



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



CENTRE UNIVERSITAIRE DE TISSEMSILT

Institut Des Sciences Et Technologies

Département Des Sciences De La Matière

# MEMOIRE DE MASTER

*Présenté par :*

➤ ABANE Mahdi

*Filière : PHYSIQUES*

*Spécialité : Nano-Physique*

Intitulé :

**Etude Des Propriétés Structurales Et Electroniques Des Semi-Conducteurs Magnétiques  
Dilués  $Al_{1-x}TM_xN$  (avec :  $TM = V, Fe$ ), Et ( $x = 0.125, 0.25$  et  $0.5$ )**

*Devant le jury composé de:*

**PRÉSIDENT :** Mr. DJOUDI Lakhdar MCA. Centre universitaire de Tissemsilt

**ENCADREUR :** Mr. DAHMANE Fathallah MCA. Centre universitaire de Tissemsilt

**EXAMINATEUR :** Mr. MERABET Mostefa MCA. Centre universitaire de Tissemsilt

Mr. BOUMIA Lakhdar MCB. Centre universitaire de Tissemsilt

Année universitaire : 2017/2018

## AL-FATIHA

*{ Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très  
Miséricordieux (1)*

*Louange à Allah, Seigneur de l'univers (2). Le Tout  
Miséricordieux,  
Le très Miséricordieux (3), Maître du Jour de la rétribution  
(4).*

*C'est Toi [Seul] que nous adorons, et c'est Toi [Seul] dont nous  
Implorons secours (5). Guide-nous dans le droit chemin (6),  
Le chemin de ceux que Tu as comblés de faveurs,  
Non pas de ceux qui ont encouru Ta colère,  
Ni des égarés (7). }*



*"C'est le devoir de chaque homme  
de rendre au monde au moins autant  
qu'il en a reçu".*

*[Albert EINSTEIN]*

## Dédicace

# Dédicace

Grâce au dieu le tout puissant, qui m'a donné la volonté, et qui m'a éclairé vers le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir.

Je dédie ce modeste travail à :

- ☺ **Mes chers parents : {Mohamed} et {Zohra}** qui ont tout sacrifié pour moi, Grâce à eux que je suis là, et Grâce à eux que je serais loin. ils restent toujours dans mon cœur.
- ☺ **Ma chère tante {Zineb}.**
- ☺ **Mes chers frères {Ramdhane} Et {Abderrahmane}.**
- ☺ **Mes chères sœurs : {Fatima} Et {Amina} Et son mari {Bojamaa}**  
Et sa fille la belle **{Inas}.**
- ☺ **Toute ma famille**
- ☺ **Toute mes amis surtout : {Faïçal}, {Hocine} Et {Kadi}.**
- ☺ **M'encadreur {DAHMANE Fathallah}** qui m'a aidé pendant la réalisation de ce travail.
- ☺ **L'ensemble des mes enseignants et mes collègues de CUT.**
- ☺ **Et enfin à tous qui m'ont aidé et m'ont donné leur soutien de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.**

**Mahdi**

# Remerciement

## Remerciement

Je remercie **ALLAH** le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je tiens à exprimer mes profondes gratitude à tous les personnes qui m'ont donné leur soutien directement ou indirectement pour réaliser ce travail et qu'ils se sont intéressés au succès de cette modeste étude de près ou de loin. Particulièrement :

✓ Les membres de jury :

Mr. DJOUDI Lakhdhar. « Le président de jury de mon mémoire ».

Mr. MERABET Mostefa et Mr. BOUMIA Lakhdar « les examinateurs de mon mémoire ».

Mr. DAHMANE Fathallah. « L'encadreur de mon mémoire ».

- ✓ Monsieur le directeur de CUT, le monsieur le directeur d'institut des sciences et des technologies, le monsieur le président de département des sciences de la matière et en particulier : le monsieur le chef de domaine SM le Pr. BENALLIA Salah Eldine, et le monsieur le chef de spécialité de master nano-physique Mr. Zerouki Tayeb.
- ✓ Tous les enseignants de département des sciences de la matière de CUT pendant les cinq ans d'étude.
- ✓ Enfin, je voudrais remercier ma famille, mes amis et mes parents pour leur soutien durant ces années d'étude. Que ce travail rende hommage à leur dévouement et à leur affection.

**Mahdi**

# مُلخَص

## مُلخَص

هذا العمل مُقسم إلى قسمين : في القسم الأول : تُقدم دراسة مفصلة حول الخصائص البنيوية و الالكترونية لواحد من أهم المواد المستعملة في المجال التكنولوجي ، ألا و هو نتريد الألمنيوم (*AlN*) بواسطة نظرية الكثافة الوظيفية (*DFT*) و بالتحديد طريقة الأمواج الخطية المستوية الزائدة بكمون كامل *FP-LAPW* و بتقريبية التدرج المعمم (*GGA*) الموجودة في برنامج WIEN2k. النتائج المحصل عليها جد مقارنة للنتائج الأخرى النظرية.

و في الشطر الثاني ندرس تأثير إدراج عناصر أخرى من المعادن الناقلة ، و في هذا العمل أخذنا ذرتي الحديد (*Fe*) و الفاناديوم (*V*) في مكان الألمنيوم في نتريد الألمنيوم ، على الخواص البنيوية و الالكترونية له حيث نلاحظ ظهور المظهر النصف معدني و كذا المعدني حسب التركيز المعتمد في عملية الاستبدال و أخذنا في عملنا هذا التراكيز التالية : 0.125 ، 0.25 ، 0.5 .

**الكلمات المفتاحية :** أشباه الموصلات المغناطيسية المخففة ، نتريد الألمنيوم ، نظرية الدالة الوظيفية للكثافة ، الإلكترونيات الدورانية .

# Résumé

## Résumé

Dans ce mémoire, je vais décrire le travail en deux parties : la première partie présente l'étude des propriétés structurales et électroniques de nitrure d'Aluminium ( $AlN$ ) : ZB en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité ( $DFT$ ) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total ( $FP-LAPW$ ), en particulier l'approximation du gradient généralisé ( $GGA$ ) implémentée dans le code WIEN2k. Les résultats obtenus sont pour l' $AlN$  : Zinc-Blende et ils sont précis et proche de celles des autres calculs et études théoriques.

La deuxième partie est l'étude de l'effet de dopage d' $AlN$  par des deux métaux de transition : le Vanadium ( $V$ ) et le Fer ( $Fe$ ), les composés obtenus de formule générale  $Al_{1-x}TM_xN$  (avec  $TM$  :  $Fe$  ou  $V$ ) où on remarque l'apparition des caractères semi-métalliques et d'autres métalliques selon les concentrations utilisées, dans ce travail on a utilisé trois concentrations :  $x = 0.125, 0.25, 0.5$ .

**Mots-clés** : DMS, Nitrure d'Aluminium, DFT, Spintronique.

# *Abstract*

## Abstract

In this thesis, i will devise the work in two parts : the first present a study of structural and electronic properties of Aluminium nitride for ZB structure, using the density functionel théorie (*DFT*) with the full-potential augmented plane wave (*FP-LAPW*) method, specially, gradient generalized approximation (*GGA*) implemented in WIEN2k code. The results obtained are in good precision and approximate to the other theoretical calculations.

In the second part present the effect doping the *AlN* by two transition metals : Iron (*Fe*) and Vanadium (*V*), the compounds obtained have the chemical formula :  $Al_{1-x}TM_xN$  (with *TM* : *Fe* or *V*), where we remark appearance of semi-metals and metals characters according to the concentrations used, in this work we used three concentrations :  $x = 0.125, 0.25, 0.5$ .

**Keywords** : DMS, Aluminium nitride, DFT, Spintronics.



# *Liste des abréviations et des sigles*

## Liste des abréviations et des sigles

**Fig** : Figure.

**Tab** : Tableau.

**AlN** : Nitrure d'Aluminium.

**DMS** : Semi-conducteurs magnétiques dilués (**D**ilué **M**agnetic **S**emi-conductors).

**CMS** : Semi-conducteurs magnétiques concentrés (**C**oncentrated **M**agnetic **S**emi-conductors).

**T<sub>c</sub>** : Température de Curie.

**GMR** : Magnétorésistance géante (**G**iant **M**agneto-**R**esistance).

**TMR** : Magnétorésistance tunnel (**T**unnel **M**agneto-**R**esistance).

**MRAM** : mémoires magnétiques (**M**agneto-resistive **R**andom **A**ccess **M**emories).

**TM** : métaux de transition (**T**ransition **M**etals).

**RKKY** : interaction RKKY (**R**uderman-**K**ittel-**K**asuya-**Y**oshida).

**CFC** : Cubique à Faces Centrées.

**ZB** : Zinc-Blende.

**WZ** : Würtzite.

**UV** : Ultra-Violet.

**LED** : Light Emitting Diodes.

**LD** : Laser Diodes.

**HEMT** : Transistors de puissance hyperfréquence (**T**ransistor et **H**igh **E**lectron **M**obility **T**ransistor).

**CC** : Cubique Centrés.

**IBZ** : 1<sup>ère</sup> Zone de Brouiloin.

## *Liste des abréviations et des sigles*

**DFT** : Théorie de la fonctionnelle de la densité (**D**ensity **F**unctionel **T**heory).

**KS** : **K**ohn et **S**ham.

**LDA** : Approximation de la densité locale (**L**ocal **D**ensity **A**pproximation).

**LSDA** : Approximation de la densité locale de spin (**L**ocal **S**pin **D**ensity **A**pproximation).

**GGA** : Approximation du gradient généralisé (**G**radient **G**eneralized **A**pproximation).

**LAPW** : L'onde plane Augmentée linéarisée (**L**inearized **A**ugmented **P**lane **W**aves).

**LACO** : Méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (**L**inear **A**tomics **C**ombination **O**rbitals).

**OPW** : Ondes planes orthogonalités (**O**rthogonalized **P**lanes **W**aves).

**APW** : Ondes planes augmentées (**A**ugmented **P**lanes **W**aves).

**KKR** : La fonction de **K**orringa, **K**ohn et **R**ostoker.

**LMTO** : Orbitales Muffin-Tin linéarisées (**L**inearized **M**uffin-**T**in **O**rbitals).

**MT** : Muffin-**T**in.

**RMT** : **R**ayon Muffin-**T**in.

**FP-LAPW** : L'onde plane Augmentée linéarisée à potentiel total (**F**ull **P**otentiel **L**inearized **A**ugmented **P**lane **W**aves).

**LAPW+LO** : L'onde plane Augmentée linéarisée en orbitales locales (**F**ull **P**otentiel **L**inearized **A**ugmented **P**lane **W**aves in **L**ocal **O**rbitals).

**APW+lo** : Ondes planes augmentées en orbitales locales (**A**ugmented **P**lanes **W**aves in **l**ocal orbitals).

**DOS** : Densité d'états (**D**ensity **O**f **S**tates).



# Sommaire

# Sommaire

## Sommaire

Liste des figures .....	i
Liste des tableaux .....	ii
Introduction.....	1
<b>Chapitre I : Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS).....</b>	<b>3</b>
I.1. Les semi-conducteurs magnétiques .....	3
I.1.1. Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique .....	4
I.1.2. Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations .....	4
I.1.3. Remarque .....	4
I.1.4. Définition de DMS .....	5
I.1.5. L'électronique de spin (spintronique) .....	6
I.1.6. Interactions magnétiques dans les DMS .....	7
I.1.6.1. Interaction d'échange « <i>sp-d</i> » .....	7
I.1.6.2. Double échange .....	7
I.1.6.3. Super échange .....	8
I.1.6.4. Couplage RKKY (Ruderman- Kittel- Kasuya- Yoshida) .....	9
I.1.7. Les différents types de DMS .....	10
I.1.7.1. Les DMS à base des semi-conducteurs IV .....	10
I.1.7.2. Les DMS à base des semi-conducteurs IV-VI .....	10
I.1.7.3. Les DMS à base des semi-conducteurs II-VI .....	10
I.1.7.4. Les DMS à base des semi-conducteurs III- V .....	11
I.2. Les semi-conducteurs III-V .....	11
I.2.1. Définition .....	11
I.2.2. Propriétés structurales .....	12
I.2.3. Propriétés électroniques .....	13
I.2.4. Avantages .....	13
I.3. Les nitrures .....	14
I.3.1. Définition .....	14

# Sommaire

I.3.2. Les nitrures d'élément III .....	14
I.3.2.1. Structures cristallographiques .....	14
I.3.2.2. La structure de bande pour les composés binaires .....	16
I.4. Le nitrure d'Aluminium ( <i>AlN</i> ) .....	17
I.4.1. Propriétés générales .....	17
I.4.2. Propriétés cristallographiques .....	17
I.4.2.1. La structure cubique (Rock-Salt) .....	17
I.4.2.2. La structure cubique (Zinc-Blende).....	18
I.4.2.3. La structure hexagonale (Würtzite) .....	18
I.4.3. Propriétés optoélectroniques .....	19
I.4.4. Possibilité du dopage .....	19
I.4.5. Applications .....	19
I.5. Les métaux de transition .....	20
I.5.1. Définition .....	20
I.5.2. Le Vanadium et le Fer .....	21
I.5.2.1. Propriétés générales .....	21
I.5.2.2. La structure cristallographique .....	21
I.5.2.3. La configuration électronique .....	22
<b>Chapitres II : Méthodes de calcul .....</b>	<b>23</b>
II.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ( <i>DFT</i> ) .....	23
II.1.1. Equation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal.....	23
II.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer .....	24
II.1.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité ( <i>DFT</i> ) .....	25
II.1.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	25
II.1.3.2. Les équations de Kohn et Sham .....	26
II.1.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation .....	27
II.1.3.3.a. L'approximation de la densité locale ( <i>LDA</i> ) .....	28
II.1.3.3.b. L'approximation du gradient généralisé ( <i>GGA</i> ) .....	29
II.1.3.4. Résolution des équations de Kohn-Sham .....	30

# Sommaire

II.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées ( <i>LAPW</i> ) .....	31
II.2.1. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total ( <i>FP-LAPW</i> ) .....	32
II.2.1.1. La méthode <i>APW</i> .....	32
II.2.1.2. Principe de la méthode <i>LAPW</i> .....	34
II.2.2. Les rôles des énergies de linéarisation ( <i>El</i> ) .....	36
II.2.3. Développement en orbitales locales .....	36
II.2.3.1. La méthode <i>LAPW+LO</i> .....	36
II.2.3.2. La méthode <i>APW+lo</i> .....	37
II.2.4. Le concept de la méthode <i>FP-LAPW</i> .....	38
II.3. Le code de WIEN2k .....	38
<b>Chapitre III : Résultats et discussions .....</b>	<b>41</b>
III.1. Le composé binaire « le nitrure d'Aluminium » ( <i>AlN</i> ) .....	41
III.1.1. Méthode de calcul .....	41
III.1.2. Les propriétés structurales .....	42
III.1.3. Les propriétés électroniques .....	43
III.1.3.1. Structure de bande .....	43
III.1.3.2. Densité d'états .....	44
III.2. <i>AlN</i> dopé au <i>TM</i> ( <i>TM = V</i> et <i>Fe</i> ) .....	45
III.2.1. Méthode de calcul .....	45
III.2.2. Les propriétés structurales .....	46
III.2.3. Les propriétés électroniques .....	48
<b>Conclusion et perspective .....</b>	<b>55</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>56</b>

# Liste des figures

## Liste des figures

Fig. I.1. La structure de bande des conducteurs, isolants et semi-conducteurs .....	3
Fig. I.2. Les trois types de semi-conducteurs. (D'après H. Ohno [3]) .....	5
Fig. I.3. Le concept de la spintronique .....	6
Fig. I.4. Mécanisme de double échange de Zener .....	8
Fig. I.5. Règles de <i>Goodenough</i> pour une liaison <i>Mn-O-Mn</i> .....	9
Fig. I.6. Mailles cristallographiques des structures Diamant et Zinc-Blende .....	13
Fig. I.7. Les structures cristallographiques d'un nitrure d'éléments III .....	15
Fig. I.8. La structure de bande d'un nitrure d'éléments III dans deux structures différentes : (A) : structure hexagonale, (B) : structure cubique .....	16
Fig. I.9. La structure Rock-Salt de nitrure d'Aluminium .....	18
Fig. I.10. La structure Zinc-Blende de nitrure d'Aluminium .....	18
Fig. I.11. La structure Würtzite de nitrure d'Aluminium .....	19
Fig. I.12. Les métaux de transition dans le tableau périodique .....	20
Fig. I.13. Deux échantillons : A : le Vanadium, B : le Fer .....	21
Fig. I.14. La structure cristallographique (CC) de Vanadium et de Fer .....	22
Fig. II.1. Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité ( <i>DFT</i> ) .....	31
Fig. II.2. Potentiel « <i>Muffin-Tin</i> » ( <i>MT</i> ) .....	33
Fig. II.3. L'organigramme du code WIEN .....	40
Fig. III.1. La structure Zinc-Blende : <i>AlN</i> .....	42
Fig. III.2. L'énergie totale en fonction du volume pour <i>AlN</i> .....	43
Fig. III.3. La structure de bande d' <i>AlN</i> .....	44
Fig. III.4. La Dos totale d' <i>AlN</i> .....	44
Fig. III.5. L'énergie totale en fonction du volume pour : A : $Al_{0.875}V_{0.125}N$ , B : $Al_{0.75}V_{0.25}N$ , C : $Al_{0.5}V_{0.5}N$ , D : $Al_{0.875}Fe_{0.125}N$ , E : $Al_{0.75}Fe_{0.25}N$ , F : $Al_{0.5}Fe_{0.5}N$ .....	48
Fig. III.6. Structures cristallographiques pour : A : <i>AlN</i> ( $x = 0$ ), B : $Al_{0.875}V_{0.125}N$ , C : $Al_{0.75}V_{0.25}N$ , D : $Al_{0.5}V_{0.5}N$ .....	49
Fig. III.7. La DOS totale pour la majorité et la minorité spin pour : $Al_{1-x}V_xN$ ( $x = 0.125, 0.25$ et $0.5$ ) .....	50
Fig. III.8. La structure de bande pour la majorité spin et minorité spin pour les alliages $Al_{1-x}V_xN$ , ( $x = 0.125, 0.25$ et $0.5$ ) .....	51
Fig. III.9. Structures cristallographiques pour : A : <i>AlN</i> ( $x = 0$ ), B : $Al_{0.875}Fe_{0.125}N$ , C : $Al_{0.75}Fe_{0.25}N$ , D : $Al_{0.5}Fe_{0.5}N$ .....	52
Figure III.10. La DOS totale pour la majorité et la minorité spin pour : $Al_{1-x}Fe_xN$ ( $x = 0.125, 0.25$ et $0.5$ ) .....	53
Fig. III.11. La structure de bande pour la majorité spin et minorité spin pour les alliages $Al_{1-x}Fe_xN$ ( $x = 0.125, 0.25$ et $0.5$ ) .....	54

# Liste des tableaux

## Liste des tableaux

Tab. I.1. Extrait du tableau périodique .....	12
Tab. I.2. Propriétés générales de nitrure d'Aluminium .....	17
Tab. I.3. Propriétés générales de Vanadium et de Fer .....	21
Tab. III.1. Le paramètre du réseau $a$ , module de compressibilité ( $B_0$ ), la dérivée du module de compressibilité ( $\dot{B}_0$ ) d' $AlN$ .....	43
Tab. III.2. Bande interdite d'énergie en (eV) pour $AlN$ .....	43
Tab. III.3. Le paramètre du réseau $a$ , module de compressibilité ( $B_0$ ), dérivée du module de compressibilité ( $\dot{B}_0$ ) de : $Al_{1-x}TM_xN$ .....	47





# Introduction

# Introduction

## Introduction

La vie quotidienne nécessite beaucoup des technologies et des applications, en particulier dans le domaine électronique et optique. La découverte des semi-conducteurs facilite le développement des dispositifs soient : électroniques, optiques ou les deux en même temps qu'ils s'appellent : les dispositifs optoélectroniques.

La technologie ne s'arrêtait pas à ce point, car la possibilité du dopage de ces matériaux ne conduit pas seulement à le résultat d'obtenir des propriétés électroniques et optiques importantes, mais les dernières études couvrent la possibilité d'obtenir aussi des matériaux qui combinent les propriétés précédentes (électroniques et optiques) avec celles des magnétiques, ces dernières trouvées dans les métaux de transitions ou les alcalino-terreux. Cette combinaison est connue comme la «spintronique» (électronique de spin).

Les semi-conducteurs magnétiques dilués sont des matériaux utilisables dans la technologie moderne surtout l'électronique, et optiques, ces matériaux ont la possibilité de contenir une large des propriétés dues à la combinaison importante entre les propriétés semi-conductrices d'un semi-conducteur hôte et celles magnétiques d'un métal de transition qui porte un moment magnétique. Ce phénomène est connu comme : l'électronique de spin (spintronique).

La spintronique, ou l'électronique de spin est la technologie la plus prometteuse. Les transistors pourront atteindre la taille de quelques atomes. Les applications sont innombrables, dans la fabrication de la prochaine génération de processeurs ou de mémoires, qui combinent tous les avantages des technologies existantes (*SRAM*, *DRAM* et *Flash*) sans leur inconvénient. Cette discipline, qui se situe à la frontière entre magnétisme et électronique, étudie une propriété des électrons auparavant inexploitée : leur rotation ou spin, en anglais. En effet, dans l'électronique classique qui utilise les semi-conducteurs « classiques », on manipule la charge électrique des électrons pour transmettre l'information. La spintronique tire aussi parti de leur spin (magnétisme) comme d'un nouveau degré de liberté pour créer des fonctionnalités nouvelles [1].

Les semi-conducteurs capables de devenir des DMS sont les semi-conducteurs : IV, II-VI, IV-VI et III-V, ces derniers sont l'objectif de ce mémoire et en particulier : l'un des nitrures d'élément III : c'est le nitrure d'Aluminium (*AlN*) qui est un semi-conducteur bien utilisé dans le domaine technologique, on le trouve dans trois structures différentes :

# Introduction

Rock-Salt, Zinc-Blende et Würtzite, cette dernière est la plus stable thermodynamiquement. Notre étude est basée sur l'*AlN* : Zinc-Blende et ses propriétés structurales et électroniques, elle a été faite par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*FP-LAPW*) [2] en particulier par l'approximation du gradient généralisé « *GGA* ».

La possibilité de dopage change partiellement et totalement le caractère d'*AlN* selon le matériau dopant d'une coté et le pourcentage du dopage d'autre coté, plusieurs des études théoriques et expérimentales publiées dans ce sens surtout sur les métaux de transitions qu'ils sont des meilleures dopants grâce aux ses propriétés importantes surtout magnétiques qui nous donnent des bonnes DMS. Parmi ces métaux : le chrome (*Cr*), le manganèse (*Mn*), le Fer (*Fe*), Le vanadium (*V*), ..... etc.

Ce mémoire est organisé comme suit :

- ✓ Dans le premier chapitre qui se déroule sur les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) et leurs propriétés structurales et électroniques, avec une étude précise sur l'un des nitrures : le nitrure d'Aluminium (*AlN*). Et de même une généralité sur les métaux de transition en particulier : le vanadium (*V*) et le Fer (*Fe*) qui sont les dopants utilisés dans ce mémoire avec des pourcentages différents.
- ✓ Dans le deuxième chapitre, je décri les différentes méthodes et approximations utilisées pour le résoudre de l'équation de *Schrödinger*, dont la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*). Ces deux dernières sont utilisées dans les calculs de ce mémoire.
- ✓ Enfin, dans le troisième chapitre, je cite les résultats des calculs et leurs discussions, ces calculs sont devisés en deux parties : la 1<sup>ère</sup> partie : est l'étude des propriétés structurales et électroniques du nitrure d'Aluminium (*AlN*) en structure Zinc-Blende, et dans la 2<sup>ème</sup> partie : est étude d'effet du dopage d'*AlN* avec deux métaux de transition : (le Vanadium et le Fer avec des pourcentages de :  $x = 0.125, 0.25$  et  $0.5$ ) sur les propriétés structurales et électroniques d'*AlN*.

Chapitre I :

Les semi-conducteurs  
magnétiques dilués  
(DMS)

## Chapitre I : Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

Les semi-conducteurs sont aujourd'hui les matériaux du siècle, depuis leur découverte, un grand développement apparaît dans les différents domaines technologiques, en particulier, en électronique, optique, ...etc. Dont ces matériaux, les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) qui sont plus utilisés dans le temps présent grâce à leurs larges propriétés électroniques et magnétiques.

### I.1. Les semi-conducteurs magnétiques

Un semi-conducteur est un matériau de gap intermédiaire entre les conducteurs et les isolants.

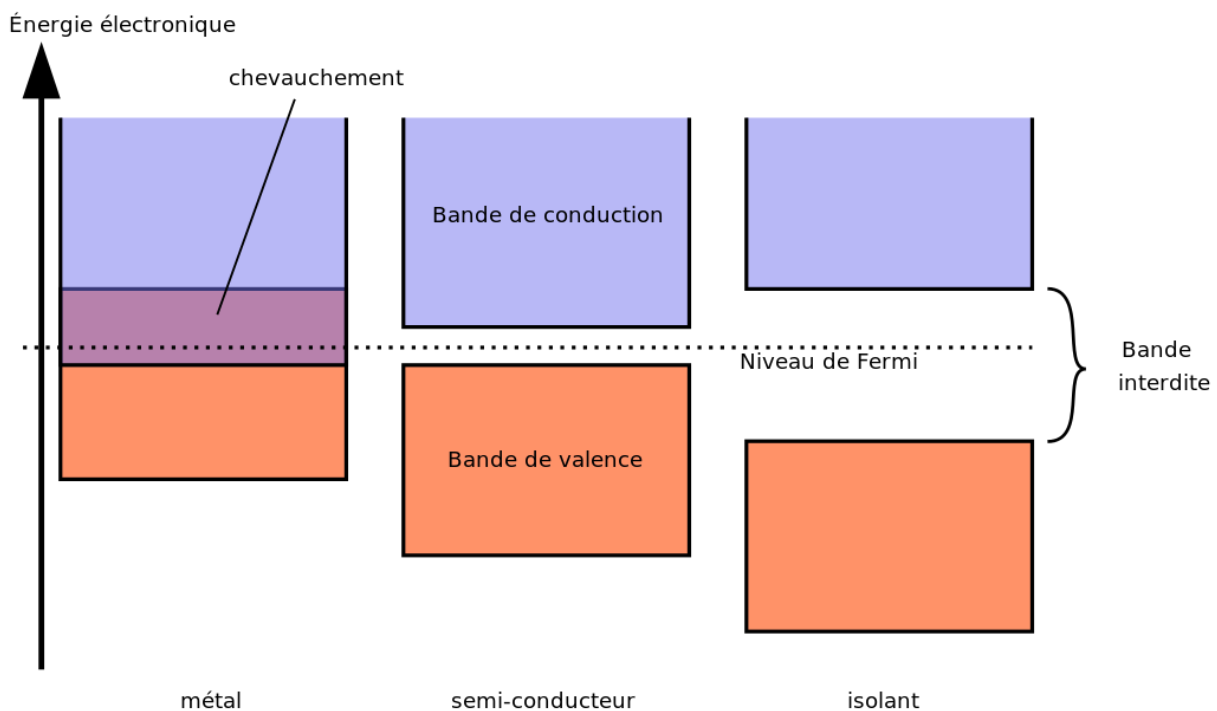


Fig. I.1. La structure de bande des conducteurs, isolants et semi-conducteurs.

On cite des semi-conducteurs intrinsèques (purs), ou extrinsèques (dopés), ces derniers possèdent des nouvelles propriétés des éléments dopants, dont les propriétés magnétiques qui définissent des nouveaux semi-conducteurs sont : les semi-conducteurs magnétiques qui peuvent être divisés en deux familles distinctes :

### I.1.1. Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique

Dans ces composés, il existe une compétition entre l'interaction de double échange ferromagnétique (cation-cation) et le super-échange antiferromagnétique (cation-anion-cation). Par exemple les chalcogénures à base de chrome ( $ACr_2X_4$ ,  $A=Zn, Cd$ , et  $X=S$  ou  $Se$  par exemple), et même les chalcogénures à base d'euporium ( $EuO, EuS$ ). Ces matériaux sont parfois appelés CMS (Concentrated Magnetic Semi-conductor) (Fig. I.2.a) [3]

### I.1.2. Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations

Ces composés couvrent tous les autres semi-conducteurs binaires de types : II-VI, dopés par des impuretés magnétiques furent les premiers étudiés alors que l'étude des semi-conducteurs magnétiques III-V, IV et II-IV-VI<sub>2</sub> est plus récente. Ils s'appellent les semi-conducteurs magnétiques dilués (Dilue Magnetic Semi-conductor (DMS)) (Fig. I.2.b). Les propriétés magnétiques des semi-conducteurs II-VI 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 semi-conducteurs III-V font aujourd'hui l'objet de nombreuses publications. Le premier composé étudié en couche mince fût 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 [4]. Puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [5].

### I.1.3. Remarque

D'après *H. Ohno*, dans les autres domaines où la température est plus élevée que celle de  $T_c$ , donc, la possibilité de doper les semi-conducteurs précédents par l'un des éléments qui possède des propriétés magnétiques est nulle, alors dans ce cas les semi-conducteurs obtenus sont non magnétiques (ils ne contenant pas des ions magnétiques). Donc, on est hors le domaine des semi-conducteurs magnétiques soient : concentrés (CMS) ou dilués (DMS). (Fig. I.2.c)

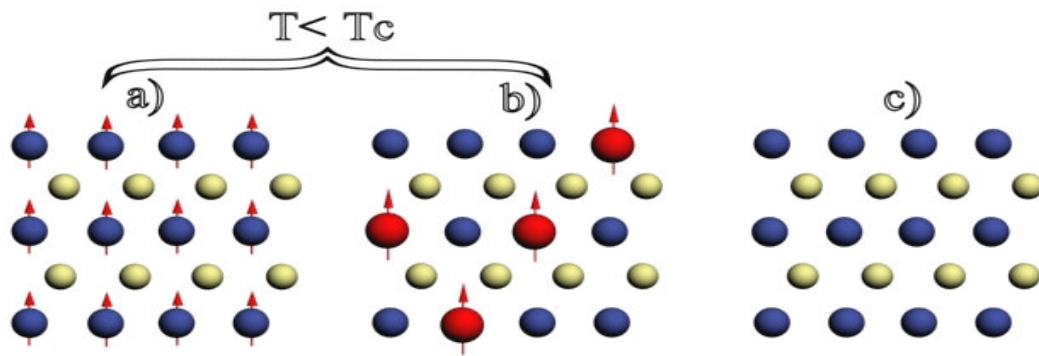


Fig. I.2. Les trois types de semi-conducteurs. (D'après H. Ohno [3]).

### I.1.4. Définition de DMS

Un semi-conducteur magnétique dilué (DMS) est un semi-conducteur dans lequel une certaine quantité d'atomes du semi-conducteur hôte est substituée par des atomes portant un moment magnétique. Ces matériaux ont la double propriété magnétique et semi-conductrice. L'idée de ces matériaux vient de la volonté de maîtriser les propriétés magnétiques du matériau, et donc les propriétés liées aux spins, au travers des propriétés semi-conductrices. La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs et les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique nous aide d'intégrer dans un seul dispositif les propriétés électroniques, optiques et magnétiques. Les DMS ont commencé à voir le jour dans les années 70 avec l'introduction des impuretés magnétiques (*Mn*, *Fe*, *Co*) dans une matrice de semi-conducteur à base de II-VI non dopés, ces DMS sont paramagnétiques à faible concentration en impuretés magnétiques, et présentent des phases antiferromagnétiques à forte concentration en raison des interactions de super échange « *d-d* ». Ce n'est qu'en 1997 que, par modulation de dopage de type « p » de puits quantiques *CdMnTe*, le ferromagnétisme induit par les porteurs a pu être obtenu [6]. Le premier DMS à base semi-conducteur III-V a pu être fabriqué en incorporant du « *Mn* » dans une matrice *InAs* [7]. *InMnAs* a montré des propriétés ferromagnétiques car le « *Mn* » est un accepteur dans un semi-conducteur III-V ce qui induit le ferromagnétisme à travers les trous. L'archétype de ces DMS est le *GaMnAs* qui a certainement été le plus étudié et qui détient le record de la plus grande température de Curie avec  $T_c = 173$  K [8].

Le mot « dilué » signifie que les composants de la partie magnétique sont dilués dans la partie semi-conductrice.

### I.1.5. L'électronique de spin (spintronique)

L'électronique classique est basée sur le contrôle de courants de charges, d'électrons de charge négative, et des trous de charge positive, mais la nécessité d'amélioration de la miniaturisation et la rapidité des composants demande une nouvelle technologie qui dépasse l'électronique classique qui est limitée, alors, la naissance d'une nouvelle qui s'appelle l'électronique de spin ou (spintronique), cette dernière est une discipline née de la rencontre de l'électronique et de magnétisme [9], elle n'est pas basée sur la charge électronique seulement mais de même sur le spin. Les recherches dans ce domaine permettent la possibilité d'améliorer les dispositifs de stockage d'informatique [10]. Actuellement, la technologie moderne nécessite de trouver des nouveaux matériaux pour réaliser des dispositifs efficaces surtout les dispositifs électroniques, donc, c'est obligation d'utiliser les composés qui basés sur la spintronique comme les DMS qui ont fait l'objectif de nombreuses études dans les dernières années. La spintronique possèdent des applications importantes les plus répandues étant la lecture des disques durs par magnétorésistance géante (GMR), la magnétorésistance tunnel (TMR : Tunnel Magneto- Resistance) et l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM : Magnetoresistive Random Access Memories) dans nos ordinateurs [11].

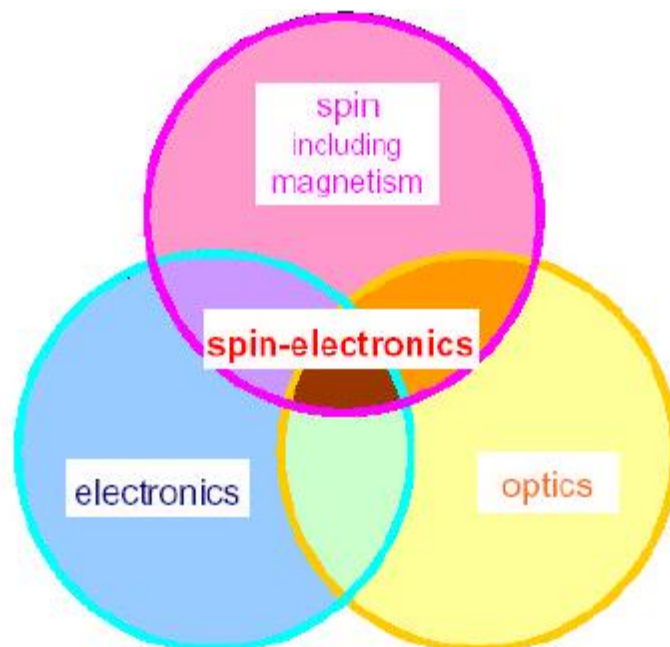


Fig. I.3. Le concept de la spintronique.



## I.1.6. Interactions magnétiques dans les DMS

### I.1.6.1. Interaction d'échange « sp-d »

La présence de deux systèmes de spin différent donne des propriétés intéressantes des DMS. Ces deux systèmes de spin  $\frac{1}{2}$  lié aux porteurs de charge du semi-conducteur, et d'autre de spin  $\frac{5}{2}$  lié aux ions dopants, ils se couplent par interaction d'échange « sp-d ». Pour décrire le comportement des électrons du semi-conducteur, après **Bastard** et **Kossut** [12], Hamiltonien s'écrit sous la forme d'un Hamiltonien d'**Heinsberg** :

$$H_{ech} = \sum_{Rj} J(R_i - r) S_i s \quad (I.1)$$

Où  $S_i$  : est le spin des ions des métaux de transition (*TM*) (en position  $R_i$ ),  $s$  : est le spin des porteurs délocalisés, et  $J$  : est l'interaction d'échange entre les porteurs délocalisés et les électrons des *TM*. En utilisant l'approximation du champ moléculaire, on peut remplacer l'opérateur de spin  $S_i$  par sa moyenne thermodynamique  $\langle S \rangle$ .

Les ions des *TM* sont répartis aléatoirement, l'ordre cristallographique de la structure Zinc-Blende est brisé. En utilisant l'approximation du cristal virtuel qui consiste à remplacer la somme sur les sites des *TM* par une moyenne sur tous les sites cations multipliée par la concentration de *TM*, l'Hamiltonien peut s'écrit sous la forme :

$$H_{ech} = \sum_R j(R - r) S s \quad (I.2)$$

L'interaction entre les porteurs de la bande de conduction (ou les porteurs de la bande de valence) et les électrons d'orbitales (*d*) localisés s'écrit par l'Hamiltonien d'échange :

$$H_{ech} = -xN_0 \alpha \langle S \rangle s \quad (I.3)$$

$$H_{ech} = -xN_0 \beta \langle S \rangle s \quad (I.4)$$

Où  $(xN_0)$  est la concentration d'ion magnétique,  $\langle S \rangle$  et  $s$  sont : les composants parallèles au champ magnétique des spin des porteurs localisés et délocalisés. Les constantes d'change « s-d » et « p-d », notée «  $\alpha$  » et «  $\beta$  » sont respectivement positives (interaction ferromagnétique) et négatives (interaction antiferromagnétique). «  $\beta$  » est généralement plus élevée (en valeur absolue) que «  $\alpha$  ».

### I.1.6.2. Double échange

Le modèle de double échange a été introduit par **Clarence Zener** en 1951, pour expliquer la forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique, et elle a été observée par **Jonker** et **Van Santen** [13,14] dans les manganites substitués  $La_{1-x}D_xMnO_3$  (où  $D$  : est un cation alcalino-terreux divalent). **Jonker** et **Van Santen**

## Chapitre I : Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

ont trouvé que l'ion  $Mn^{3+}$  a un moment de 4 magnétons de *Bohr* et l'ion  $Mn^{4+}$  a un moment de 3 magnétons de Bohr. Ils ont donc associé la forte conductivité électrique au transfert des ions de  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  : *Zener* a considéré le ferromagnétisme et la conductivité électrique comme la conséquence de l'interaction entre les électrons de conduction et les spin localisés des orbitales « *d* » des ions de manganèse. En utilisant les règles de *Hund*, *Zener* [15] a considéré que l'état fondamental devrait être caractérisé par l'alignement parallèle des spin des électrons localisés parallèles, afin de diminuer l'énergie du système. *Zener* a étudié le mécanisme d'interaction comme le transfert électronique entre les ions de manganèse de l'état initial  $\psi_1$  à l'état final  $\psi_2$ , via l'ion d'Oxygène. Ce transfert est appelé le double-échange.

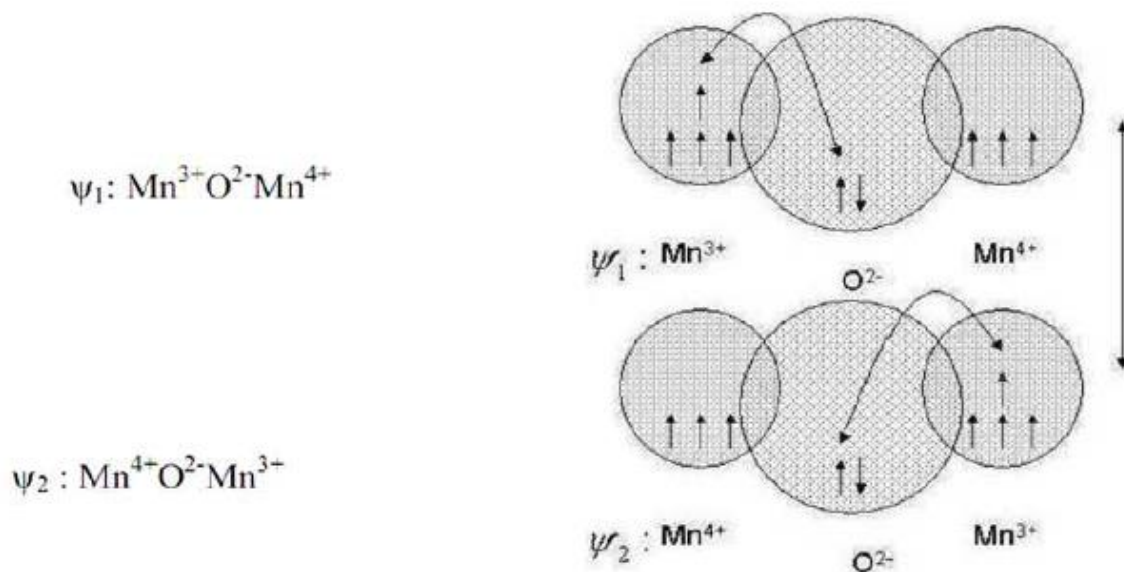


Fig. I.4. Mécanisme de double échange de Zener.

### I.1.6.3. Super échange

Dans ce cas les charges sont localisés et l'échange dépend essentiellement des configurations des orbitales. Le couplage est prédit par les règles de *Goodenough-Kanamoripour* l'ion « *Mn* » [7].

## Chapitre I : Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

N° de cas	Cations		Configuration des électrons extérieurs	Couplage magnétique par super-échange
	1	2		
1	Mn <sup>3+</sup>	Mn <sup>3+</sup>		Couplage antiferromagnétique fort
2	Mn <sup>4+</sup>	Mn <sup>4+</sup>		Couplage antiferromagnétique faible
3	Mn <sup>3+</sup>	Mn <sup>4+</sup>		Couplage ferromagnétique modéré
Cation Mn <sup>3+</sup>				Orbitales t <sub>2g</sub> remplies et orbitales e <sub>g</sub> à moitié remplies.
Mn <sup>4+</sup> (ou Mn <sup>3+</sup> si l'orbitale e <sub>g</sub> remplie pointe dans une autre direction)				Orbitales t <sub>2g</sub> remplies et orbitales e <sub>g</sub> vides.
Anion O <sup>2-</sup>				Les orbitales p de l'anion sont pleines. Les orbitales t <sub>2g</sub> doivent être perpendiculaires aux orbitales p.

Fig. I.5. Règles de *Goodenough* pour une liaison *Mn-O-Mn*.

Ce type d'échange est le plus souvent antiferromagnétique et il est notamment dominé la liaison  $Mn^{+3}-O-Mn^{+3}$ . Donc, le super échange est généralement antiferromagnétique tandis que le double-échange est ferromagnétique [11].

### I.1.6.4. Couplage RKKY (Ruderman- Kittel- Kasuya- Yoshida)

L'interaction de type (RKKY) entre les moments magnétiques est basée sur le couplage d'échange entre un ion magnétique et les électrons de la bande de conduction [16]. Elle nécessite la présence des porteurs de charge libres : électrons itinérants ou trous. Les fonctions d'ondes « s » et « d » étant orthogonales, aucun recouvrement orbitaire n'est

possible dans un système idéal. Le spin de l'électron de conduction s'oriente dans l'environnement de l'ion magnétique, dans la polarisation décroît de manière oscillante avec l'éloignement par rapport à l'ion magnétique. Cette interaction est notamment à l'origine du couplage entre les couches magnétiques de Fer dans les premières multicouches de *Fe/Cr/Fe* à présenter de la GMR, dont la nature magnétique. Appliqué aux DMS, la théorie RKKY permet de calculer les interactions d'échange indirect entre moments magnétiques localisés. Cet échange est véhiculé par les électrons et trous provenant de niveaux induits par des impuretés [17].

### I.1.7. Les différents types de DMS

On peut classer les DMS en fonction de leurs matrices semi-conductrices hôte en plusieurs types : Les IV, les IV-VI et les II-VI, et les III- V.

#### I.1.7.1. Les DMS à base des semi-conducteurs IV

Les semi-conducteurs IV (Silicium (*Si*), Germanium (*Ge*)) sont des matériaux appartiennent dernièrement dans le cadre des DMS, grâce aux leurs abondances et coûts d'exploitation bas comme le Silicium qui le candidat préféré. La difficulté d'étudier leur polarisation en spin des porteurs par des moyens optiques à cause des gaps indirects du Silicium et du Germanium. L'utilisation des semi-conducteurs IV généralement pour conséquence de la formation des composés métalliques (siliciures, germaniures) où la présence des phases ferromagnétiques remarquables. [18]

#### I.1.7.2. Les DMS à base des semi-conducteurs IV-VI

Ces matériaux sont composés d'un ou plusieurs éléments de la 4<sup>ème</sup> colonne avec d'autres de la 6<sup>ème</sup> colonne de la classification périodique, par exemple : le sélénure de Gallium (*GaSe*). Ils ont une très grande densité des porteurs, qui sont suffisantes pour les interactions ferromagnétiques véhiculés soient plus fortes que les l'antiferromagnétisme. La possibilité de contrôler l'apparition d'une phase ferromagnétique par la densité de porteurs est connue dans  $Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$  depuis 1986 [19]. Toutes fois, ces matériaux ne sont pas compatibles avec ceux constituant l'électronique moderne, car leur structure cristallographique est différente.

#### I.1.7.3. Les DMS à base des semi-conducteurs II-VI

Ces matériaux sont la résultante de la combinaison d'un élément ou plus de la 2<sup>ème</sup> colonne avec un autre ou plus de la 6<sup>ème</sup> colonne de la classification périodique. Ils présentent

## Chapitre I : Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

un très grand intérêt dans les applications en qualité de mémoire magnétique (MRAM), en supraconductivité, dans les composants magnétiques intégrés, dans l'informatique quantique et surtout dans le domaine émergent la spintronique. 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 [20].

### I.1.7.4. Les DMS à base des semi-conducteurs III- V

Ces matériaux sont des composés formés à partir d'un élément ou plus de la 3<sup>ème</sup> colonne avec un élément ou plus de la 5<sup>ème</sup> colonne du tableau périodique. L'étude des propriétés des alliages binaires possibles de cette combinaison et en particulier la structure de bande montre que les éléments légers donnent des composés à large bande interdite, dont les propriétés se rapprochent de celles des isolants, et à structure de bande indirecte comme les composés qui incluant du Bore, de l'Aluminium, ou de l'Azote, et le Phosphore de Gallium « *GaP* » qui ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide qui demande des semi-conducteurs à forte mobilité des porteurs. D'autre côté, Les éléments lourds comme le Thallium ou le Bismuth donnent des composés à caractère métallique. L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par un autre élément de la même colonne. On sait par exemple d'obtenir des alliages ternaires du type  $Ga_xAl_{1-x}As$ , ou quaternaires comme  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ . Et de même on peut doper les composés binaires par l'un des métaux de transition comme le Vanadium (V), et le Fer (Fe) qui sont l'objectif de ce mémoire, où ils auront ajouté pour le composé binaire : le nitrure d'Aluminium (AlN).

## I.2. Les semi-conducteurs III-V

### I.2.1 : Définition

Les semi-conducteurs de ce type résultent de la combinaison de deux ou plus élément l'un de la 3<sup>ème</sup> colonne (Al, Ga, In, ...etc.) et l'autre de la 5<sup>ème</sup> colonne (N, As, Sb, ... etc.). Le tableau suivant regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut et en bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique).

Tab. I.1. Extrait du tableau périodique.

<i>IIIb</i>	<i>IVb</i>	<i>Vb</i>
<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
<i>B</i>	<i>C</i>	<i>N</i>
<b>Bore</b>	<b>Carbone</b>	<b>Azote</b>
<b>10,81</b>	<b>12,011</b>	<b>14,007</b>
<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>
<b>Aluminium</b>	<b>Silicium</b>	<b>Phosphore</b>
<b>26,982</b>	<b>28,085</b>	<b>30,974</b>
<b>31</b>	<b>32</b>	<b>33</b>
<i>Ga</i>	<i>Ge</i>	<i>As</i>
<b>Gallium</b>	<b>Germanium</b>	<b>Arsenic</b>
<b>69,723</b>	<b>72,630</b>	<b>74,922</b>
<b>49</b>	<b>50</b>	<b>51</b>
<i>In</i>	<i>Sn</i>	<i>Sb</i>
<b>Indium</b>	<b>Etain</b>	<b>Antimoine</b>
<b>114,82</b>	<b>118,71</b>	<b>121,76</b>

## I.2.2. Propriétés structurales

La plupart des matériaux III-V cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc-Blende" présentée sur la (Fig. I.6). 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  $a\sqrt{\frac{3}{4}}$ , où « a » représente le paramètre de maille du matériau. De ce fait, dans les matériaux III-V, les liaisons atomiques ne sont pas simplement covalentes comme dans le silicium. Elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe « V » sur ceux du groupe III. Dans le cas du phosphore d'Indium, le Phosphore possède cinq électrons périphériques et l'indium trois. Dans le cristal, chaque atome de Phosphore est entouré de quatre atomes d'Indium, et chaque atome d'Indium est entouré de quatre atomes de Phosphore. Il se produit alors un échange d'électrons, et le cristal se construit avec les ions ( $P^+$ ) et ( $In^-$ ), qui ont tous

## Chapitre I : Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

quatre électrons périphériques. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement ionique et partiellement covalent des liaisons (semi-conducteurs polaires), qui sont orientées dans l'espace suivant les axes de symétrie d'un tétraèdre régulier.

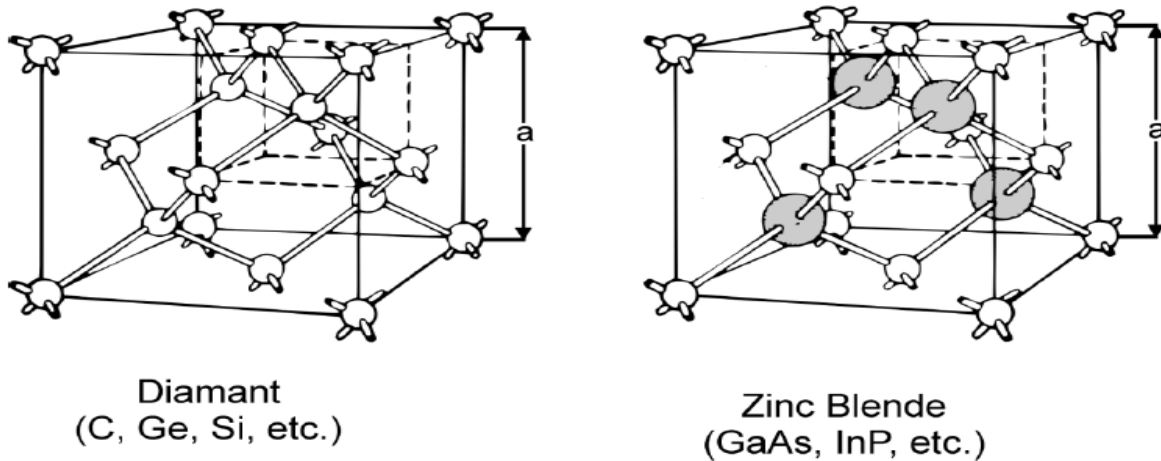


Fig. I.6. Mailles cristallographiques des structures Diamant et Zinc-Blende.

### I.2.3. Propriétés électroniques

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. Les semi-conducteurs III-V que nous utiliserons sont à "transitions directes". Cela signifie que l'énergie minimale de la bande de conduction et l'énergie maximale de la bande de valence sont localisées au centre de la zone de Brillouin, ceci à des conséquences importantes du point de vue des propriétés électroniques et optiques.

### I.2.4. Avantages

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

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

2. Ensuite ils disposent de quelques avantages intrinsèques : grands temps de vie (jusqu'à 100 ns) des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres ; forte efficacité dans la polarisation et l'injection de spin ; localisation des porteurs au sein d'hétéro structures dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques.
3. Ajoutons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux ajustement de gap, du paramètre de maille, des contraintes, en fonction des besoins.
4. Ces matériaux ont également quelques propriétés magnétiques intéressantes ; Bien évidemment, l'existence d'une phase ferromagnétique au-delà de la température ambiante est importante. Citons également le fait que l'importance de leur facteur de *Landé*, qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, assure un *splitting Zeeman* conséquent. Les propriétés dépendantes du spin, telle que la rotation de *faraday* géante est ainsi amplifiée, et un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de *fermi*.

### I.3. Les nitrures

#### I.3.1. Définition

Les nitrures sont tous les matériaux constituant l'Azote (*N*), comme *GaN*, *AlN*, *AlGaN*, ... etc. Les semi-conducteurs qui constituent l'Azote (*N*) possèdent des propriétés physiques qui les placent en excellente position pour un ensemble d'applications en particulier en hyperfréquence de puissance.

#### I.3.2. Les nitrures d'élément III

Ces matériaux font partie des semi-conducteurs III-V car l'Azote (*N*) est un élément de la 5<sup>ème</sup> colonne et l'autre élément doit être de la 3<sup>ème</sup> colonne comme l'Aluminium par exemple où la résultante est : le nitrure d'Aluminium (*AlN*).

##### I.3.2.1. Structures cristallographiques

Les nitrures d'éléments III peuvent exister sous trois formes cristallines différentes (polytypes) : la structure Rock-Salt et la structure Zinc-Blende (ZB) (cubique) et la structure Würtzite (WZ) (hexagonale), toutes deux représentées sur (la Fig. I.7). Dont la structure ZB et WZ les plus étudiées où la structure Zinc-Blende est constituée par deux réseaux cubiques à faces centrées occupés l'un par les atomes du 1<sup>er</sup> élément et l'autre par les atomes de l'autre,



## Chapitre I : Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

et décalés d'un quart de la diagonale principale de la maille soit  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . De la même façon la structure würtzite correspond à deux réseaux hexagonaux composés chacun d'une des deux espèces d'atomes et décalés suivant l'axe « c » de  $\frac{5}{8}$  ième de la maille élémentaire. Ces deux poly-types sont relativement proches d'un point de vue cristallin ; la direction (0001) de la phase hexagonale ne diffère de la direction (111) de la phase cubique que par la séquence d'empilement des plans cristallins (Fig. I.7.A). Il en résulte que les deux structures ne se différencient pour un atome qu'à partir de son troisième voisin (Fig. I. 7.B).

Contrairement à la structure hexagonale thermodynamiquement stable, la structure cubique est métastable. L'écart énergétique pour chaque atome entre les deux phases a été déterminé par des calculs ab-initio conduisant aux valeurs suivantes pour les différents matériaux : -9.88 meV pour *GaN*, -18.41 meV pour *AlN* et -11.44 meV pour *InN* [20]. Malgré ce caractère métastable, la phase cubique peut apparaître, par exemple comme forme parasite dans une couche hexagonale si le cristal possède de nombreux défauts structuraux en particulier des fautes d'empilement. Elle peut également être obtenue sous forme de couche épaisse monophasée en ajustant de façon rigoureuse les paramètres de croissance. Un des points clefs dans la croissance de couches cubiques et hexagonales de bonne qualité est le choix du substrat.

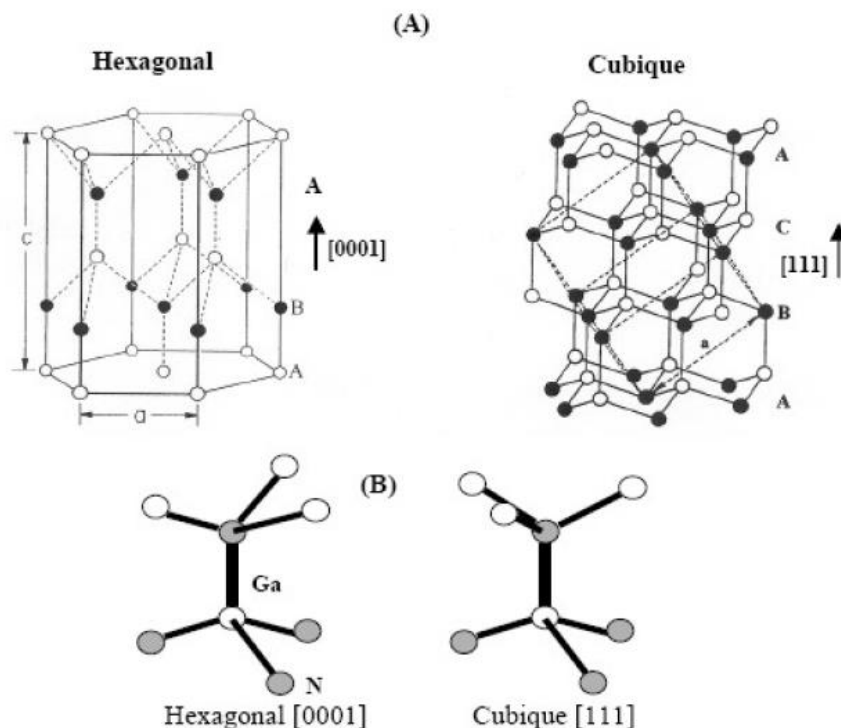


Fig. I.7. Les structures cristallographiques d'un nitrure d'éléments III.

## I.3.2.2. La structure de bande pour les composés binaires

La connaissance de la structure de bande d'un semi-conducteur est essentielle pour la réalisation des dispositifs. Des points importants de la structure de bande est la valeur de l'énergie séparant le maximum de la bande valence du minimum de la bande de conduction ("Gap" du matériau).

Les nitrures d'éléments III possèdent en général un gap direct c'est à dire que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouve alignés dans "l'espace des  $k$ " au centre de la zone de Brillouin. Malgré la similitude entre la direction (111) de la phase cubique et la direction (0001) de la phase hexagonale, nous remarquons d'après (la Fig. I.8.A) que la structure de bande diffère entre les deux phases. Plus précisément au point  $\Gamma$  la où siègent les transitions radiatives pour les deux phases (voir Fig. I. 8. B), le couplage spin-orbite divise le haut de la bande valence en deux niveaux pour la phase cubique. L'un correspond aux bandes de trous lourds (HH), trous légers (LH) dégénères au point  $\Gamma_8$ , le second (état  $\Gamma_7$ ) correspond lui a la bande de trous "split-off" (SH) décalée de par rapport à  $\Gamma_8$ . En plus du couplage spin-orbite, il existe pour la phase hexagonale un champ électrique nommé champ cristallin provenant de la non cubicité de cette phase qui va lever la dégénérescence au point  $\Gamma$  des trous lourds et des trous légers. Ceci va créer trois niveaux énergétiques sur le haut de la bande de valence, conduisant ainsi à l'existence de trois excitons : A, B et C pour la phase hexagonale. Un exciton est la quasi-particule créée par un électron et un trou en interaction coulombienne.

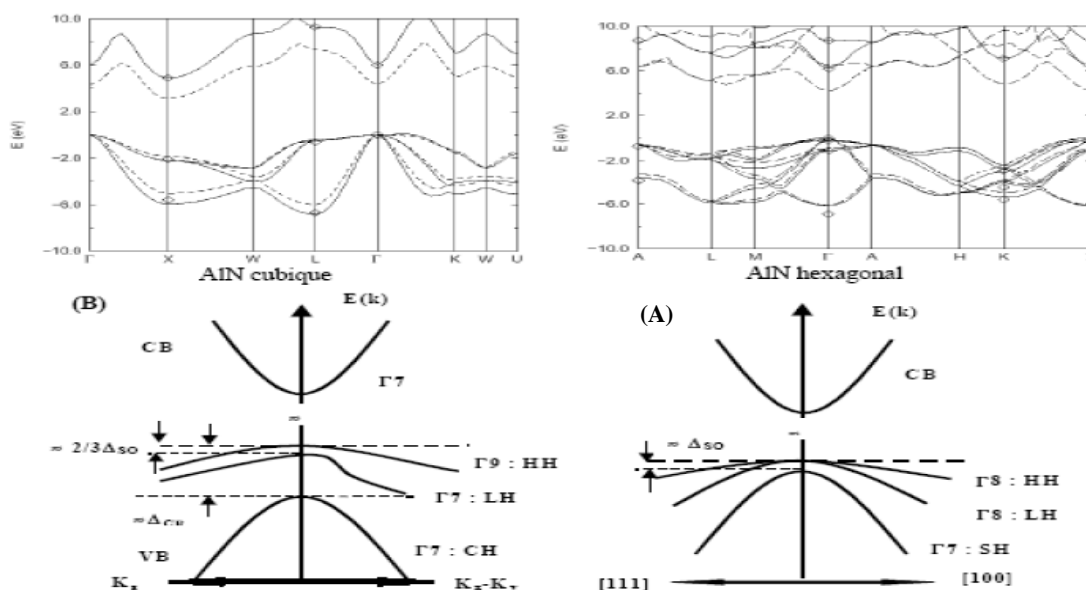


Fig. I.8. La structure de bande d'un nitrure d'éléments III dans deux structures différentes (A) : structure hexagonale, (B) : structure cubique.

## I.4. Le nitrure d'Aluminium (AlN)

Le nitrure d'Aluminium est un composé binaires résulte de la combinaison entre deux élément l'un de la 3<sup>ème</sup> colonne : Aluminium (Al), et l'autre du 5<sup>ème</sup> élément du tableau périodique : Azote (N). Donc, sa formule chimique brute est : AlN.

### I.4.1. Propriétés générales

Tab. I.2. Propriétés générales de nitrure d'Aluminium.

<b>Formule brute</b>
AlN
<b>La masse molaire [g/mol]</b>
40,9781±0,0002
<b>Ma masse volumique [g/cm<sup>3</sup>]</b>
3,255
<b>Température du fusion °C</b>
Décomposition à 2200
<b>Solubilité</b>
Insoluble

### I.4.2. Propriétés cristallographiques

Le nitrure d'Aluminium (AlN) se trouve sous trois formes cristallographiques comme la plupart des nitrure et en particulier les nitrures d'élément III : la structure cubique « Rock-Salt » et « Zinc-Blende », et la structure hexagonale « Würtzite ».

#### I.4.2.1. La structure cubique (Rock-Salt)

Une structure métastable d'AlN cubique type NaCl de groupe d'espace Fm3m (Fig. I.9) a été obtenue par transformation de la phase hexagonale sous haute pression et à haute température. Cette structure présente un paramètre de maille  $a = 4,045 \text{ \AA}$ .

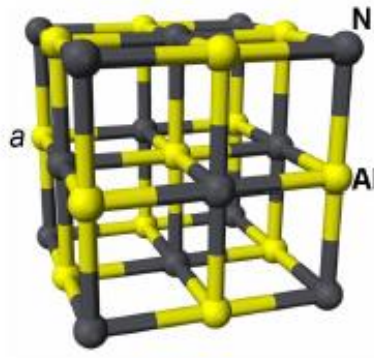


Fig. I.9. La structure Rock-Salt de nitrure d'Aluminium.

### I.4.2.2. La structure cubique (Zinc-Blende)

La forme Zinc-Blende (Fig. I.10) est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées d'atomes d'Azote et d'Aluminium décalés d'un quart d'un vecteur  $(1/4, 1/4, 1/4)$ .

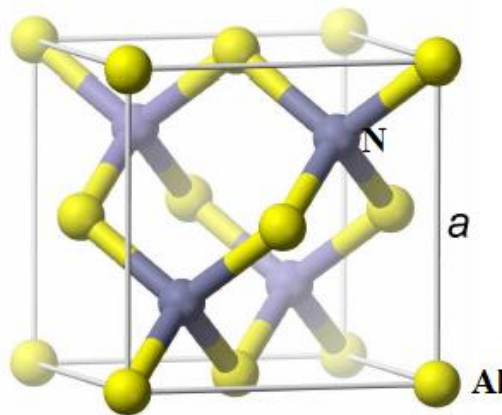


Fig. I.10. La structure Zinc-Blende de nitrure d'Aluminium.

### I.4.2.3. La structure hexagonale (Würtzite)

La structure Würtzite (Fig. I.11) est composée de deux sous-réseaux hexagonaux d'atomes d'Azote et d'Aluminium décalés d'un vecteur  $0,3869 \times (0, 0, 1)$ . Elle est la structure thermodynamiquement stable de groupe d'espace  $P6_3mc$  [21].

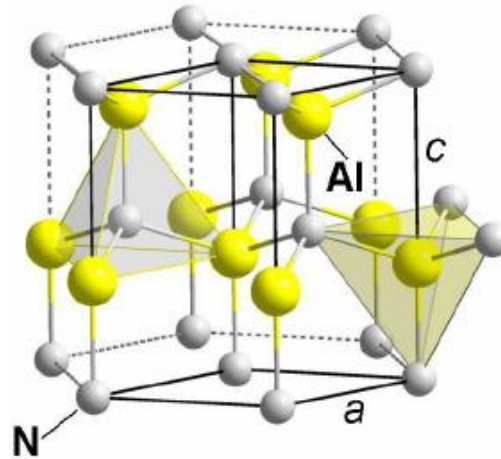


Fig. I.11. La structure Würtzite de nitrure d'Aluminium.

### I.4.3. Propriétés optoélectroniques

Le nitrure d'Aluminium ( $AlN$ ) : Würtzite est un matériau semi-conducteur à grand gap (type III-V et III-N). Il possède une structure de bande à gap direct de 6,2 eV. Le gap est direct car le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction [22].

### I.4.4. Possibilité du dopage

Les nitrures d'Aluminium sont des matériaux semi-conducteurs à grande bande interdite, donc, les recherches basent d'augmenter les propriétés électroniques, optiques et magnétiques. Les métaux de transition sont les candidats préférés de faire ce dopage grâce aux ces larges propriétés électroniques et magnétiques. Ce dopage de base de substitution d'un atome d'Aluminium par d'autre des métaux de transition, l'opération est précise et par des concentrations bien définies (exemple :  $x = 0.125, 0.25, 0.5 \dots$  etc.).

### I.4.5. Applications

Le nitrure d'Aluminium est promis à des applications en optoélectroniques, comme :

1. Les dispositifs à émission UV haute fréquence (LED et LD).
2. Les détecteurs de rayonnements UV.
3. Les transistors de puissance hyperfréquence (HEMT).

## I.5. Les métaux de transition

### I.5.1. Définition

Ces éléments situés dans le milieu du tableau périodique, et ils occupent un nombre important des éléments. Ils ont en général une densité ainsi qu'une température de fusion et de vaporisation élevées, sauf ceux du groupe 12, qui ont au contraire un point de fusion assez bas : le Mercure (*Hg*) est ainsi liquide au-dessus de  $-38,8\text{ }^{\circ}\text{C}$  et le Copernicium (*Cn*) serait peut-être même gazeux à température ambiante. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la sous-couche « *d* » à se délocaliser dans le réseau métallique. Ils aussi ont une bonne conductivité thermique et électrique (par exemple : Fer (*Fe*), Cuivre (*Cu*),...etc.), et de même des propriétés magnétiques (par exemple : le Chrome (*Cr*), le Fer (*Fe*), et Le Vanadium (*V*), ces deux derniers sont les métaux choisis dans ce mémoire.

s Elements										p Elements										
H																			He	
Li	Be	<b>d Elements : transition</b>										B	C	N	O	F	Ne			
Na	Mg																			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
Fr	Ra	Ac	<b>f Elements</b>																	
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

44,956	47,867	50,942	51,996	54,938	55,845	58,933	58,693	63,546	65,39
<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>
<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>30</b>
88,906	91,224	92,906	95,94	98,906	101,07	102,91	106,42	107,87	112,41
<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>
<b>39</b>	<b>40</b>	<b>41</b>	<b>42</b>	<b>43</b>	<b>44</b>	<b>45</b>	<b>46</b>	<b>47</b>	<b>48</b>
138,91	178,49	180,95	183,84	186,21	190,23	192,22	195,08	196,97	200,59
<b>La</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>	<b>Hg</b>
<b>57</b>	<b>72</b>	<b>73</b>	<b>74</b>	<b>75</b>	<b>76</b>	<b>77</b>	<b>78</b>	<b>79</b>	<b>80</b>

Fig. I.12. Les métaux de transition dans le tableau périodique.

## I.5.2. Le Vanadium et le Fer

Le Vanadium (V) et le Fer (Fe) sont des métaux de transition, ils sont durs et ductiles, ils sont principalement utilisés dans les alliages (comme un dopant).

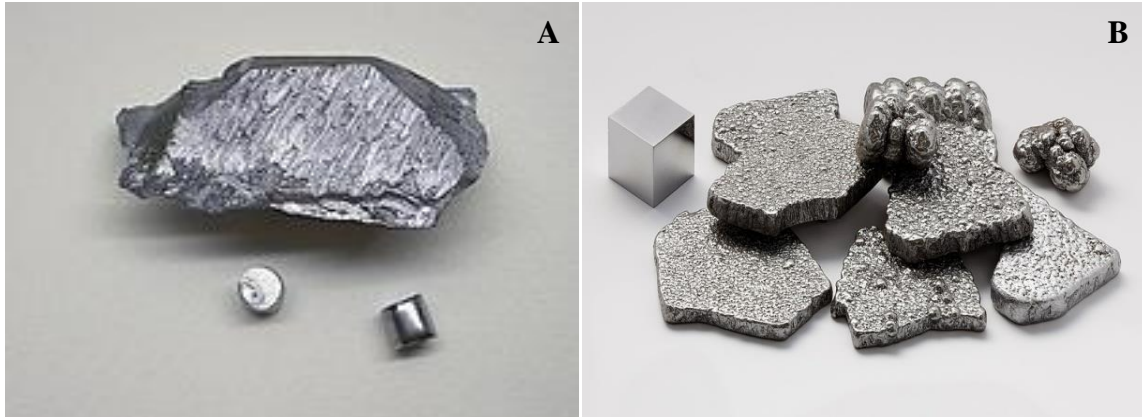


Fig. I.13. Deux échantillons : A : le Vanadium, B : le Fer.

### I.5.2.1. Propriétés générales

On cite quelques propriétés de Vanadium (V) et de Fer (Fe) dans le tableau suivant :

Tab. I.3. Propriétés générales de Vanadium et de Fer.

Le Vanadium	Le Fer
Etat ordinaire	Etat ordinaire
Solide	Solide
Masse molaire [g/mol]	Masse molaire [g/mol]
50,942	55,845
Masse volumique [g/cm <sup>3</sup> ]	Masse volumique [g/cm <sup>3</sup> ]
6,0	7,874
Température de fusion [°C]	Température de fusion [°C]
1910	1538
Résistivité électrique μΩ.cm	Résistivité électrique μΩ.cm
19,68	0,97

### I.5.2.2. La structure cristallographique

Le Vanadium et le Fer en générale, se cristallisent en structure cristalline cubique centré (CC), de groupe d'espace « Im3m », et paramètre de maille a=302,40 pm (pour le Vanadium), et a=286,645 pm (pour le Fer).

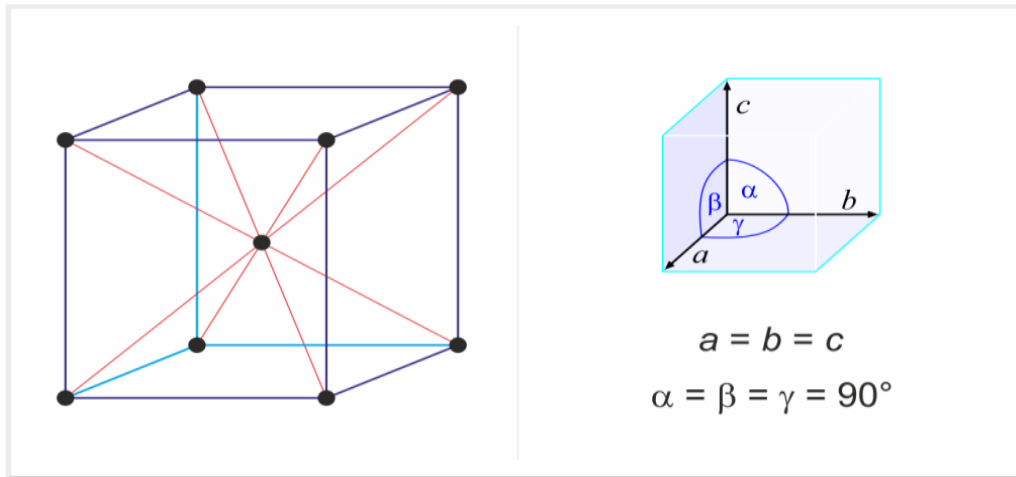
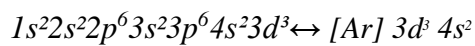


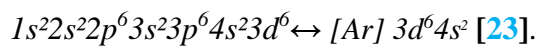
Fig. I.14. La structure cristallographique (CC) de Vanadium et de Fer.

### I.5.2.3. La configuration électronique

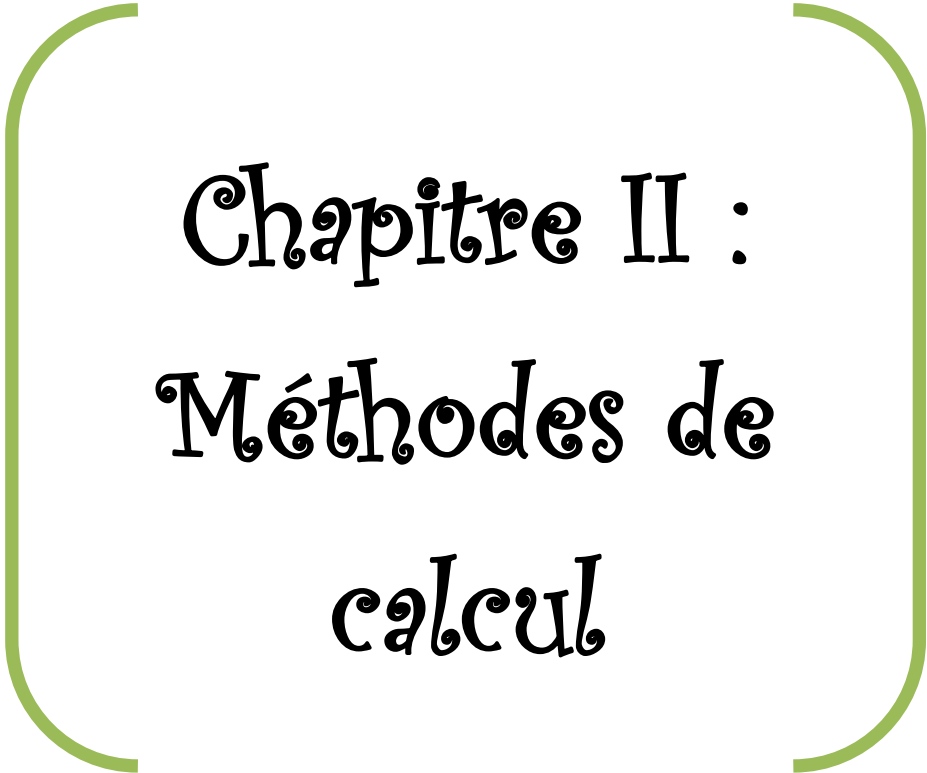
- Le nombre de charge de Vanadium est de 23, donc, la configuration électronique devient :



- Le nombre de charge de Fer est de 26, donc, la configuration électronique devient :







Chapitre II :  
Méthodes de  
calcul

## Méthodes de calcul

### II.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

#### II.1.1. Equation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal

Le problème théorique fondamental de la physique est de comprendre l'association des particules (ions et électrons) dans les solides, la physique classique est insuffisante pour résoudre ce problème, donc, on va le traiter par la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

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

Où : E : est l'énergie totale du système.

$\Psi$  : est la fonction d'onde du système.

H : est l'Hamiltonien total du système.

On peut écrire les équations du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal par l'Hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons). Hamiltonien d'un cristal s'écrit :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} : \text{l'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} : \text{l'énergie cinétique des électrons.}$$

$$\hat{V}_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$\hat{V}_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

L'équation (II.1), c'est l'équation d'*Erwin Schrödinger* (1926) avec  $\hat{H}_T$  est 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 », ces 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 réparties sur trois niveaux :

1. L'approximation de *Born-Oppenheimer*.
2. L'approximation de *Hartree-Fock* ou le formalisme de la *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)*.
3. Les approximations inhérentes à la résolution des équations.

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

Selon *Born et Oppenheimer* [24], les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc, plus lents, alors, on néglige le mouvement des noyaux 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 «  $\hat{T}_n$  » et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.2) devient :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.3})$$

L'approximation de *Born-Oppenheimer* est adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, qui est la solution de l'équation de *Schrödinger* dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\Psi(R, r) = \Psi_n(R) \cdot \Psi_e(r) \quad (\text{II.4})$$

Où :  $\Psi_n(R)$  : est la fonction d'onde nucléaire.

$\Psi_e(r)$  : est la fonction d'onde électronique.

Il existe plusieurs méthodes pour résoudre l'équation II.3, dont les premières sont celles de *Hartree* [25] et *Hartree-Fock* [26] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)*.

### II.1.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La *DFT* (théorie de la fonctionnelle de la densité), de son nom, elle est basée sur la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas de la méthode de *Hartree et Hartree-Fock* [25,26].

En fait, l'idée utilisée la densité électronique débite avec les travaux de *Thomas* [27] et *Fermi* [28] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de *Hartree-Fock* à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. *Dirac* a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de *Thomas* et *Fermi* une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

#### II.1.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la *théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)* est basé sur les deux théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* [29].

Premièrement, *Hohenberg* et *Kohn* ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique  $\rho(r)$  permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, « *l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique* », soit :

$$E = E[\rho(r)] \tag{II.5}$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode *Hartree-Fock*, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur d'Hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur d'Hamiltonien peut être déterminé et à travers cet Hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

## Chapitre II : Méthodes de calcul

Deuxièmement, **Hohenberg** et **Kohn** ont montré que : « pour un potentiel «  $V_{ext}$  » et un nombre d'électrons  $N$  donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité  $\rho(\mathbf{r})$  correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$  ».

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.6})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II.7})$$

Où  $V_{ext}(r)$  : représente le potentiel externe agissant sur les particules et  $F[\rho(\vec{r})]$  représente la **fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn**, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (\text{II.8})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de **Hohenberg** et **Kohn** ne donne aucune indication de la forme de  $F[\rho(\vec{r})]$ .

### II.1.3.2. Les équations de Kohn et Sham

**Kohn** et **Sham** (KS) [30] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Pour ce système fictif, les théorèmes de **Hohenberg** et **Kohn** s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité  $F[\rho(\vec{r})]$  pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.9})$$

Où :  $T_0[\rho(\vec{r})]$  : est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant,  $E_H[\rho(\vec{r})]$  : désigne le terme de **Hartree** (l'interaction de **Coulomb** classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge),  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  : est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter-électronique appelée **énergie d'échange-corrélation** et  $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de **Hartree** et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle

et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de **Hartree** sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ .

L'équation de **Schrödinger** à résoudre dans le cadre de l'approche de **Kohn** et **Sham** est de la forme :

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{II.10})$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} \quad (\text{II.11})$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.12})$$

Et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.13})$$

Les équations (II.10) correspondent aux équations de **Kohn** et **Sham** et doivent être résolues de façon auto-cohérente, *i.e.* en débutant à partir d'une certaine densité initiale,  $V_{eff}(\vec{r})$  est obtenu pour lequel l'équation (II.9) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé.

Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, *i.e.* jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

### II.1.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation

L'élaboration des équations de **Kohn** et **Sham** a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . Ainsi, pour résoudre les équations de **Kohn** et **Sham**, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : L'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de **Pauli** qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie

de *Hartree-Fock* à cause de l'antisymétrie du déterminant de *Slater* représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter-électronique coulombienne en  $\frac{1}{|r-r'|}$ . Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

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.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

### II.1.3.3.a. L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation : LDA*), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- ✓ Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point  $r$ .
- ✓ La densité  $\rho(r)$  est une fonction variant lentement vis-à-vis de  $r$ .

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de  $E_{xc}[\rho(r)]$  à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

L'énergie d'échange-corrélation (*LDA*) peut être écrite sous la forme:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.14})$$

Dans laquelle  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ , le potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II.15})$$

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la *LDA* doit être alors étendue à l'*Approximation de la Densité Locale*

## Chapitre II : Méthodes de calcul

de Spin (**LSDA** : **Local Spin Density Approximation**), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.16})$$

La **LDA** suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.17})$$

Où :  $\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  : est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$  : est l'énergie de corrélation.

L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en  $\rho^{1/3}$  par la formule de **Dirac-Fermi** et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.4581/r_s \quad (\text{II.18})$$

Avec :  $\rho = \left(\frac{4\pi r_s^3}{3}\right)^{-1}$ . Le terme de corrélation a été estimé en premier par **Wigner** par :

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (\text{II.19})$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par **Ceperly** et **Alder** [31], et a été donnée par **Perdew** et **Zunger** [32] par :

$$\varepsilon_c[\rho(\vec{r})] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \quad r_s > 1 \quad (\text{II.20})$$

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s \quad r_s < 1 \quad (\text{II.21})$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de **Kohn** et **Sham** [28], **Hedin** et **Lundqvist** [33] et **Perdew** et **Wang** [34].

### II.1.3.3.b. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

C'est une amélioration de la **LDA** dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient  $|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|$ . Ainsi la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

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

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II.22})$$

Où :  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$  : représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.



L'utilisation des fonctionnelles de type **GGA** permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la **LDA** en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la **DFT** par les chimistes dans les années 90.

On trouve différentes paramétrisations pour la **GGA** dont celles de *Perdew et al* (1991) [35] et *Perdew et al* (1996) [36] et les versions les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* [14] et *Perdew* [38].

### II.1.3.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de **Kohn** et **Sham** (II.9) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de **Kohn-Sham** (**KS**) écrites sous la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.23})$$

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

La résolution des équations de **Kohn** et **Sham** revient à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de **KS** pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de (la Fig. II.1). On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.24})$$

Où  $H$  représente la matrice Hamiltonienne et  $S$  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 (II.13).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.25})$$

$i$  : représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

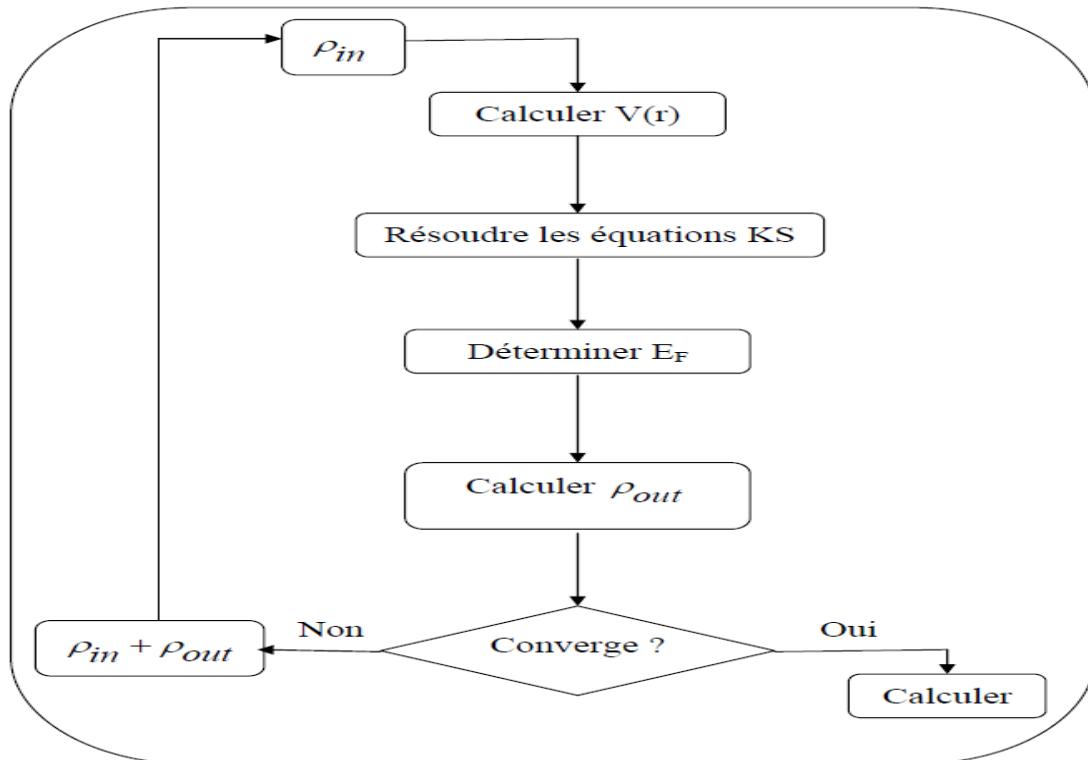


Fig. II.1. Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

### II.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- ✓ Les méthodes *empiriques* pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- ✓ Les méthodes *semi-empiriques* pour lesquelles les calculs nécessitant à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- ✓ Les méthodes *ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de *premier principe*, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de *Schrödinger* et basées sur la *théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)* :

- ✓ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (**LCAO**) [39, 40], utilisables, par exemple, pour les bandes «*d*» des métaux de transition.
- ✓ Les méthodes dérivées des *ondes planes orthogonalisées* (**OPW**) [40,41] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «*s-p*» des métaux simples.
- ✓ Les méthodes cellulaires du type *ondes planes augmentées* (**APW**) [42] et la méthode de la fonction de **Green** de **Korringa, Kohn** et **Rostoker** (**KKR**) [43, 44] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par **Andersen** [45] : *Ondes planes augmentées linéarisées* (**LAPW**) et *orbitales «Muffin-Tin» linéarisées* (**LMTO**), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

### II.2.1. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode **LAPW** (*Linearized Augmented Plane Wave*) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (**APW**) élaborée par **Slater** [42, 46, 47]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode **APW**.

#### II.2.1.1. La méthode APW

**Slater** expose la méthode **APW** (*Augmented Plane Wave*) dans son article [42]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (**APW**) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de **Kohn-Sham**.

Dans le schéma de l'**APW**, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- ✓ Des sphères (**MT**) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons  $R_\alpha$ .
- ✓ Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (**MT**) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère **MT** de rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de **Schrödinger** à l'intérieur de la sphère **MT** et ondes planes dans la région interstitielle (Fig. II.2).

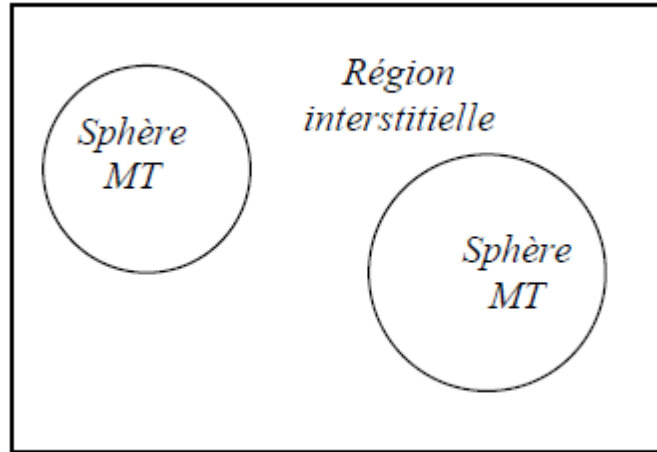


Fig. II.2. Potentiel « Muffin-Tin » (MT).

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.26})$$

Où  $R_\alpha$  est le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.27})$$

$V(r)$  : représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.32) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [45] comme le montre l'équation de **Schrödinger** suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.28})$$

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 (II.28) et en l'intégrant par parties.

**Slater** justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de **Schrödinger** lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque «  $E_l$  » est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

## Chapitre II : Méthodes de calcul

Pour assurer la continuité de la fonction  $\varphi(r)$  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. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.29})$$

L'origine est prise 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 (**APW**). Les fonctions **APW** 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.34). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère  $MT$ , entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode **APW** ont été apportées, notamment celles proposées par **Koelling** [48] et par **Andersen** [45]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\varphi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode **FP-LAPW**.

### II.2.1.2. Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode **LAPW**, les fonctions de base dans les sphères  $MT$  sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)\dot{Y}_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode **APW** (II.28) et la fonction  $\dot{U}_l(r)\dot{Y}_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) \quad (\text{II.30})$$

## Chapitre II : Méthodes de calcul

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l(r)$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions **LAPW** sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode **APW**. A l'intérieur des sphères, les fonctions **LAPW** sont mieux adaptées que les fonctions **APW**. 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 **APW** constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l(r)$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.32})$$

Où :  $O((E - E_l)^2)$  : 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, 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 **LAPW** forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode **APW**. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l(r)$  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 **LAPW**.

**Takeda** et **Kubler** [49] 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 **LAPW** standard pour  $N = 2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour  $N > 2$ .

## Chapitre II : Méthodes de calcul

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* [50] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *cut-off* des ondes planes.

### II.2.2. 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 *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 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 d'  $E_l$ . 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.2.3. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode *LAPW* est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [45]. 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* [51,52] et les métaux de transition [53,54]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

#### II.2.3.1. La méthode *LAPW+LO*

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. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir

d'une seule fenêtre d'énergie. *Singh* [50] a donné ces orbitales, notées « **LO** » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode **LAPW** est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode **LAPW** dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

### II.2.3.2. La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans 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** mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes **APW** et **LAPW+LO** acquièrent toutes deux une limitation importante.

*Sjösted*, *Nordström* et *Singh* [55] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode **APW** et ceux de la méthode **LAPW+LO**. Cette méthode est appelée « **APW+lo** » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode **LAPW+LO**) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode **APW**. Elle consiste à utiliser une base **APW** standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « **APW+lo** » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- ✓ Des ondes planes **APW** avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :



$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

✓ Des orbitales locales différentes de celles de la méthode *LAPW+LO* définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

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* [56].

### II.2.4. Le concept de la méthode *FP-LAPW*

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*) [57] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils 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-Potential* ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère *MT* et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.36})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

### II.3. Le code de WIEN2k

La méthode *FP-LAPW* a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par *Blaha, Schwarz* et leurs collaborateurs [2]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [58], les minéraux [59], les surfaces des métaux de transition [60], les oxydes non ferromagnétiques [61], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [62].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [63], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [64]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la (Fig. II.3). Les différents programmes indépendants que comprend

## Chapitre II : Méthodes de calcul

le code WIEN 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 :

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.

*SYMMETRY* : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de 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.

2. **Calcul auto-cohérent (ou 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).

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.

## Chapitre II : Méthodes de calcul

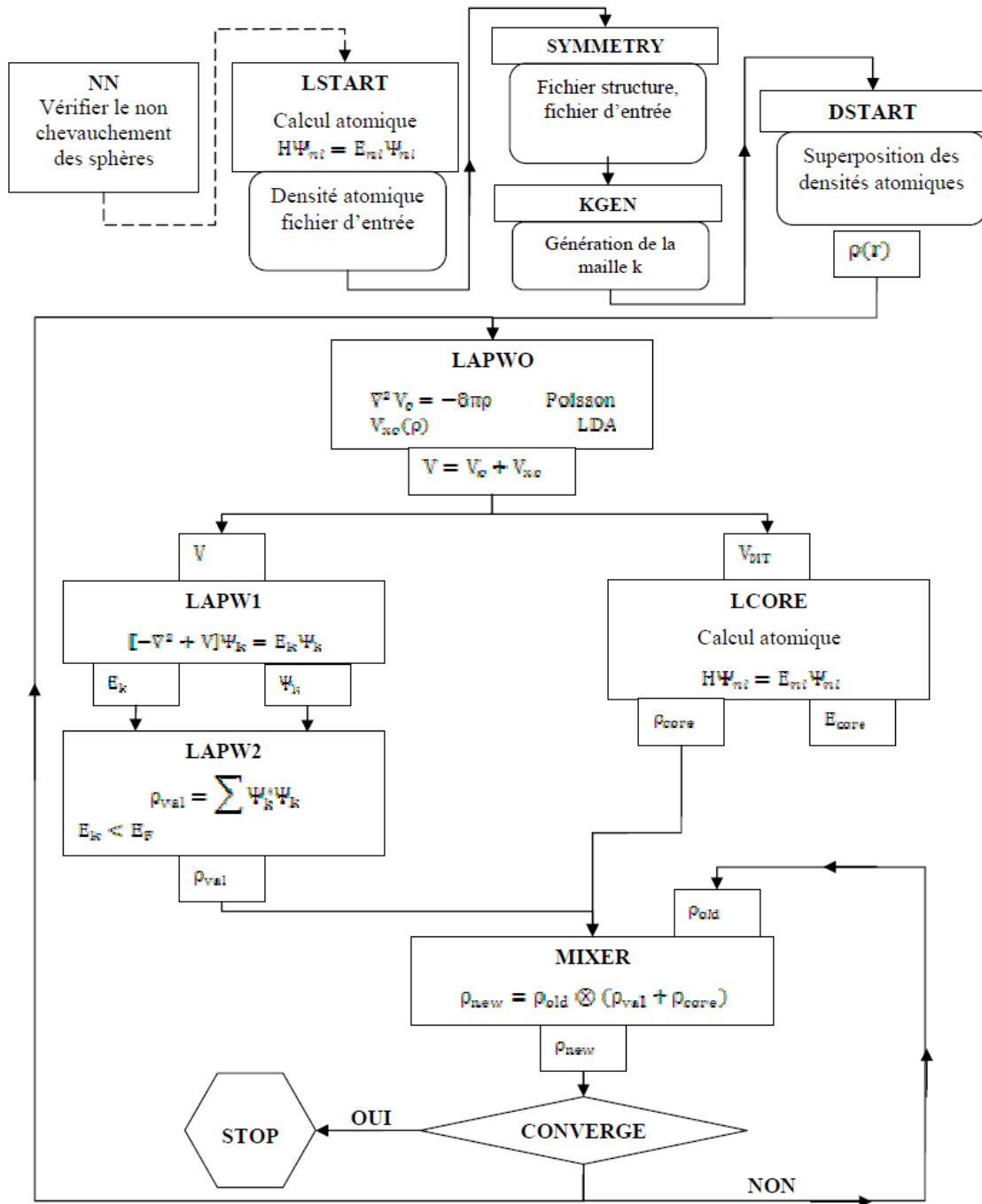
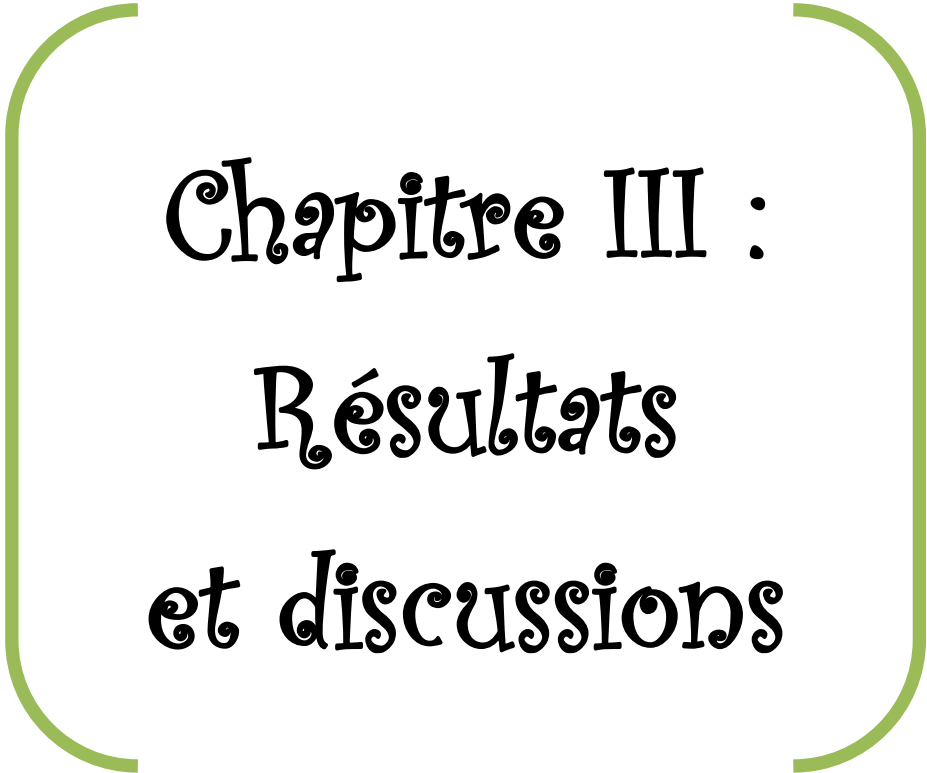


Fig. II.3. L'organigramme du code WIEN.



Chapitre III :  
Résultats  
et discussions

### Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de nos calculs. Il est divisé en deux parties :

- Dans la première partie, nous étudions le semi-conducteur binaire (nitride d'Aluminium ( $AlN$ ) dans sa structure Zinc-Blende (ZB) pour déterminer ses propriétés structurales et électroniques.
- Dans la deuxième partie, nous étudions l'effet du dopage par le Vanadium (V), et le Fer ( $Fe$ ) sur le composé binaire  $AlN$ , et nous déterminons les propriétés (structurales et électroniques) de semi-conducteurs magnétiques dilués ( $Al_{1-x}TM_xN$ ), avec ( $TM = V$  et  $Fe$  et  $x = 0.125, 0.25$  et  $0.5$ ).

#### III.1. Le composé binaire « le nitride d'Aluminium » ( $AlN$ )

##### III.1.1. Méthode de calcul

Nos calculs sont basés sur la *théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)* en utilisant la *méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)* [65] implémentée dans le code **Wien2k**. Nous avons utilisé : l'*approximation du gradient généralisé (GGA)* [66] pour déterminer le potentiel d'échange et corrélation.

La résolution des équations de **Kohn** et **Sham** dans le code **Wien2k** est effectué en deux étapes : l'initialisation et le cycle auto-cohérent.

L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrée dans le but de définir une densité de départ, laquelle est utilisée dans le cycle auto-cohérent pour la détermination du potentiel et ainsi la résolution de l'équation de **Schrödinger** qui donne les valeurs propres et les fonctions propres. Par suite, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

La configuration électronique d' $AlN$  est :  $Al : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$  ( $Al : [Ne] 3s^2 3p^1$ ),  $N : 1s^2 2s^2 2p^3$  ( $N : [He] 2s^2 2p^3$ ).

Les valeurs des rayons *muffin-tin (RMT)* utilisées sont : 1.74 et 1.66 pour l'atome d'Aluminium ( $Al$ ) et l'atome d'Azote ( $N$ ) respectivement.

## Chapitre III : Résultats et discussions

Le nitrure d'Aluminium ( $AlN$ ) a une structure de zinc-Blende avec le groupe d'espace 216 (F43m) dans lequel l'atome d' $Al$  se trouve à  $(0, 0, 0)$  et l'atome  $N$  à  $(0,25, 0,25, 0,25)$ .

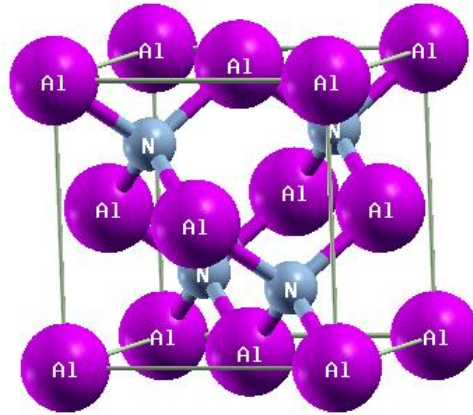


Fig. III.1. La structure Zinc-Blende :  $AlN$ .

Nous avons pris le soin d'effectuer un teste de convergence des paramètres essentiels de la méthode *FP-LAPW*, à savoir le produit  $RMT * K_{max}$  (où  $RMT$  représente le rayon de *muffin-tin* et  $K_{max}$  est le *cut-off* des ondes planes) qui détermine les fonctions de base ou la taille de la matrice, et le nombre des points «  $k$  » utilisés dans l'intégration de la première zone de Brillouin. Les valeurs trouvées sont :  $RMT * K_{max} = 7.0$  et 1000 *k-points*.

### III.1.2. Les propriétés structurales

Les propriétés structurales sont obtenues par une minimisation de l'énergie totale en fonction du volume de nitrure d'Aluminium ( $AlN$ ) dans la structure de zinc-Blende (voir la Fig. III.2). Nous calculons la constante de réseau  $a$ , le module de compressibilité ( $B_0$ ), et la dérivé du module de compressibilité ( $\dot{B}_0$ ) en ajustant l'énergie totale en fonction du volume en fonction de l'équation de *Murnaghan* d'état [67] :

$$E(V) = E_0(V) + \frac{BV}{\dot{B}(\dot{B}-1)} \left[ B \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\dot{B}} - 1 \right] \quad (III.1)$$

Le module de compression est déterminé au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation :

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

Dans le Tab. III.1 nos résultats d'optimisation de la structure de zinc-Blende (ZB)  $AlN$  avec le calcul *GGA* sont résumés et comparés avec ceux des autres calculs.

## Chapitre III : Résultats et discussions

Tab. III.1. Le paramètre du réseau  $a$ , Module de compressibilité ( $B_0$ ), la dérivée du module de compressibilité ( $\dot{B}_0$ ) d' $AlN$ .

Composé	a(Å)	B <sub>0</sub> (GPa)	$\dot{B}_0$
<i>AlN</i>	4.4064 - 4.409 [68]	195.2597 – 193.3 [68]	4.3573 – 3.8 [68]

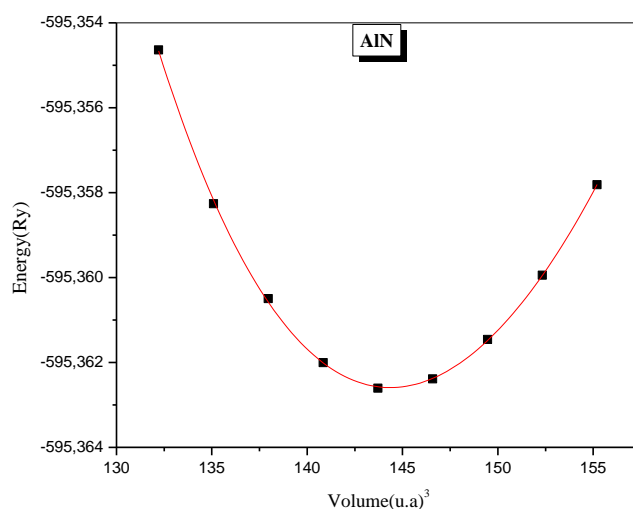


Fig. III.2. L'énergie totale en fonction du volume pour  $AlN$ .

### III.1.3. Les propriétés électroniques

#### III.1.3.1. Structure de bande

La structure de bande électronique de zinc-Blende  $AlN$  à la pression normale le long de principaux points de symétrie dans la zone de Brillouin est présentée dans (la Fig. III.3). La largeur de bande interdite pour  $AlN$  est indirecte, elle se situe entre le point  $\Gamma$  (le maximum de bande de valence) et le point  $X$  (le minimum de bande de conduction), il a donc une bande interdite indirecte  $\Gamma - X$ , le gap de bande indirect est 3.351 eV, R. Ahmed et al [69] avec approximation  $GGA$  trouvent une valeur de 3.31eV.

Tab. III.2. Bande interdite d'énergie en (eV) pour  $AlN$ .

Composé	Méthode	E <sub>xc</sub>	Energie de bande (eV)	Type de bande
<i>AlN</i>				
<b>Ce travail</b>	<i>FP-LAPW</i>	<i>GGA</i>	Eg ( $\Gamma^v - X^c$ ) 3.351	Indirecte
	<i>FP-LAPW</i>	<i>LDA</i>	Eg ( $\Gamma^v - X^c$ ) 3.19 [70]	Indirecte
	<i>FP-LAPW</i>	<i>GGA</i>	Eg ( $\Gamma^v - X^c$ ) 3.31 [69]	Indirecte

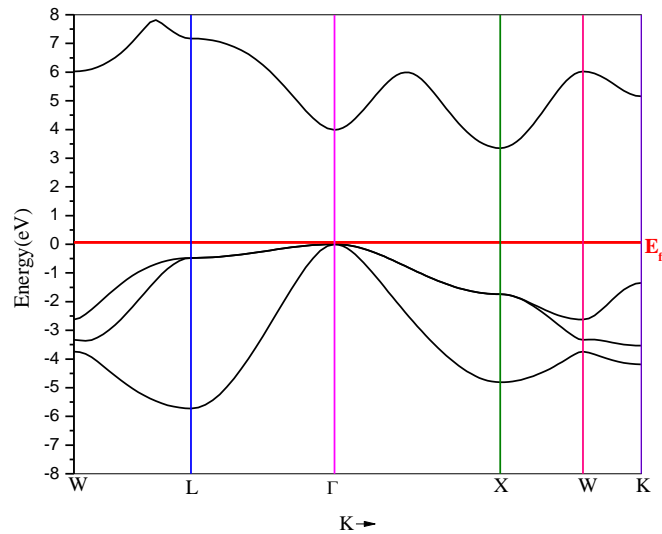


Fig. III.3. La structure de bande d'AlN.

### III.1.3.2. Densité d'états

Un facteur essentiel dans la détermination des propriétés électroniques des solides est la distribution de l'énergie de la bande de valence et la bande de conduction. L'analyse des fonctions diélectriques, les propriétés de transport, des spectres de photoémission de solides nécessite la connaissance de la densité d'états électroniques (DOS).

Afin de vérifier la précision de nos résultats sur la structure de bande, nous présentons la DOS calculée d'AlN dans la structure de zinc-Blende. La DOS est calculé en utilisant 1000 *k-points* dans l'IBZ.

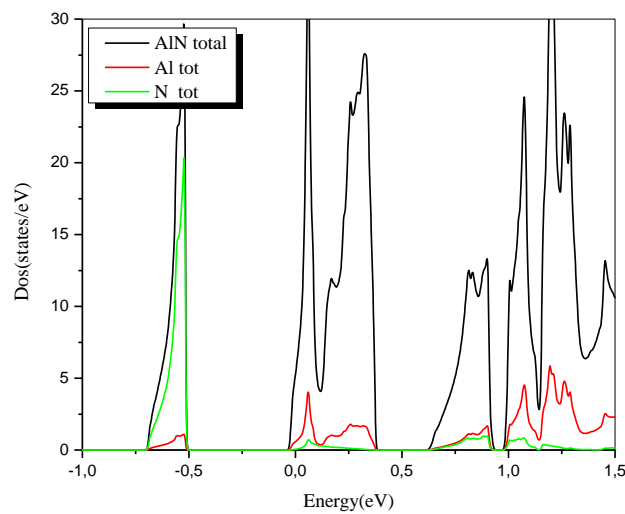


Fig. III.4. La Dos totale d'AlN.



## Chapitre III : Résultats et discussions

Dans la (Fig. III.4), nous montrons la densité totale calculée pour  $AlN$ , la densité d'état d'un système décrit le nombre d'états à chaque niveau d'énergie qui sont disponibles pour être occupés : Dans la densité d'état totale, présentée entre -1.0 et 1.5 eV, on distingue trois parties :

- Une partie inférieure des bandes de valence entre -0.7 et -0.5 eV dominée par l'atome  $N$ .
- Une partie plus supérieure entre 0 et 0.375 eV où une contribution forte d' $Al$ .
- Une partie encore plus supérieure entre 0.9375 et 1.00 eV et entre 1.00 et 1.5 eV une petite contribution à l'atome  $N$  à une petite contribution de l'atome  $Al$ .

### III.2. $AlN$ dopé au $TM$ ( $TM = V$ et $Fe$ )

Dans cette section, nous présentons une étude théorique des propriétés structurales et électroniques, pour  $Al_{1-x}TM_xN$ , ( $TM = V$  et  $Fe$ ) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (**FP-LAPW**) avec l'approximation du gradient généralisé (**GGA**). Nous avons analysé la dépendance de la valeur de paramètre structurale sur la composition  $x$  dans la gamme de  $x = 0.125$ ,  $x = 0.25$  et  $x = 0.50$ .

#### III.2.1. Méthode de calcul

Les propriétés structurales et électriques de  $Al_{1-x}TM_xN$  ( $TM = V$  et  $Fe$ ) peuvent être étudiés en utilisant l'énergie totale et calculs de structure électronique basée sur l'approximation du gradient généralisé (**GGA**) par la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**). La configuration électronique est :  $Al$  :  $[Ne] 3s^2 3p^1$ , et  $N$  :  $[He] 2s^2 2p^3$ , et la configuration électronique des  $TM$  sont :  $V$  :  $[Ar] 4s^2 3d^3$ , et  $Fe$  :  $[Ar] 4s^2 3d^6$ , pour la configuration électronique des ions  $TM$  que nous utilisons :  $V^{+3}$  :  $[Ar] 3d^2$  (avec 2 électrons à l'état  $e_g$ ),  $Fe^{+3}$  :  $[Ar] 3d^5$  (avec 2 électrons  $e_g$  et 3 électrons à  $t_{2g}$ ).

Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (**GGA**) pour le calcul de l'énergie d'échange-corrélation, mis en œuvre dans le code **WIEN2k** [65]. Afin d'atteindre les valeurs propres convergence de l'énergie, les fonctions d'onde dans la région interstitielle ont été élargis en ondes planes avec un *cut-off*  $k_{max}RMT = 8$  (où  $RMT$  est le rayon moyen des sphères de  $MT$ ). 64 *k-points* particuliers sont prises dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ). Les valeurs des rayons *muffin-tin* ( $RMT$ ) utilisées sont : 1.74 et 1.66 pour l'atome d'Aluminium ( $Al$ ) et l'atome d'Azote ( $N$ ) respectivement. Le nitrure d'Aluminium ( $AlN$ ) a une structure de Zinc-Blende avec le groupe d'espace 216 (F43m) dans lequel l'atome d' $Al$

se trouve à (0, 0, 0) et l'atome  $N$  à (0,25, 0,25, 0,25). Quand  $TM$  est dopé avec une concentration  $x = 0.125$ , les calculs sont réalisés avec une supercell : 16 atomes par maille construit en prenant  $2 \times 1 \times 1$  l'unité standard nous remplaçons atome d' $Al$  à (0, 0, 0) par un  $TM$  ( $TM = V$ , et  $Fe$ ). Pour  $x = 0.25$  et  $x = 0.5$ , les calculs sont réalisés avec une supercell : huit atomes, construit en prenant  $1 \times 1 \times 1$  cellule unité standard. Pour  $x = 0.25$ , nous remplaçons un atome d' $Al$  à (0, 0, 0) par  $TM$ . Et pour  $x = 0.5$ , nous remplaçons deux atomes d' $Al$  par deux  $TM$ . Le processus d'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie totale calculée du cristal en convergence à moins de  $10^{-4}$  Ryd.

### III.2.2. Les propriétés structurales

L'objectif de cette section est de savoir comment les propriétés structurales et électroniques des alliages semi-conducteurs changent en fonction de la composition  $x$  du ternaires  $Al_{1-x}TM_xN$ , avec  $x = 0.125, 0.25$  et  $0.5$ . Pour toutes compositions d'  $Al_{1-x}TM_xN$  une optimisation structurale est effectuée par minimisation de l'énergie totale par rapport au volume de la cellule unitaire en utilisant l'équation de *Murnaghan* [67]. Le paramètre du réseau  $a$ , module de compressibilité ( $B_0$ ) et la dérivé du module de compressibilité ( $\dot{B}_0$ ), les différentes concentrations de  $TM$  en  $AlN$  sont résumés dans le (Tab. III.3). Il est bien connu que les paramètres structurales varient en fonction de la composition dans les alliages semi-conducteurs classiques.

## Chapitre III : Résultats et discussions

Tab. III.3. Le paramètre du réseau  $a$ , module de compressibilité ( $B_0$ ), dérivée du module de compressibilité ( $\dot{B}_0$ ) de :  $Al_{1-x}TM_xN$ .

Composé	x	a(Å)	B <sub>0</sub> (GPa)	$\dot{B}_0$
$Al_{1-x}V_xN$	0.00	4.4064	195.2597	4.3573
	0.125	4.520	184.7712	3.8250
	0.25	4.4654	185.3765	3.5121
	-	4.3885 [71]	207.4271 [71]	4.4870 [71]
	0.50	4.4811	179.5836	3.2122
	-	4,3826 [70]	212.6800 [70]	4.9667 [70]
$Al_{1-x}Fe_xN$	0.00	4.4064	195.2597	4.3573
	0.125	4.520	189.2223	3.7721
	-	4.337 [72]	213.86 [72]	3.99 [72]
	0.25	4.4495	187.0346	3.6016
	-	4.4638 [70]	199.4842 [70]	4.6864 [70]
	0.50	4.4074	172.0149	3.4143

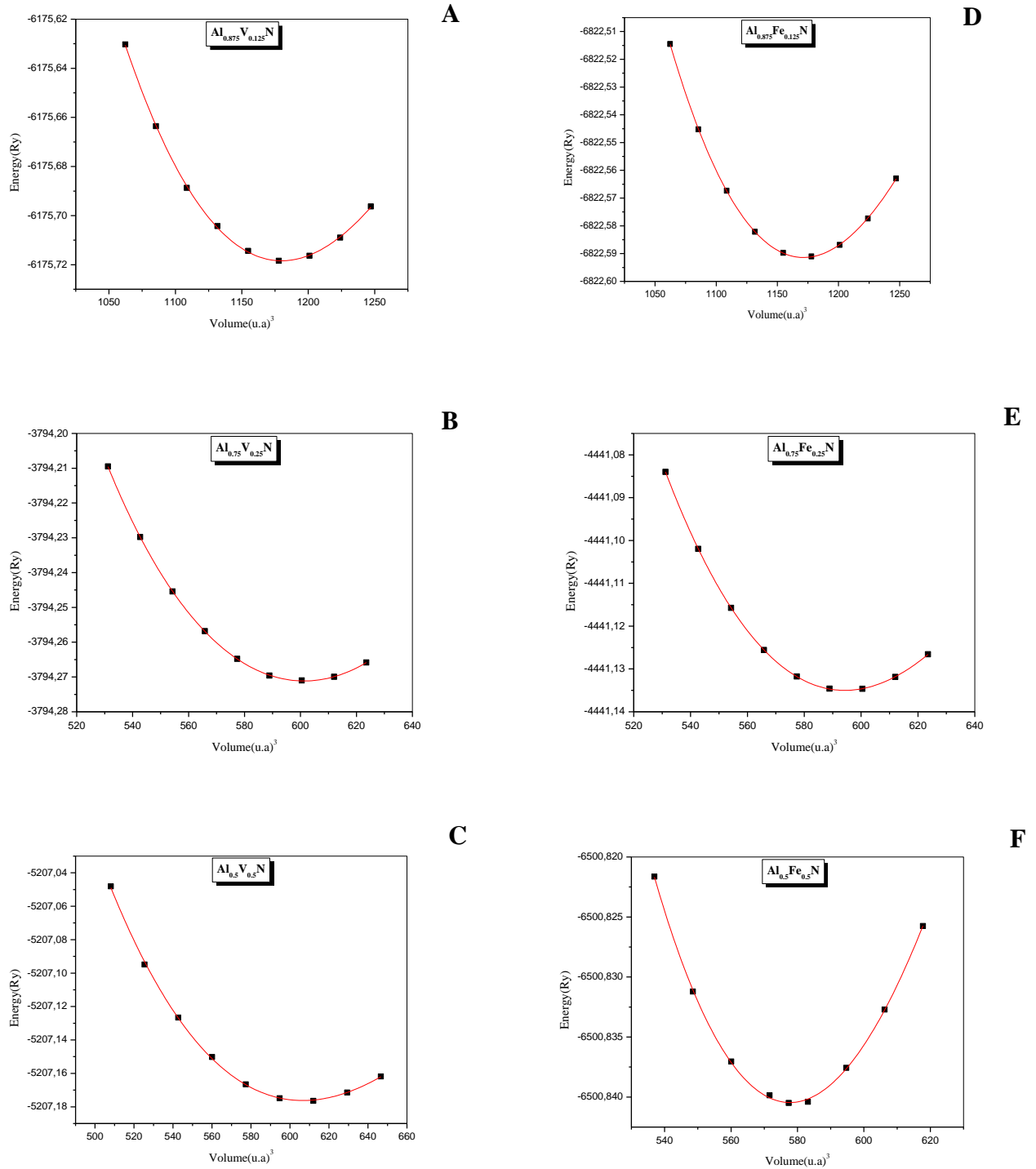


Fig. III.5. L'énergie totale en fonction du volume pour : A :  $Al_{0.875}V_{0.125}N$ , B :  $Al_{0.75}V_{0.25}N$ , C :  $Al_{0.5}V_{0.5}N$ , D :  $Al_{0.875}Fe_{0.125}N$ , E :  $Al_{0.75}Fe_{0.25}N$ , F :  $Al_{0.5}Fe_{0.5}N$ .

### III.2.3. Les propriétés électroniques

Dans cette section, nous examinons la structure électronique d'  $Al_{1-x}TM_xN$  pour les systèmes magnétiques, les calculs spin polarisés sont effectués en utilisant

### Chapitre III : Résultats et discussions

le concept de spin-up et de spin-down des électrons séparément. Une fois l'atome *Al* est remplacé par l'atome *TM* pour un site cation de nitrure semi-conducteurs, ce substitut contribue trois électrons à l'anion, les électrons "d" sont localisés sur le site atome dopé *TM*, ils sont responsables de son état magnétique. Les structures d'*AlN* dopé avec *TM* à différentes concentrations sont indiquées à (la Fig. III.6, Fig. III.9).

Beaucoup de caractère important de la structure électronique d'*AlN* dopé avec l'atome *TM* peuvent être vu de la DOS totale par unité supercell, est présentés dans (la Fig. III.7) pour  $Al_{1-x}V_xN$  et (la Fig. III.10) pour  $Al_{1-x}Fe_xN$ .

Le niveau de fermi est pris comme origine des énergies. On observe pour les composés d'  $Al_{0.875}TM_{0.125}N$  et  $Al_{0.75}TM_{0.25}N$  un caractère semi-métallique, en ce sens que la densité d'états au niveau de Fermi est fini pour le spin majoritaire et à zéro pour le spin minoritaire, la majorité de spin DOS est métallique, mais la minorité des états est semi-conducteur. Pour  $x = 0.50$  tous les composés ternaires perdent le caractère semi métallique, et gagnent un caractère métallique, dans ce sens la majorité et la minorité de spin DOS sont métalliques les deux au même temps.

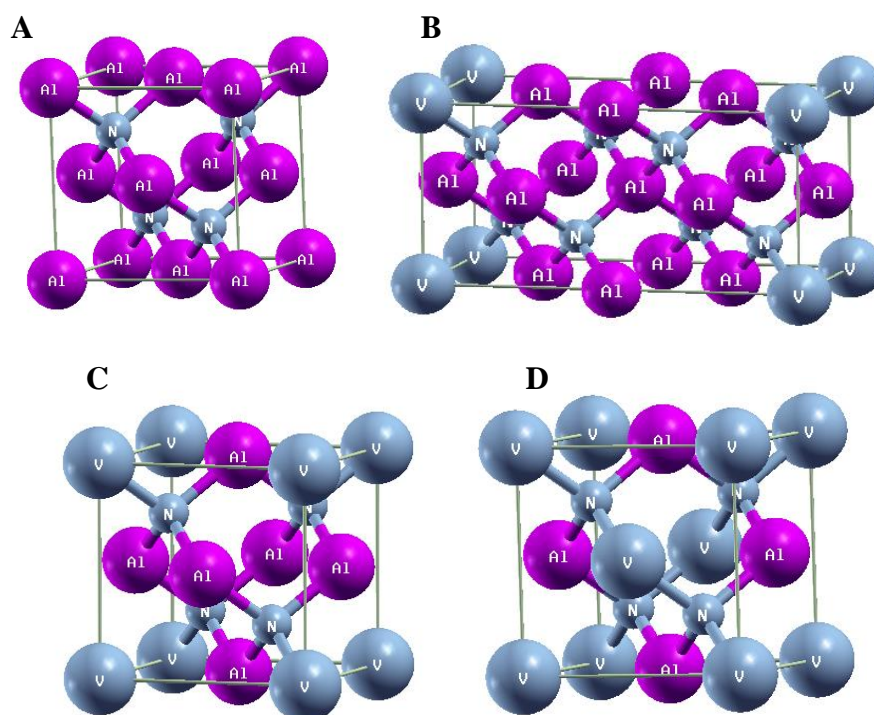


Fig. III.6. Structures cristalllographiques pour : A :  $AlN$  ( $x=0$ ), B :  $Al_{0.875}V_{0.125}N$ , C :  $Al_{0.75}V_{0.25}N$ , D :  $Al_{0.5}V_{0.5}N$

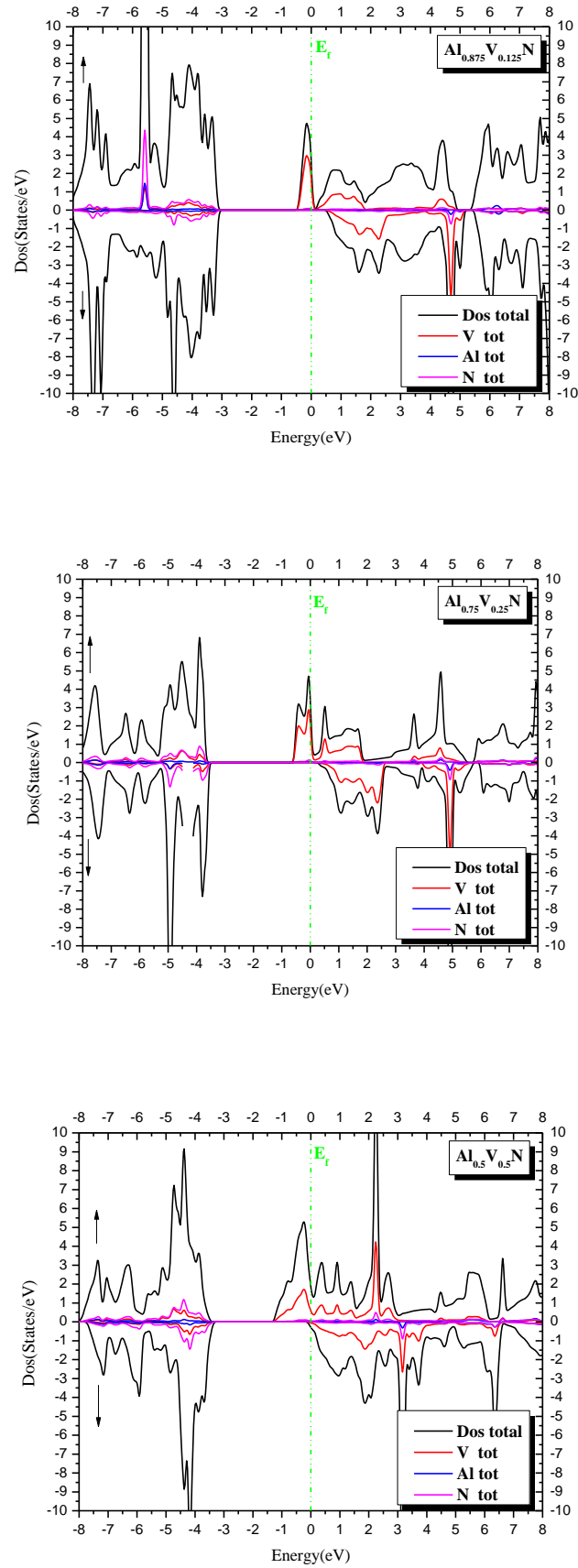


Fig. III.7. La DOS totale pour la majorité et la minorité spin pour :  $Al_{1-x}V_xN$  ( $x = 0.125, 0.25$  et  $0.5$ ).

## Chapitre III : Résultats et discussions

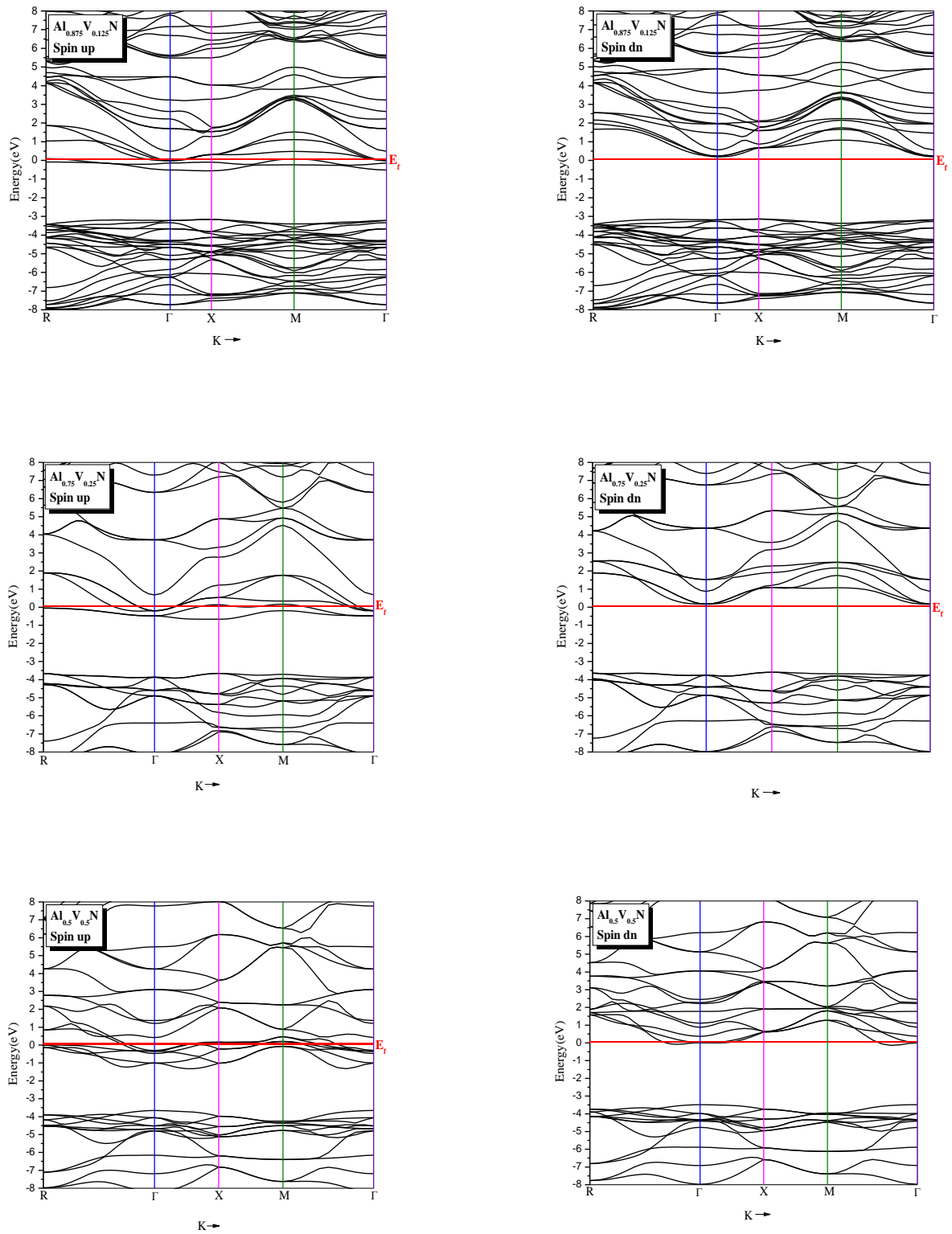


Fig. III.8. La structure de bande pour la majorité spin et minorité spin pour les alliages

$Al_{1-x}V_xN(x=0.125, 0.25 \text{ et } 0.5)$ .

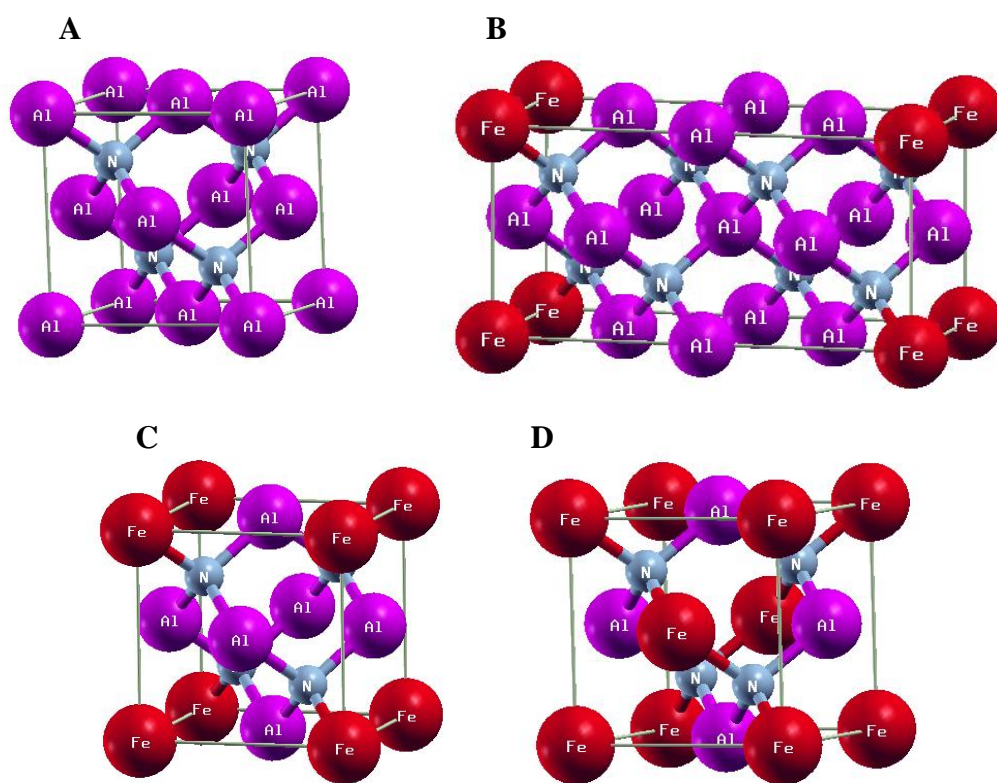


Fig. III.9. Structures cristallographiques pour : A :  $AlN$  ( $x = 0$ ), B :  $Al_{0.875}Fe_{0.125}N$ ,  
C :  $Al_{0.75}Fe_{0.25}N$ , D :  $Al_{0.5}Fe_{0.5}N$



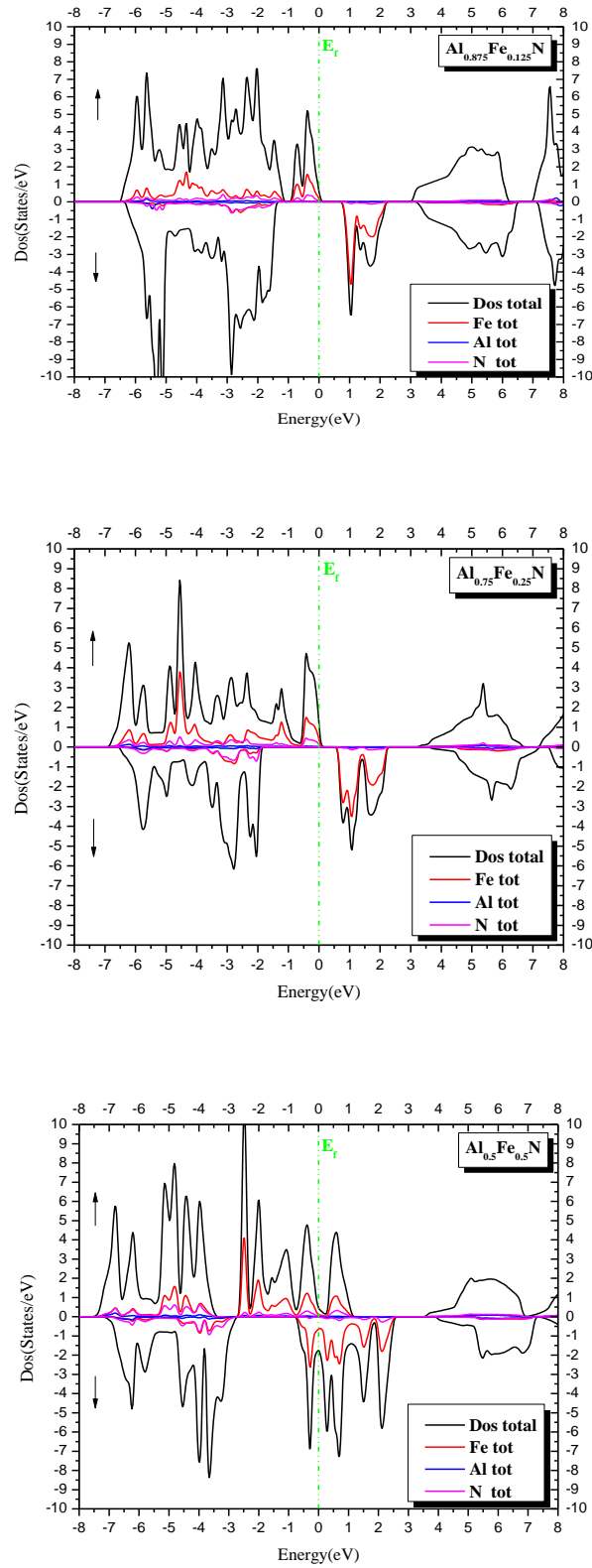


Figure III.10. La DOS totale pour la majorité et la minorité spin pour :  $Al_{1-x}Fe_xN$  ( $x = 0.125, 0.25$  et  $0.5$ ).

## Chapitre III : Résultats et discussions

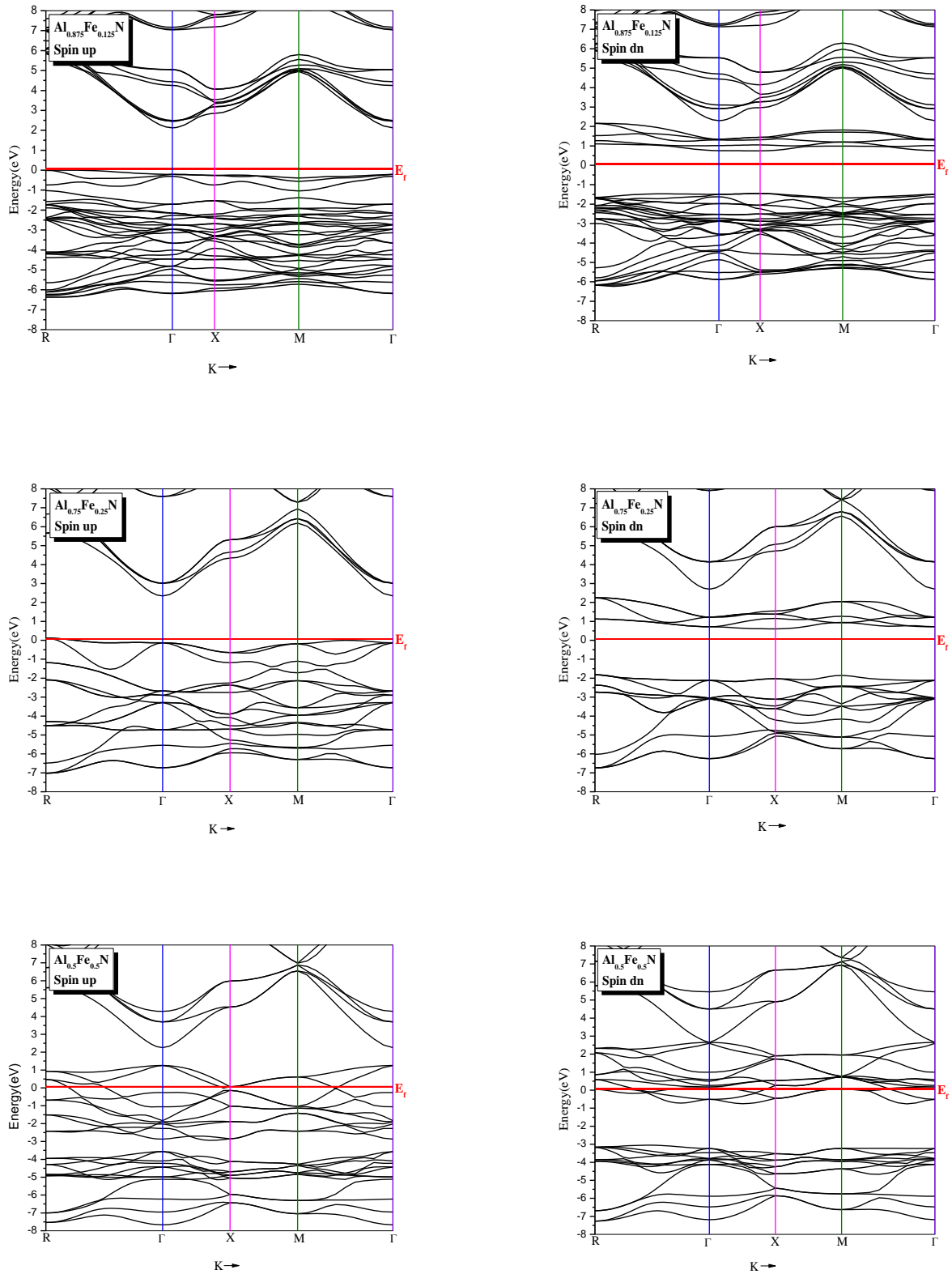


Fig. III.11. La structure de bande pour la majorité spin et minorité spin pour les alliages  $Al_{1-x}Fe_xN$  ( $x = 0.125, 0.25$  et  $0.5$ ).



*Conclusion  
et perspective*

## Conclusion et perspective

L'objectif de ce mémoire est de trouver les propriétés structurales et électroniques d'un des semi-conducteurs plus utilisés dans le domaine technologique : c'est le nitrure d'Aluminium ( $AlN$ ) qu'il est un semi-conducteur de la famille III-V, et l'étude d'effet des quelques métaux de transition : le Fer ( $Fe$ ) et le Vanadium ( $V$ ) sur ses propriétés structurales et électroniques, le dopage est de substitution avec des pourcentages différents  $x = 0.125, 0.25$  et  $0.5$ , le travail a été réalisé avec le calcul  $DFT$ , les composés sont étudiés avec la structure Zinc-Blende.

Dans le 1<sup>er</sup> chapitre, qui est après une introduction, j'ai donné une généralité sur les semi-conducteurs magnétiques dilués et en particulier les nitrures d'éléments III précisément : le nitrure d'Aluminium ( $AlN$ ) et ses propriétés structurales, électroniques et même ses applications dans le domaine technologiques, enfin on a vu une généralité sur les métaux de transitions en particulier : le Fer ( $Fe$ ) et le Vanadium ( $V$ ).

Dans le chapitre II, on a vu les différentes méthodes de calcul découvertes et leur développement avec le temps jusqu'à la  $DFT$  et la méthode  $LAPW$  qu'elles ont implémenté dans le code WIEN.

Le dernier chapitre contient les résultats trouvés dans mes calculs et leur discussion, les calculs ont fait par le code WIEN2k, et par la méthode  $FP-LAPW$  qui la plus utilisée grâce à sa précision. Ce chapitre est devisé en deux parties : la première partie est pour le composé binaire : le nitrure d'Aluminium ( $AlN$ ) et ses propriétés structurales (le paramètre de maille, le module de compressibilité et son dérivé, et électroniques (le gap). La deuxième partie donne effet de dopage par les deux métaux de transitions (le Fer ( $Fe$ ) et le Vanadium ( $V$ ) sur les propriétés structurales et électroniques d' $AlN$ . On remarque qu'il ya un changement dans les propriétés électroniques pour  $AlN$  dopé avec le Fer et le Vanadium comme suit :

- ✓ Avec le pourcentage  $x = 0.125$  et  $0.25$  : les composés  $Al_{1-x}TM_xN$  (avec  $TM = Fe$  et  $V$ ) présentent un caractère semi-métallique, ce caractère est absent pour  $x = 0.5$ .
- ✓ Avec le pourcentage  $x = 0.5$  : les composés  $Al_{1-x}TM_xN$  (avec  $TM = Fe$  et  $V$ ) présentent un caractère métallique.

Dans point de vue personnel, les résultats trouvés reliés d'une part d'élément dopant et d'autre part à le pourcentage, ce qui nous encourage pour étudier des différentes éléments dopants avec des pourcentages différentes pour trouver des bonnes matériaux.



# Bibliographie

## Bibliographie

- [1] Badaoui Abdelhamid, « Origine du ferromagnétisme dans l'AlN dopé par du Mg », mémoire de magister, Tlemcen, UNIVERSITÉ ABOU-BEKR BELKAID, 63 p. (2008).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, *Computer Code WIEN93*, Technical University.
- [3] H. Ohno, *Science*. "Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic". 281, p. 951, (1998).
- [4] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang and L. Esaki, *Phys. Rev.Lett.*, "Dilutedmagnetic III-V semiconductors". 63, p. 1849, (1989).
- [5] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar and L. L. Chang, *Phys. Rev. Lett.*, "Magnetotransport Properties of p-type (In,Mn)As DilutedMagnetic III-V semiconductors". 68, p. 2664, (1992).
- [6] M.N. Baibich et al., *Phys.Rev. Lett.* 61 (1988) 2472.
- [7] G. Binash et al., *Phys. Rev. B* 39 (1989) 4828.
- [8] N.F. Mott, *Proc. Roy. Soc. A* 153 (1936) 699.
- [9] K.Y. Wang, R.P. Campion, K.W. Edmonds, M. Sawicki, T. Dietl, C.T. Foxon, and B.L ; Gallagher. in 27 th International Conference on the Physics of semiconductors, Flagstaff, July 2004, ed. by J.Mendez, C. Van de Walle, p.333, (2005).
- [10] Prinz G A, *Science*, 282 (5394), 1660-1663 (1998).
- [11] Albert Fert et Jean-Pierre Nozières dans le tome 6, fascicule 9. des comptes rendus Physique de l'académie des sciences, Paris. (Publication Elsevier France). (novembre 2005, pp. 917-1026)
- [12] G Bastard, C Rigaux, Y Guldner, J Mycielski, and A Mycielski. *J. Phy.* , 39 (1), 87 (1978)
- [13] G. H. Jonker et J. H. van Santen, *Physica*, 16, 337 (1950).
- [14] J. H. van Santen et G. H. Jonker, *Physica*, 16, 599 (1950)
- [15] C. Zener, *Phys. Rev.* 83, 299 (1951)
- [16] Ruderman M.A et Kittel C. ,*Phy. Rev.*, 96 P99. 1954
- [17] Skomski R., Zhou J., Zhang J. et Sellmyer D.J, *Journal of appliedPhysics*, 2006 99(8) p. 08D504.

# Bibliographie

- [18] Y.J. Zhao, T. Shishidou, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. Lett.*, 90, 047204, (2003).
- [19] T. Story, R.R. Galazk, R.B. Frankel, et al. *Phys. Rev. Lett*, 56 : 777, (1986).
- [20] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y. M. D'aubigne and S. Tatarenko, *Phys. Rev.Lett.*, 79, p. 511, (1997).
- [21] C-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger. Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors. *Physical Review B*, 46(16) :10086-, 1992.
- [22] R. Thapa, B. Saha, and K.K. Chattopadhyay. Synthesis of cubic aluminum nitride by VLS technique using gold chloride as a catalyst and its optical and field emission properties. *Journal of alloys and compounds*, 475(1-2) : 373\_377,2009.
- [23] Eni Generalic. Tableau périodique des éléments. [En ligne]. <https://www.periodni.com/fr/v.html/>  
[Page consultée le : 04/04/2018].
- [24] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [25] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [26] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [27] L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 26, 376 (1930)
- [28] E. Fermi, *Z. Phys.*, 48, 73 (1928)
- [29] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [30] W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, B1133 (1965).
- [31] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* B 23, 5048 (1980).
- [32] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev.* B 23, 5048 (1981).
- [33] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971).
- [34] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev.* B 45, 13244 (1992).
- [35] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 43, 6671 (1992).
- [36] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [37] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev.* B 33, 8800 (1986).
- [38] J. P. Perdew in '*Electronic Structure of Solids*', Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [39] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, 555(1928).
- [40] J.C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [41] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [42] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [43] J. Koringa, *Physica* 13, 392 (1947).
- [44] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* 124, 1786 (1961).
- [45] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).

# Bibliographie

- [46] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35 (1964).
- [47] T.L. Loucks, « *The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [48] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [49] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979).
- [50] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).
- [51] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991).
- [52] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990).
- [53] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, 1441 (1991).
- [54] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46, 5849 (1992).
- [55] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).
- [56] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B.* 64, 195134 (2001).
- [57] D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).
- [58] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, “Charge distribution and electric-field gradients in YbaCuO”, *Phys. Rev. B.* 42, 2051 (1990).
- [59] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, “Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite“, *Am. Mineralogist*, 81, 545 (1996).
- [60] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, “Frustrated H-induced instability of Mo (110)”, *Phys. Rev. Lett.*, 74, 1387 (1995).
- [61] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler, “The hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (0001) surface: Evidence for domains of Distinct chemistry”, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 1038 (1998).
- [62] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, “Determination of the nuclear quadrupole moment of <sup>57</sup>Fe“, *Phys. Rev. Lett.*, 75, 3545 (1995).
- [63] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [64] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and 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).
- [65] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvanicka, J. Luitz. WIEN2K, *An Augmented Plane Wave+Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties*. Vienna University of Technology/Austria, (2009).
- [66] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865 (1996).
- [67] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 ,244(1994).



## *Bibliographie*

- [68] KANOUN, Mohammed Benali. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems. Thèse de doctorat. Tlemcen : département de la physique - Faculté des sciences– Université Abou-bakr BELKAID. 135 p. (2004)
- [69] RASHID Ahmed, H. Akbarzadeh. *Physica B* 370 52-60, (2005).
- [70] DAHMANE, Fethallah. Contribution à l'étude des propriétés électroniques magnétiques et optiques des nitrures semi-conducteurs GaN, AlN, InN dopé au Fe, Cr, Mn, et V. Thèse de doctorat. Sidi Bel Abbes : département de la physique - Faculté des sciences-Université de Djilali liabes. 127 p. (2014).
- [71] F. Dahmane, A. Tadjer, B. Doumi, H. Aourag. First-Principle Calculations of Structural, Electronic, and Magnetic Properties of Cubic  $Al_{1-x}TM_xN$  (TM = V, Cr, Mn, Fe). *J Supercond Nov Magn* DOI 10.1007/s10948-014-2616-y.
- [72] B. Doumi, A. Tadjer, F. Dahmane, D. Mesri, H. Aourag. Investigations of Structural, Electronic, and Half-metallic Ferromagnetic Properties in (Al, Ga, In)  $1-xM_xN$  (M= Fe, Mn) Diluted Magnetic Semiconductors. DOI 10.1007/s10948-014-2616-y.