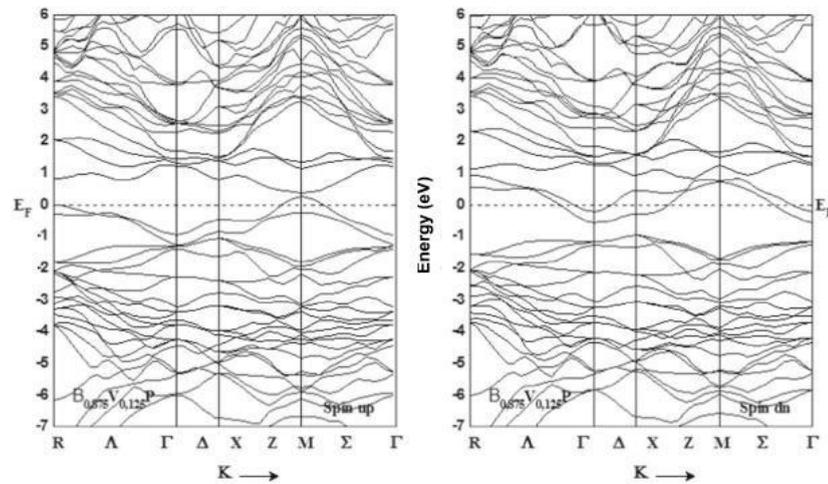


Figure III-7. Structure de bande électronique polarisée en spin de ZB, $B_{0.875}V_{0.125}P$ au Paramètre de réseau d'équilibre calculé en WC-GGA.

Dans le composé ternaire $Al_{0.875}V_{0.125}P$, les spins majoritaires révèlent un caractère métallique ou les bandes de valence croise le niveau de Fermi parce que dans cette direction le vanadium possède trois spin-up, En revanche dans l'autre direction des spins minoritaires le matériau devient semi-conducteur. Alors, le composé possède un caractère ferromagnétique demi-métallique avec une polarisation en spin magnétique de 100%, et semble d'être un bon candidat pour les applications de Spintronique. Le comportement de matériau $Al_{0.875}V_{0.125}N$ présente un comportement presque équivalent au comportement de $Al_{0.875}V_{0.125}P$, donc le $Al_{0.875}V_{0.125}N$ est un matériaux Demi-métallique tandis que le $B_{0.875}V_{0.125}P$ présente un comportement très différent donc il est purement métallique dans les deux directions de spins majoritaires et minoritaires. Ceci reviens au nature de la liaison chimique aui est de nature ionique de le premier cas ($Al_{0.875}V_{0.125}P$ et $Al_{0.875}V_{0.125}N$) et de nature purement covalent dans le cas du $B_{0.875}V_{0.125}P$.

Densité d'états électroniques TDOS e PDOS :

Les densités des états électroniques totales et partielles PDOS de ces produits, sont basées sur l'hybridation entre les états 3d (V) et les états p (P, N) pour les spins majoritaires. L'étude par l'approximation (GGA-WC) des composés $(B,Al)_{0.875}V_{0.125}(P, N)$ a montré clairement la création d'une forte hybridation entre les orbitales p des atomes de phosphore (P) et l'orbitale

3d de l'atome de métal de transition (V) dans la région anti-liante des spins majoritaires, qui domine le niveau de Fermi E_F .

On examine la répartition des zones de densité de charge électronique, on distingue trois zones, d'abord la zone liante t_b où il y a une forte hybridation entre les états initialement liants dans la zone à basse énergie. Ceci est bien expliqué par un échange entre les états des orbitales P et S de l'atome de Phosphore et d'azote et les états 3d de l'atome de Vanadium. La deuxième zone est dominée au niveau de Fermi, elle est essentiellement répartie entre les états t_{2g} et e_g de l'orbital 3d de vanadium et les états P et S de l'atome de phosphate et d'azote. Au-delà du niveau de Fermi, on remarque la zone anti-liante t_a qui développe une grande hybridation entre les états des électrons de conduction et les états 3d de vanadium. Donc la **Figure III-9** montre un comportement d'un semiconducteur du matériau $Al_{0,875}V_{0,125}P$ dans la direction des spins minoritaires (spins down) tandis que dans la direction des spins majoritaires le comportement du matériau $Al_{0,875}V_{0,125}P$ est totalement conducteur ou métallique parce que les états anti-liants dépassent le niveau de Fermi et se localisent dans la zone de conduction.

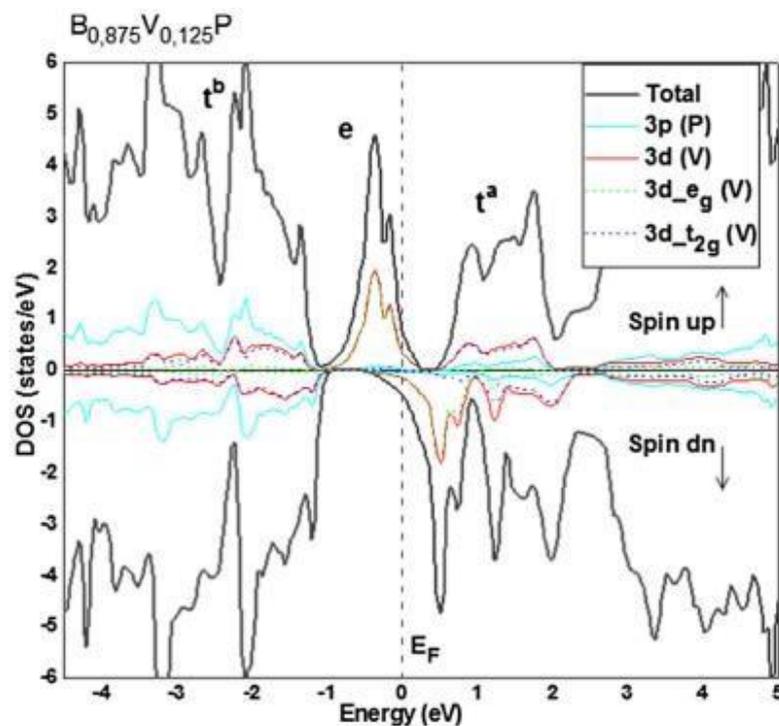


Figure III-8. La densité d'état électronique de $B_{0.875}V_{0.125}P$ calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC.

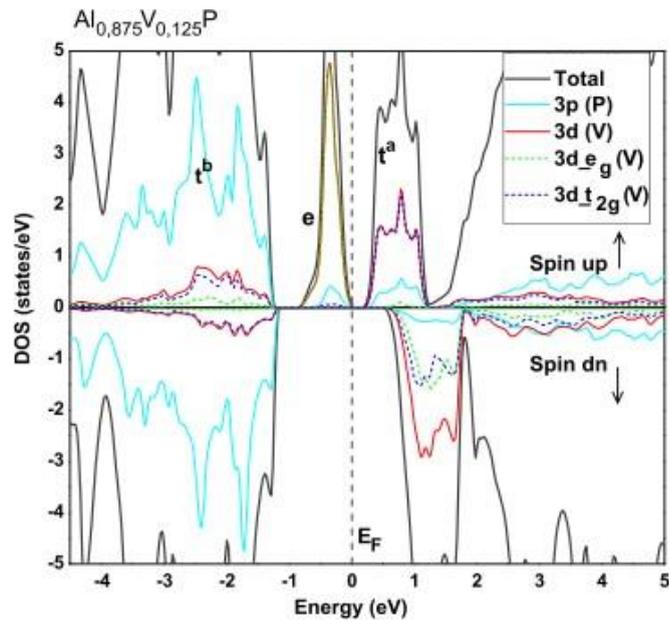


Figure III-9. La densité d'état électronique de $\text{Al}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{P}$ calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC.

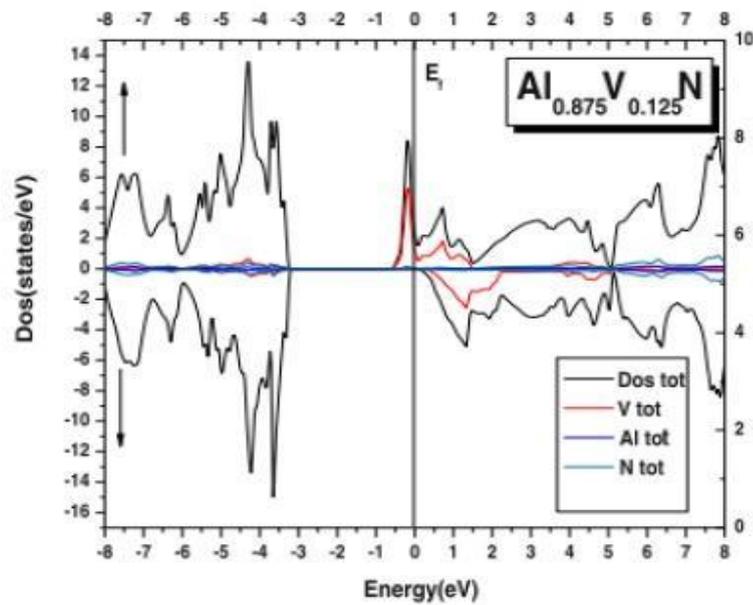


Figure III-10. La densité d'état électronique de $\text{Al}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{N}$ calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC.

Tableau III-2. Calcul du caractère Demi-métallique ferromagnétique du gap E_g des spins pour les ternaires $(B,Al)_{0,875}V_{0,125}(P, N)$.

Composé	$E_g(eV)$	Comportement	méthode
$Al_{0,875}V_{0,125}P$	1,697	Demi-métallique	WC-GGA
$Al_{0,875}V_{0,125}N$	3,04	Demi-métallique	WC-GGA
$B_{0,875}V_{0,125}P$	//	Métallique	WC-GGA

Le ternaire $Al_{0,875}V_{0,125}N$ à un comportement presque Demi-métallique est considéré d'être candidat pour les applications spintronique. $B_{0,875}V_{0,125}P$ n'est pas dès tout Demi-métallique, il présente un comportement purement métallique, il n'est pas candidat pour la spintronique mais il est un bon pour l'industrie des compartiment LED. Le tableau III-2 résume le comportement et les valeurs numérique de gap Demi-métallique des alliages ternaires de nos composes DMS ; ce tableau décrit que les deux premiers matériaux sont des matériaux à gap important en électron volt et que le composé n'pas de gap vue son comportement purement métallique dans les deux directions de spins.

Références bibliographiques :

- [1]: J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, the journal of chemical physics 123, 174101 (2005), doi: 10.1063/1.2085170.
- [2]: F.D Murnaghan, Proc.Natl. Acad. Sci. USA30; 5390 (1944).
- [3]: F.D. Muranghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 244 (1944).
- [4]: Tran, F., Laskowski, R., Blaha, P., Schwarz, K.: Phys. Rev. B 75, 115131 (2007)
- [5] F. Annane, H. Meradji, S. Ghemid, F. El Haj Hassan, Comput. Mater. Sci. 50 (2010) 274–278.
- [6]: Yao, K.L., Gao, G.Y., Liu, Z.L., Zhu, L.: Solid State Commun. 133, 301 (2005)
- [7]: G.Yao , G. Fan, H. Xing , S. Zheng, J. Ma , Y. Zhang, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 331 (2013) 117–121.
- [8] : Miessler, G. L. and Tarr, D. A. [1991] “Electronegativity,” in Inorganic Chemistry (Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ), p. 74.
- [9] : David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc,(2009), 90^e éd., 2804 p.
- [10] : Boden G, Chen X, Ruiz J, van Rossum G.D.V & Turco S, *Effects of vandyl sulfate on carbohydrate and lipid metabolism in patients with non-insulin-dependent diabetes mellitus*. Metabolism. (1996) ; 45: 1130–1135.

Chapitre II

Théories de calcul

II.1- Introduction :

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

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

II.2- La théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

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

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

Ou :

E : est l'énergie totale du système.

Ψ sa fonction d'onde (fonction propre).

\hat{H} Son hamiltonien.

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

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

Avec

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

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

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

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

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

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

II.3- La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [2], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) élaborée par Slater [3, 4]. Dans cette approche, l'espace de la matière est divisé en

deux régions : une région sphérique proche du noyau des atomes dite sphère MT « muffin-tin » Et une région interstitielle (voir la figure (III .1)) Dans la méthode LAPW, on doit avoir la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT. Le potentiel atomique s'écrit sous la forme suivante :

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

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

II.3.1- La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

II.3.1.1- Historique de la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) :

À la recherche d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes Planes, Slater a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un Potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique C'est une fonction radiale. En 1937, Slater expose la méthode les ondes planes augmentées APW (en anglais : Augmented Plane Wave) dans son Article [5,6] dans laquelle, il a supposé qu'au voisinage du noyau Atomique le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux que dans un atome isolé. Certainement, ils varient fortement, mais ils sont presque Sphériques, alors que les électrons qui sont loin du noyau considéré comme libres, d'où leur comportement est représenté par des ondes planes. La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le potentiel cristallin qui s'appelle le potentiel « Muffin-Tin ». [7]

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

Selon cette approximation, la cellule unitaire se divise en deux régions.

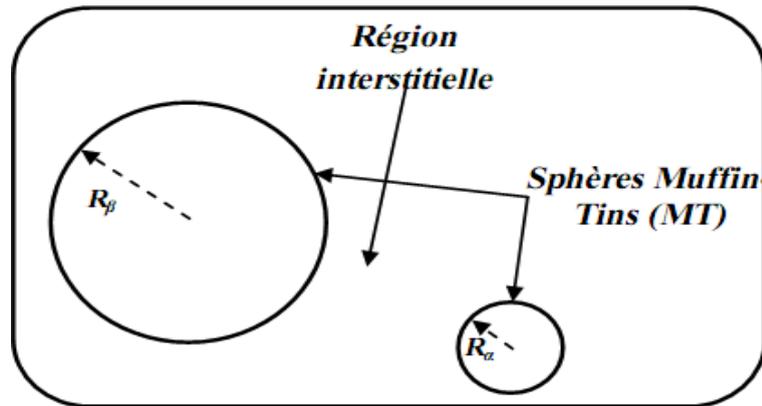


Figure II .1. Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement.

- La première région décrit les sphères appelées les sphères « Muffin-tin » [8] qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α (les sites atomiques)

Dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées.

- La seconde décrit la région interstitielle délimitant l'espace résiduel Non occupé par les sphères (voir la figure II .1)), où le potentiel est lisse ou varie très lentement.

Dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

- ✓ Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques

Dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région I).

- ✓ Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

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

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \varphi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \varphi_S(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.2}$$

$\varphi(r)$: La fonction d'onde.

Ω : Le volume de la cellule unitaire de simulation.

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

$Y_{lm}(r)$: L'harmonique sphérique.

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

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

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

r : Les positions à l'intérieur des sphères α et β .

R_α, R_β : Les sphères Muffin tin α et β .

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad \text{(II.3)}$$

$V(r)$ est la composante sphérique du potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (II.3) sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît à la frontière de sphère [9] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

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

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

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

- Les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- Les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, Lorsque E_l est correspond à la valeur propre.

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

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (II.5)$$

Où sont les fonctions sphériques de Bessel, provient de la surface des sphères Muffin-Tin. [8].

A partir de cet équation (II.4), les A_{lm} coefficients sont déterminées à partir de ceux des ondes planes C_G et E_l (les paramètres d'énergie). Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées au problème de l'asymptote, car les coefficients donnés par l'équation contiennent (III.4) le terme $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels la valeur $U_l(R_\alpha)$ s'annule à la limite de la sphère. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Donc, afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [9] et par Andersen. [10]

II.3.2- La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

La méthode LAPW constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins, et comme nous avons déjà mentionné dans les paragraphes précédents que cette dernière utilise une description du potentiel de type Muffin-Tin et correspond à une amélioration de la méthode APW développée par Andersen [11, 12], Koelling et Arberman [11, 13] basé sur l'idée de Marcus.

Dans la méthode LAPW les fonctions de base dans MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)y_{lm}$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)y_{lm}$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l comme dans la méthode APW (II.3) et la fonction $U_l(r)y_{lm}$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = 0 \quad (II.6)$$

Les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW [14] :

Avec ce développement, la forme explicite des fonctions de base est :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & r > R \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_0) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_0)] Y_{lm}(r) & r < R \end{cases} \quad (II.7)$$

Où

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

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

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

$$U_l(r, E) = U_l(r, E_l) + (E - E_l) \dot{U}_l(r, E_l) + O\left((E - E_l)^2\right) \quad (\text{II.8})$$

Où

$$\dot{U}_l(r, E_l) = \frac{\partial U_l(r)}{\partial E} \quad (\text{II.9})$$

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

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

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

On peut les résumer en quelques points :

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

Radiale (la continuité) assure le non d'écoulement des ondes planes et les orbitales locales.

- ❖ Les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur

Des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté vibrationnelle au Contraire de l'APW où le paramètre d'énergie est prié fixe au lieu d'être Variation.

- ❖ Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement Réduit et la convergence rapidement atteinte.

II .3. 3. Le principe de la méthode FP-LAPW :

La méthode des ondes planes augmentées linéarités à potentiel total [15] Combine le choix de groupe de base LAPW avec le traitement complet de Potentiel et la densité de charge.

Aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de Charge. Il n'existe pas d'approximation de forme dans la région interstitielle Et à l'intérieur des Muffin Tins, i.e. le potentiel n'est pas contraint d'être Sphérique dans les sphères et il est constant entre elles [11,16].

Le potentiel et la densité de charge sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potentiel ».

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \\ \sum_K V_K(r) e^{iKr} & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (II.10)$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \\ \sum_K \rho_K(r) e^{iKr} & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (II.11)$$

FP-LAPW est une méthode qui présente un double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera une méthode de choix dès que les

propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

II-4- Rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

Les fonctions U_l et \tilde{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états semi-cœur avec les états de valence [17]. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

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

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

II-5- Le code WIEN2k :

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FP-LAPW. Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz [18] (Vienna University of Technology, Austria). Le code WIEN2k est formé de plusieurs programmes indépendants (**figure (II.2)**) qui sont liés par C. Shell Script :

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

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

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

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

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

LAPW0: Génère le potentiel à partir de la densité.

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

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

LCORE: Calcule les états du coeur et les densités.

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

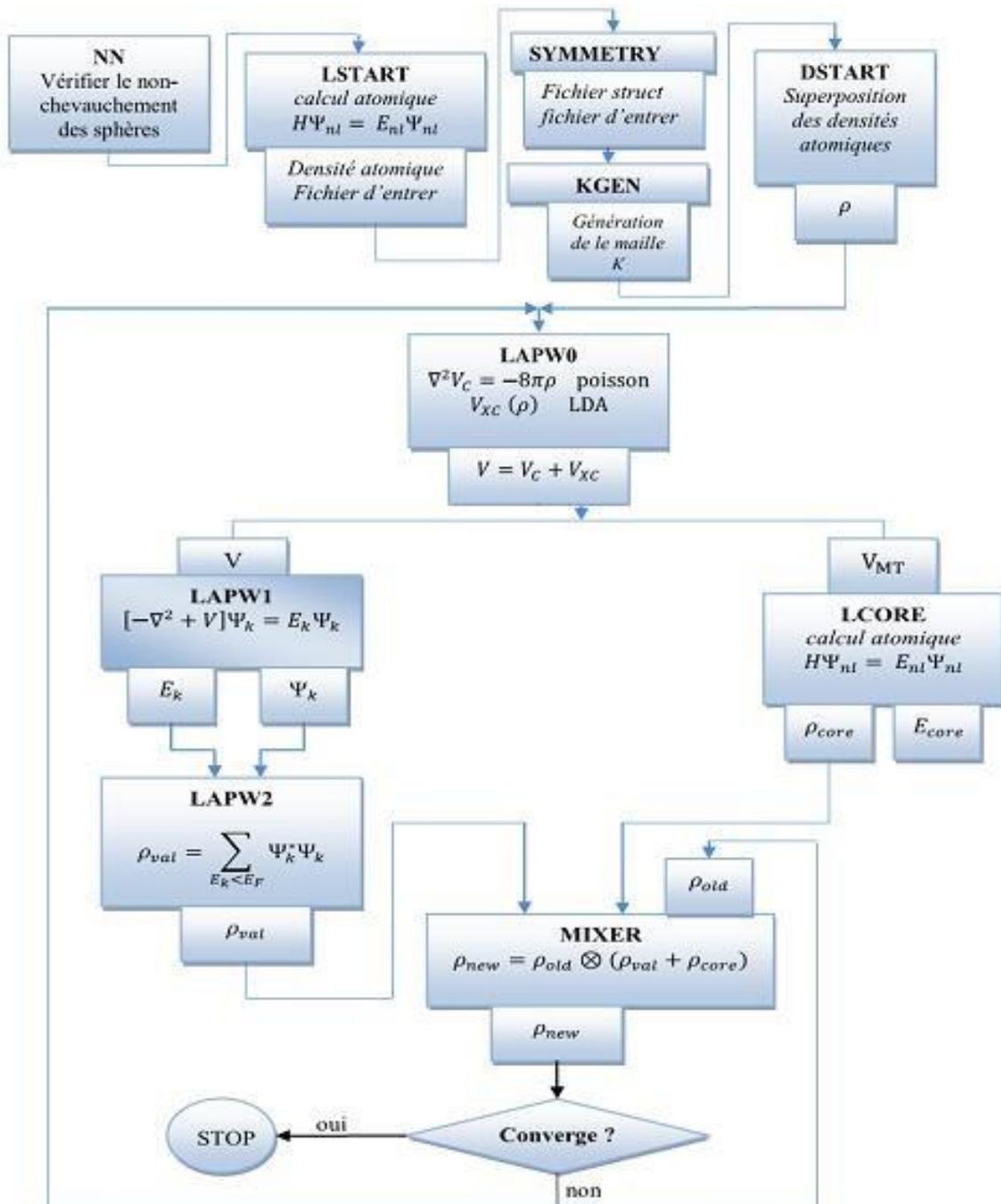


figure II.2 : Le code Wien2k. [19].

II-6- L'approximation du gradient généralisé(GGA) :

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA. Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ mais aussi de son gradient de cette densité $|\nabla\rho(r)|$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons[20].

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

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3 r \quad (II.12)$$

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

II-7- Conclusion :

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Sa mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul Wien2k. Comme nous l'avons vu dans l'exposé de ce chapitre, cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations.

On a les choisies comme notre base de travail dans toute la suite des calculs qui sera présenté dans le chapitre suivant.

Références :

- [1]: O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [2]: K. Endo, K. Yamamoto, and K. Deguchi, J. Phys. Chem. Solids 54, 15 (1993).
- [3]: A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 39, 1760 (1989).
- [4]: R. Wentzcovitch, K.J. Chang and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 34, 1071 (1986).
- [5]: J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [6]: R.M.Martin, "Electronic Structure" (Cambridge university press, 2004)
- [7]: Adrain P. Sutton, electronic Structure of Materials, Clarendon Press. Oxford (1992).
- [8]: J.S Slater Wave function in a peridodic potential, phy.Rev.51:846-851. (1937).
- [9]: D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5,2041 (1975).
- [10]: O. K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", Phys. Rev. B 12: 3060, 1975.
- [11]: S.Blugel et G.Bihlmayer, "Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method" (John von Neumann Institute for Computing, 2006)
- [12]: O. K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", Phys. Rev. B 12: 3060, 1975.
- [13]: D. D. Koelling et G. O. Arbman, "Use of Energy Derivative of the Radial Solution in an Augmented Plane Wave Method: Application to Copper", J. Phys. F (Metal Phys.) 5: 2041,1975.
- [14]: J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [15]: P. Hohenberg and W. Kohn, " Inhomogeneous electron gas ", Phys. Rev.B 136: 864, 1964.
- [16]: D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [17]: A. Canning, W. Mannstadt, A.J. Freeman, Computer Physics Communications 130, 233–243 (2000).
- [18]: I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5815.
- [19]: P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [20]: R.G.PARR ET W. YANG .Density-Functional Theory of atoms and Molecules. OXFORD UNIVERSITY PRESS, (1989).

Chapitre III

Résultats de calcul et interprétations

III-1. Introduction

Les semi-conducteurs binaires comme Bp, AlP et AlN représentent actuellement une Classe importante de matériaux dans le domaine technologique dans cette étude, nous présentons les résultats de calcul de propriétés structurales et les propriétés électronique ; magnétique et les propriétés des bande des alliages binaires et ternaires dans la structure de zinc blende. Nous avons effectué ce calcul avec le code wien2k basé sur la théorie DFT-FPLAPW dans l'approximation de gradient généralisée proposée par Wu et Cohen (WC-GGA) a la concentration de Vanadium comme métal de transition soit ($x=0,125$).

III-2 Propriétés structurales :

Nous essayons de calculer le paramètre de maille (a) et le module de Compressibilité (B) et son premier dérivé (B'). Nous rappelons que les semiconducteurs binaires Bp, AlP et AlN cristallisent dans la structure Zinc-blende. Leurs paramètre de maille expérimentale sont respectivement $a_{exp}(BP)= 4.538\text{\AA}$, $a_{exp}(AlP)= 5.453\text{\AA}$ et $a_{exp}(AlN)= 4.981\text{\AA}$ [1]

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à une équation d'état semi empirique. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Murnaghan[2,3].

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

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

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

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

La dérivée du module de B' est déterminé par :

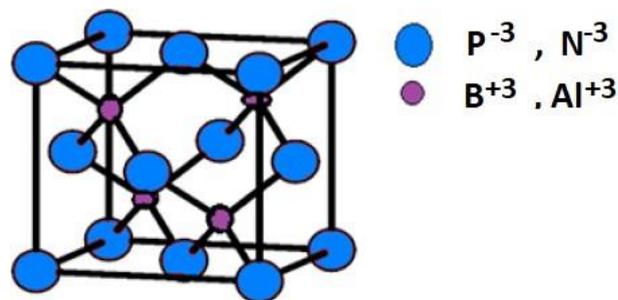
$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V}\right) - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III-3})$$

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

III-1.1 Description des structures

III-1.1.1 Structure binaire :

Nous avons étudié nos composés BP, AlP et AlN dans leurs structure la plus stable zinc blende, ou l'atome de phosphore P et d'azote sont situés à la position (0, 0,0) justifié par les positions des sommets et des centres de six faces d'un cube de paramètre a formons l'unité cubique CFC qui contienne huit sites tétraédriques que les cations Bore et Aluminium ici doivent remplir que leurs moitiés et se localise aux positions (0.25, 0.25, 0.25).



Structure binaire de la forme BP, AlP, AlN

Figure III-1. Structure cristalline de la Maille Zinc blende des composés BP, AlP et AlN.

III-1-1.2 structure ternaire

Nous obtenons la structure ternaire par la substitution d'un atome de Bore ou d'Aluminium avec un atome de métal de transition de Vanadium qui va occuper l'un des quatre sites tétraédriques selon les deux directions des trois et de cette manière on reproduit la maille de $B_{0.875}V_{0.125}P$, $Al_{0.875}V_{0.125}P$ et $Al_{0.875}V_{0.125}N$ qui correspond exactement aux mailles B_3VP_4 , Al_3VP_4 et Al_3VN_4 .

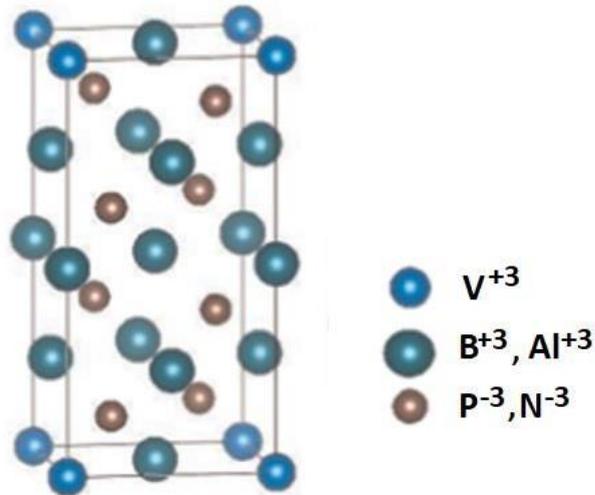


Figure III-2. Structure cristalline de la Maille double des composés $B_{0.875}V_{0.125}P$, $Al_{0.875}V_{0.125}P$ et $Al_{0.875}V_{0.125}N$ qui correspond exactement aux mailles B_3VP_4 , Al_3VP_4 et Al_3VN_4 .

a-Paramètre cristallin :

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

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

Après calcul, les paramètres de maille des structures binaires calculé avec l'approximation de Who -Kohen GGA-WC sont classé dans le tableau suivant :

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

Composé	Concentration(x)	a (Å°)	B (GPa)	B'	Méthode
Ce travail					
BP	0.00	5.473	167.13	3.89	WC-GGA
AIP	0.00	5.472	87.69	4.23	
AlN	0.00	5.118	192.81	4.62	
Autres calculs théoriques					
AIP	0.00	5.516 [4]	82.84 [4]		WC-GGA
		5.474 [5]	87.100 [5]		WC-GGA
BP		4.537 [6]			WC-GGA
AlN		5.311 [7]			WC-GGA
$a_{exp}(BP)= 4.538\text{Å}$, [1]		$a_{exp}(AIP)= 5.453\text{Å}$ [1] et		$a_{exp}(AlN)= 4.981\text{Å}$ [1]	

Les paramètres d'équilibre calculés (a, B et B') de notre structure binaire AIP avec GGA-WC sont plus proche aux calculs théoriques selon les données portées dans le tableau avec des toutes petits écarts. Toutefois, le paramètre (a) des composés binaires varies différemment dans ces trois structures ; On remarque que pour la structure de phosphure de Bore BP le paramètre de maille calculé est diminué par rapport celui expérimental. Par contre les deux autre structures AIP et AlN, on note un paramètre de maille calculé qui augmente par rapport au valeurs expérimentales. Ceci revient au nature de la liaison engagée dans la structure binaire de semiconducteur entre les deux atomes formant ce semiconducteur. La nature covalente de la liaison entre l'atome de Bore et l'atome de phosphore qui revienne essentiellement aux valeurs proches en électronégativité des deux atomes de Bore et de phosphore qui sont respectivement 2,04 et 2,19 sur l'échelle de Millikan [8]

La liaison entre l'Aluminium considéré comme atome électropositive et porté comme étant un cation dans les deux composés AlN et AIP par rapport au deux atomes de phosphore et d'azote qui sont portés comme étant des anions vue leurs valeurs d' »électronégativités qui

sont respectivement 2,19 et 3,04 sur l'échelle de Millikan[...], et la valeurs inferieur d'électronégativité de l'Aluminium qui ne dépasse pas la valeur 1,61 sur l'échelle de Millikan[...], Ces valeurs impose un comportement différent dans la nature de la liaison et on note une liaison ionique forte entre le cation d'Aluminium et les deux anions de phosphate et d'azote.

Composé	Concentration(x)	a (Å)	B (GPa)	B'	Méthode
Ce travail					
B _{0.875} V _{0.125} P	0.125	4.657	149,92	3,59	WC-GGA
Al _{0.875} V _{0.125} P	0.125	5.463	87.69	4.02	WC-GGA
Al _{0.875} V _{0.125} N	0.125	4,831	200.11	4.26	WC-GGA

Les structures ternaires des deux structures Al_{0.875} V_{0.125} P et Al_{0.875} V_{0.125} N subit une diminution dans le paramètre de maille ce qui signifie que la substitution de cation métallique d'Aluminium par rapport au cation de vanadium se diffère dans le rayon atomique. Le changement dans la valeur de paramètre de maille des deux composés montre que le rayon ionique de vanadium est supposé inférieure a celui de l'Aluminium ce qui donne un paramètre de maille inférieure a celui de la structure binaire. On note que la diminution en paramètre de maille est maîtrisée et donne des valeurs un peut proche à celle de la structure binaire ce qui montre que le dopage dans ces composés donne des structures ternaires nommées des composés magnétiquement dilués DMS qui sont proche en propriétés structurales et garde son origine et se diffère peut-être très peut et que cette différence ne provoque pas des composés totalement nouveaux en propriétés. Alors le comportement en ternaire de bore varie contrairement a ces deux composés précédant ceci peut être revient a la nature des valeurs d'électronégativités et a la nature de la liaison qui est prononcée covalente pour les phosphure de Bore et ioniquement forte pour le Nitrure d'Aluminium et le phosphure d'Aluminium.

Tandis que le paramètre de module de compressibilité montre des résultats compatibles pour la structure binaire du composé phosphure d'Aluminium et nous n'avons pas des recherches dans la littérature pour les deux autres composés c.-à-d. le phosphure de Bore et le nitrure d'Aluminiums pour comparer avec. Concernant la forme tertiaire et nos

DMS issus des trois composés ; les valeurs calculées de module de compressibilité montrent que le phosphore de Bore après insertion de l'atome de vanadium pour avoir son DMS $B_{0.875}V_{0.125}P$ qui parus moins rigide que la structure binaire et facilement a compressible vue leurs diminution de son module de compressibilité de la valeur 167.13 à 149.92 en gardant sa forme binaire BP plus rigide et dure en compressibilité. Les deux autres composés ; le phosphore d'Aluminium dans sa forme binaire AIP et presque à la même engourdissement que dans sa forme ternaire $Al_{0.875}V_{0.125}P$ et ceci est bien marqué avec les résultats de la littérature mentionné dans les deux tableaux précédents.

Le Nitrure d'Aluminium marque un module de compressibilité de 192.81 de la forme binaire AlN qui a augmenté après dopage de l'impureté de vanadium dans sa structure pour avoir le DMS ternaire $Al_{0.875}V_{0.125}N$ en atteignant la valeur de 200,11 et décrivant une nature dure et forte pour la compressibilité par rapport a son binaire, donc il faut mettre un appuis important pour compresser la forme $Al_{0.875}V_{0.125}N$ par rapport au composé nitrure d'Aluminium binaire AlN.

Aucune remarque n'est atteinte pour la première dérivé de module de compressibilité dans les trois composés BP, AIP et AlN et leurs DMS et cette grandeur garde des valeurs presque invariables dans les trois cas que ce soit pour la forme binaire ou ternaire, donc aucune critique n'est aboutie dans ce cas pour la première dérive de module de compressibilité de ces matériaux.

III-2 Propriétés électroniques :

L'insertion de Vanadium comme étant une impureté magnétique dans les structures binaire pour avoir la forme ternaire, et connaissant que le vanadium est classé parmi les 2^{ème} éléments les plus répandus dans toute la lithosphère, est situé à des niveaux de Concentrations peu élevés : 0.07% en moyenne, pouvant aller jusqu'à 2%. Le vanadium se rencontre dans la nature sous forme de composés chimiques présents dans plus de 65 espèces de minerais, l'en trouvé également dans les gisements de pétrole. Le vanadium est l'élément chimique de symbole V, de numéro atomique 23 et de configuration électronique $[Ar] 3d^3 4s^2$ situé à la 5^{ème} colonne du tableau de Mendeleïev [9]. Le vanadium est un élément mono isotopique, mais pas un élément mono -nucléidique. Sa masse atomique standard est de 50,9415a.u, très proche de la masse isotopique de ^{51}V . Le vanadium dans la nature est formé de 2 isotopes : l'isotope ^{50}V à 0,24 %, très faiblement radioactif dû à sa demi-vie

extrêmement longue de $1,5 \times 10^{17}$ Ans ; et l'isotope ^{51}V à 99,76 %, stable. Dans le cristal les atomes de vanadium occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées, sous sa structure cristalline l'oxyde de vanadium est un semi-conducteur [10].

La distribution électronique du vanadium qui possède 23 électrons, en respectant la règle de Hund, $^{23}\text{V} \equiv_{18} [\text{Ar}] 4s^2 3d^3$ dans la liaison chimique à une hybridation sp^3 , il apparaît comme cation $\text{V}^{+3} \equiv_{18} [\text{Ar}] 4s^0 3d^2$. Dans $\text{Al}_{0,875}\text{V}_{0,125}\text{P}$, $\text{Al}_{0,875}\text{V}_{0,125}\text{N}$ et $\text{B}_{0,875}\text{V}_{0,125}\text{P}$. Quand l'atome de vanadium est substitué par site cationique d'Aluminium, ou de Bore sous l'effet du champ cristallin tétraédrique [11-12] formé par l'encerclement des quatre ions (P^{3-} ou N^{3-}), les orbitales 3d (V) subissent une levée de dégénérescence des niveaux électroniques, et se répartissent en deux groupes séparés par l'énergie du champ cristallin tétraédrique; un triplet des états de haute énergie t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) et un doublet des états de basse énergie e_g (d_{z^2} ; et $d_{x^2-y^2}$) symétrique selon la figure IV.2 :

Remplissage de l'orbital 3d :

Les éléments de transitions présentent une couche 3d incomplète, qui a pour conséquence l'existence de moments magnétiques localisés. Les électrons 3d des ions magnétiques ne forment pas de bande séparée à cause de leur manque de recouvrement. Par contre, ils peuvent modifier les propriétés électroniques des bandes du fait de leur hybridation avec les états p de la bande de valence. L'encerclement de quatre anions phosphore ou nitrure délocalise une quantité de densité électronique au centre de métal de transition pour éclater l'orbital 3d de Vanadium en deux niveaux non identiques en énergie selon la représentation des figures qui suivent.

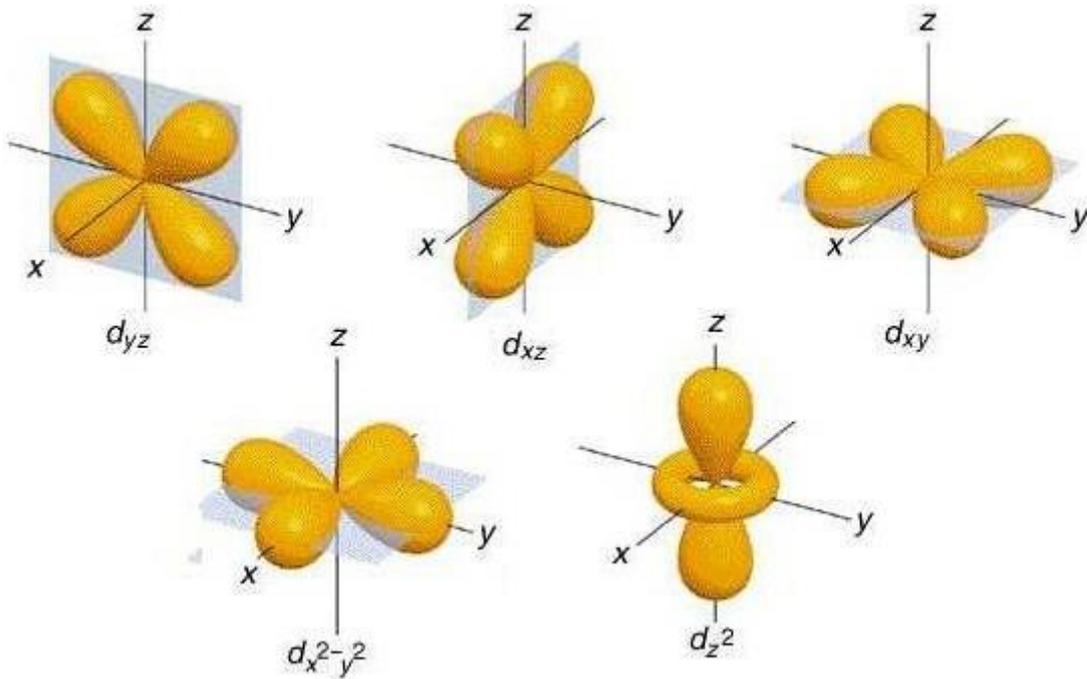


Figure III-3. La Représentation de l'orbital 3d.

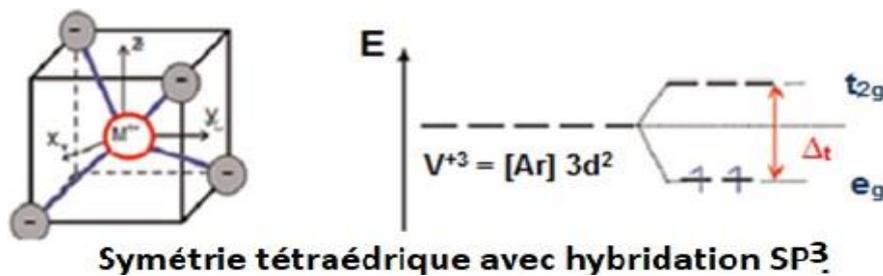


Figure III-4. La distribution des électrons sur deux niveaux e_g et t_{2g} en utilisant le champ d'énergie tétraédrique.

Le champ cristallin scinde chacun des deux niveaux en un doublet e_g et un triplet t_{2g} . Il y a alors hybridation entre les états t_{2g} de l'ion magnétique et les états p de la bande de valence. Par contre, cette hybridation n'influence que très faiblement les niveaux e_g . La différence entre les métaux de transition apparaît dans la variation des énergies des états e_g et t_{2g} , cette variation résulte d'une occupation différente des niveaux 3d.

III.3.1-Structure de bandes :

Les énergies de structure de bandes polarisée en spin des ternaires Alliages $\text{Al}_{0,875}\text{V}_{0,125}\text{P}$, $\text{Al}_{0,875}\text{V}_{0,125}\text{N}$ et $\text{B}_{0,875}\text{V}_{0,125}\text{P}$ pour $x=0,125$ en concentration de Vanadium, calculés en utilisant l'approximation WC-GGA à leurs paramètres de réseau d'équilibre, comme répertoriés dans le tableau III.1. Le spin majoritaire et minoritaire (spin-up direction vers le haut et spin-down direction vers le bas) des structures de bandes le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin sont représentées sur la **Figure III-5 à 7**.

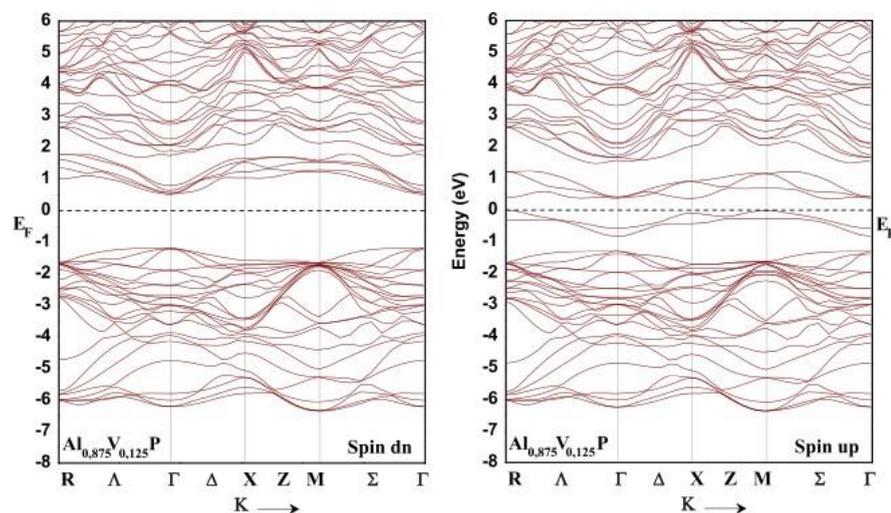


Figure III-5. Figure III.4-Structure de bande électronique polarisée en spin de ZB, $\text{Al}_{0,875}\text{V}_{0,125}\text{P}$ au Paramètre de réseau d'équilibre calculé en WC-GGA.

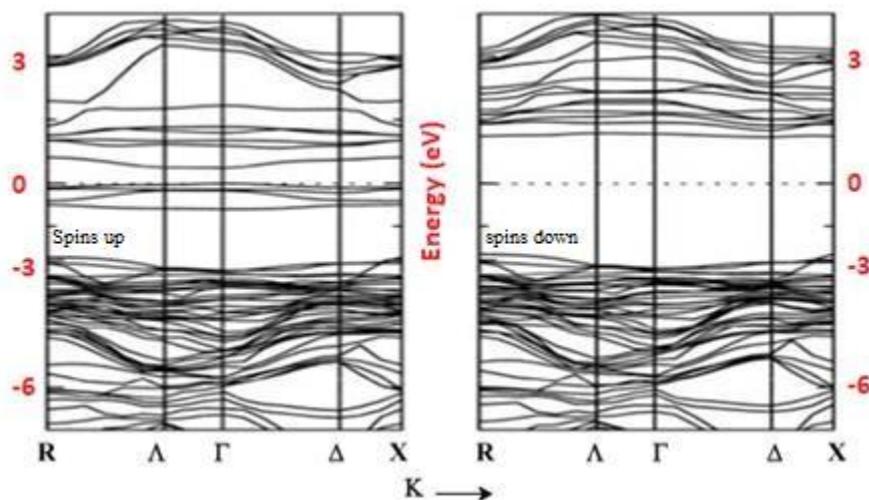


Figure III-6. Structure de bande électronique polarisée en spin de ZB, $\text{Al}_{0,875}\text{V}_{0,125}\text{N}$ au Paramètre de réseau d'équilibre calculé en WC-GGA.

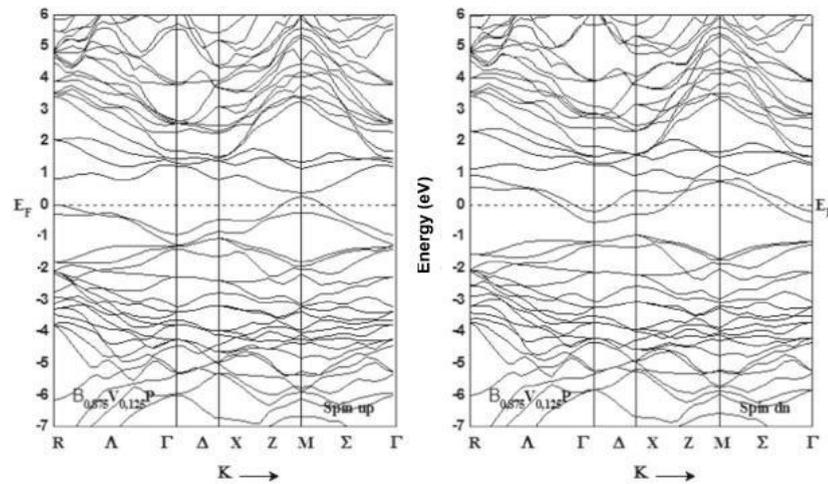


Figure III-7. Structure de bande électronique polarisée en spin de ZB, $B_{0.875}V_{0.125}P$ au Paramètre de réseau d'équilibre calculé en WC-GGA.

Dans le composé ternaire $Al_{0.875}V_{0.125}P$, les spins majoritaires révèlent un caractère métallique ou les bandes de valence croise le niveau de Fermi parce que dans cette direction le vanadium possède trois spin-up, En revanche dans l'autre direction des spins minoritaires le matériau devient semi-conducteur. Alors, le composé possède un caractère ferromagnétique demi-métallique avec une polarisation en spin magnétique de 100%, et semble d'être un bon candidat pour les applications de Spintronique. Le comportement de matériau $Al_{0.875}V_{0.125}N$ présente un comportement presque équivalent au comportement de $Al_{0.875}V_{0.125}P$, donc le $Al_{0.875}V_{0.125}N$ est un matériaux Demi-métallique tandis que le $B_{0.875}V_{0.125}P$ présente un comportement très différent donc il est purement métallique dans les deux directions de spins majoritaires et minoritaires. Ceci reviens au nature de la liaison chimique aui est de nature ionique de le premier cas ($Al_{0.875}V_{0.125}P$ et $Al_{0.875}V_{0.125}N$) et de nature purement covalent dans le cas du $B_{0.875}V_{0.125}P$.

Densité d'états électroniques TDOS e PDOS :

Les densités des états électroniques totales et partielles PDOS de ces produits, sont basées sur l'hybridation entre les états 3d (V) et les états p (P, N) pour les spins majoritaires. L'étude par l'approximation (GGA-WC) des composés $(B,Al)_{0.875}V_{0.125}(P, N)$ a montré clairement la création d'une forte hybridation entre les orbitales p des atomes de phosphore (P) et l'orbitale

3d de l'atome de métal de transition (V) dans la région anti-liante des spins majoritaires, qui domine le niveau de Fermi E_F .

On examine la répartition des zones de densité de charge électronique, on distingue trois zones, d'abord la zone liante t^b où il y a une forte hybridation entre les états initialement liants dans la zone à basse énergie. Ceci est bien expliqué par un échange entre les états des orbitales P et S de l'atome de Phosphore et d'azote et les états 3d de l'atome de Vanadium. La deuxième zone est dominée au niveau de Fermi, elle est essentiellement répartie entre les états t_{2g} et e_g de l'orbital 3d de vanadium et les états P et S de l'atome de phosphate et d'azote. Au-delà du niveau de Fermi, on remarque la zone anti-liante t^a qui développe une grande hybridation entre les états des électrons de conduction et les états 3d de vanadium. Donc la **Figure III-9** montre un comportement d'un semiconducteur du matériau $Al_{0,875}V_{0,125}P$ dans la direction des spins minoritaires (spins down) tandis que dans la direction des spins majoritaires le comportement du matériau $Al_{0,875}V_{0,125}P$ est totalement conducteur ou métallique parce que les états anti-liants dépassent le niveau de Fermi et se localisent dans la zone de conduction.

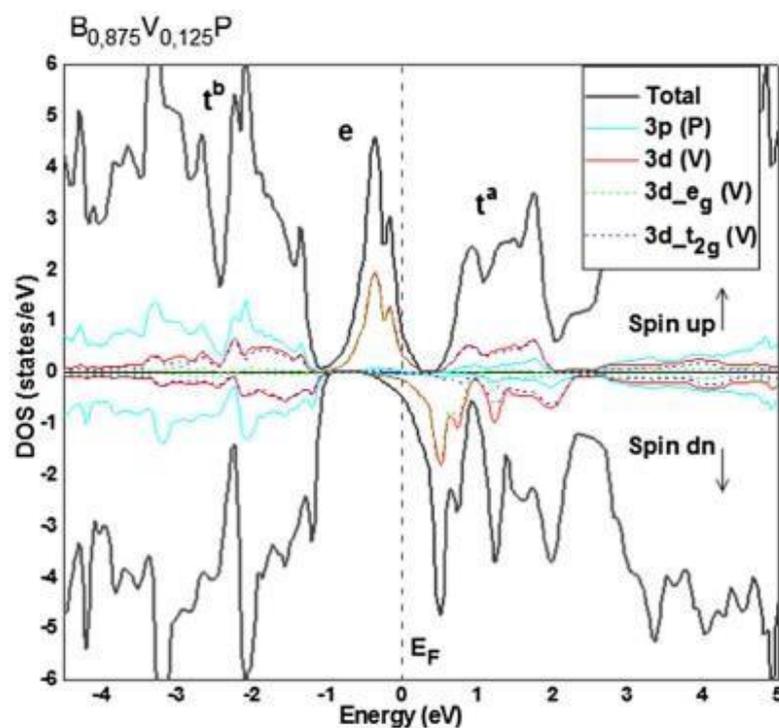


Figure III-8. La densité d'état électronique de $B_{0.875}V_{0.125}P$ calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC.

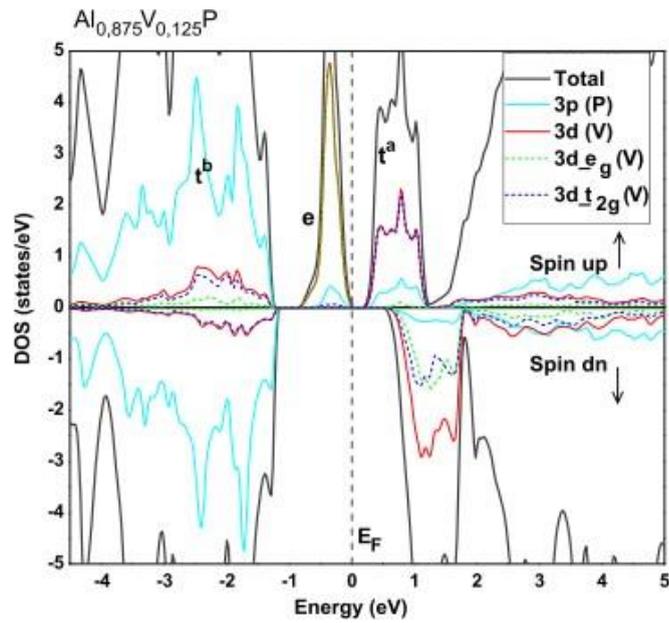


Figure III-9. La densité d'état électronique de $\text{Al}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{P}$ calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC.

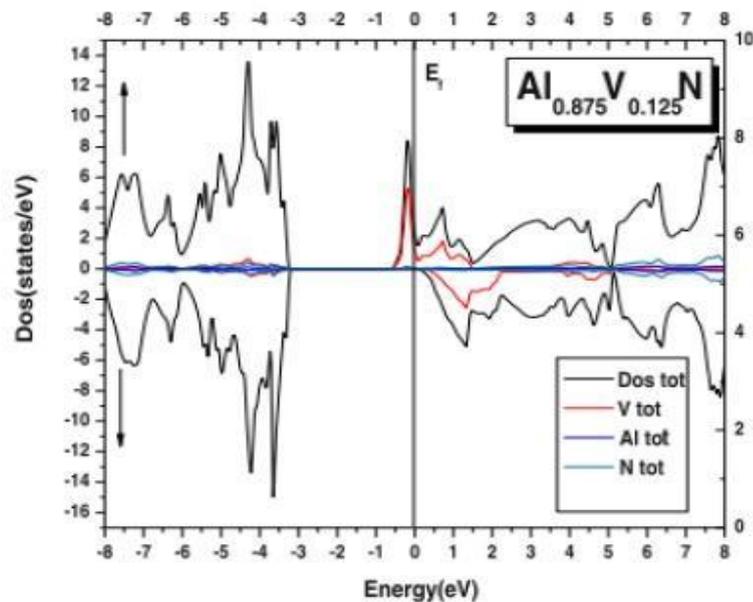


Figure III-10. La densité d'état électronique de $\text{Al}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{N}$ calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC.

Tableau III-2. Calcul du caractère Demi-métallique ferromagnétique du gap E_g des spins pour les ternaires $(B,Al)_{0,875}V_{0,125}(P, N)$.

Composé	$E_g(eV)$	Comportement	méthode
$Al_{0,875}V_{0,125}P$	1,697	Demi-métallique	WC-GGA
$Al_{0,875}V_{0,125}N$	3,04	Demi-métallique	WC-GGA
$B_{0,875}V_{0,125}P$	//	Métallique	WC-GGA

Le ternaire $Al_{0,875}V_{0,125}N$ à un comportement presque Demi-métallique est considéré d'être candidat pour les applications spintronique. $B_{0,875}V_{0,125}P$ n'est pas dès tout Demi-métallique, il présente un comportement purement métallique, il n'est pas candidat pour la spintronique mais il est un bon pour l'industrie des compartiment LED. Le tableau III-2 résume le comportement et les valeurs numérique de gap Demi-métallique des alliages ternaires de nos composes DMS ; ce tableau décrit que les deux premiers matériaux sont des matériaux à gap important en électron volt et que le composé n'pas de gap vue son comportement purement métallique dans les deux directions de spins.

Références bibliographiques :

- [1]: J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, the journal of chemical physics 123, 174101 (2005), doi: 10.1063/1.2085170.
- [2]: F.D Murnaghan, Proc.Natl. Acad. Sci. USA30; 5390 (1944).
- [3]: F.D. Muranghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 244 (1944).
- [4]: Tran, F., Laskowski, R., Blaha, P., Schwarz, K.: Phys. Rev. B 75, 115131 (2007)
- [5] F. Annane, H. Meradji, S. Ghemid, F. El Haj Hassan, Comput. Mater. Sci. 50 (2010) 274–278.
- [6]: Yao, K.L., Gao, G.Y., Liu, Z.L., Zhu, L.: Solid State Commun. 133, 301 (2005)
- [7]: G.Yao , G. Fan, H. Xing , S. Zheng, J. Ma , Y. Zhang, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 331 (2013) 117–121.
- [8] : Miessler, G. L. and Tarr, D. A. [1991] “Electronegativity,” in Inorganic Chemistry (Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ), p. 74.
- [9] : David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc,(2009), 90° éd., 2804 p.
- [10] : Boden G, Chen X, Ruiz J, van Rossum G.D.V & Turco S, *Effects of vandyl sulfate on carbohydrate and lipid metabolism in patients with non-insulin-dependent diabetes mellitus*. Metabolism. (1996) ; 45: 1130–1135.

Conclusion générale

Nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des composés BP, AIP et AlN à leurs états binaires et ses alliages sous forme des composés ternaires DMS(s) dopés par l'élément 3d soit le vanadium (V) de la famille des semi-conducteurs III-V dans la phase de zinc blende à la concentration $x=0.125$. Nous avons utilisé la méthode des ondes plan augmentée et linéarisée avec le potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitement l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisée (GGA-WC), implémentée dans le code Wien2k.

Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret. Les principaux résultats obtenus sont :

- **Propriétés structurales** : Dans notre étude des propriétés structurales, nous avons calculé le paramètre de maille à l'équilibre (a), le module de compression à l'équilibre (B), la première dérivée de module de compressibilité par rapport à la pression (B'). Nos résultats concernent les propriétés structurales de l'état à l'équilibre sentent en bon accord avec les données expérimentales et d'autres calculs théoriques. Nos résultats pour les structures binaires sont en accord avec les données théoriques sauf que pour les structures ternaires la variation en valeur des constantes structurales dépend de la nature des liaisons chimiques et varie différemment pour les structures de AIP et AlN que les formes des composés BP.
- **Propriétés électroniques** : Le calcul des structures électroniques nous fournit des significations très intéressantes qui nous ont permis de constater en détails, le caractère demi-métallique ferromagnétique de ces matériaux. Cette constatation a montré que les spins majoritaires sont métalliques à cause de l'existence d'une forte hybridation entre les états des orbitales p d'atome (Al) et état $3d$ de l'atome (V) vanadium qui dominent le niveau de Fermi. Ils sont caractérisés par un gap demi-métallique. En fin nos matériaux DMSs issus du Phosphore d'Aluminium et de Nitrure d'Aluminium possédant un large caractère demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation en spin magnétique égales à 100% semblent d'être de bons candidats pour les applications de l'électronique spin.

En occupant une place intermédiaire entre les conducteurs et les isolants, ces matériaux sont appelés des matériaux demi-métalliques ferromagnétiques.

Ces composés demi-métalliques $\text{Al}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{P}$, $\text{Al}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{N}$ sont largement utilisés en vue leur caractéristiques importantes telles que leur conductivité thermique, leur grande stabilité et leur bande interdite pour AIP, et AlN respectivement. Ils sont utilisés dans les différentes applications de spintronique et dans les compartiments à effet Tunnel connus par la grande propriétés GMR. Ceci revient essentiellement à la forte liaison ionique dans la forme binaire qui forme leurs semiconducteurs binaires. Donc avoir des matériaux très utilisés pour les applications spintronique, il suffit de choisir des composés à fort caractère ionique de la liaison qui les forme. Ou ils sont utilisés pour le stockage optique des disques (CD et DVD), les détecteurs UV pour l'identification ou le guidage des missiles, pour la détection des incendies, ou pour des dosimètres UV personnels et les transistors haute-fréquence, haute-puissance pour les radars ou la communication.

Par contre les composés issus d'une liaison faiblement ionique et fortement covalente $\text{B}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{P}$, reste des composés qui possède des ternaires non demi-métalliques mais totalement conductifs et présente un comportement purement métallique et soit utilisés aussi en micro et optoélectronique pour réaliser divers dispositifs tels que : les LEDs de couleur blanche, pour la signalisation, l'affichage couleur ou l'éclairage, les LEDs bleues ou violettes pour l'impression (laser).

L'expression " électronique de spin " ou " spintronique " désigne à la fois un ensemble des phénomènes liés à la polarisation en spin de la conduction électrique dans les matériaux ferromagnétiques et la famille des dispositifs basés sur ces phénomènes. La base générale des effets d'électronique de spin ; les électrons de spin haut et ceux de spin bas conduisent le courant en parallèle avec des conductivités différentes. Les deux effets principaux de la spintronique étudiés jusqu'à présent sont la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR). L'impact de cette nouvelle branche est déjà considérable, dans la mesure où toutes les têtes de lecture des disques durs actuels sont à base de TMR. Cet effet est également exploité dans des Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM).

