



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE 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 :*

- KASRI Nouria
- ZEFFANE Soumia

*Filière : PHYSIQUES*

*Spécialité : Nano-Physique*

Intitulé :

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

*Devant le jury composé de:*

**PRÉSIDENT :** Mr. MERABET Mostefa MCA. Centre universitaire de Tissemsilt  
**ENCADREUR :** Mr. DAHMANE Fathallah MCA. Centre universitaire de Tissemsilt  
**EXAMINATEUR :** Mr. DJOUDI Lakhdar MCA. Centre universitaire de Tissemsilt  
Mr. BOUMAI Lakhdar MCB. Centre universitaire de Tissemsilt

Année universitaire : 2017/2018

***REMERCIEMENT***

*Ce mémoire de master a été réalisé au centre universitaire de TESSEMSILT (ALGERIE).*

*Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à Monsieur Fethallah DAHMANE rapporteur de ce mémoire pour ces conseils, et les encouragements. Nous saurions le remercier pour son esprit scientifique, sa compréhension, sa disponibilité, et la patience qu'il nous a témoignée pendant toute la période de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de notre profond respect et notre grande estime.*

*Nous plus sincères remerciements aux membres de jury pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de juger ce travail. Nos profonde gratitude à monsieur **MERABAT Mostefa** Docteur au centre universitaire de Tissemsilt, se pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant la présidence de ce jury. Nous tenons à remercier monsieur **DJOUDI Lakhdar** et monsieur **BOUMAI Lakhdar**, qui nous fait l'honneur en acceptant de faire partie de ce jury pour l'examen de ce mémoire.*

# *Dédicace*

*A nos Chères Parents*

*A nos Frères et sœurs*

*A toute nos Famille*

*A tout nos amies*

## ملخص

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*) و (*LDA*) الموجودة في برنامج **WIEN2k**. النتائج المحصل عليها جد مقاربة للنتائج الأخرى النظرية.

و في الشطر الثاني ندرس تأثير إدراج عناصر أخرى من المعادن الناقلة ، و في هذا العمل أخذنا ذرتي الكروم (*Cr*) و المنغنيز (*Mn*) 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 : 0.5 ، 0.25 ، 0.125 .

**الكلمات المفتاحية** : أشباه الموصلات المغناطيسية المخففة ، نتريد الألمنيوم، المعادن الانتقالية، لإلكترونيات الدورانية .

## Résumé

Dans notre mémoire, on présente une étude théorique des propriétés structurales, électroniques pour la structure zinc blende :  $\text{Al}_{1-x}\text{TM}_x\text{N}$  (TM=Cr, Mn) Cette étude s'appuiera sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les méthodes des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), traité dans le code de calcul WIEN2k en utilisant des approximations LDA (approximation de la densité locale) et GGA (Approximation du gradient généralisé). On a analysé la dépendance du paramètre structural avec la concentration  $x$  avec  $x = 0.125$ ,  $x = 0.25$ ,  $x = 0.50$ . Nos calculs vérifient aussi le caractère demi-métallique du composé AlN dopé avec les métaux de transitions et aussi analysé par la DOS totale (TDOS).

**Mots clés** : semi-conducteur magnétique dilués, nitrure d'Aluminium, métaux de transition, spintronique.

## Abstract

In our thesis, we present a theoretical study of the structural and electronic properties of the zinc blende structure:  $\text{Al}_{1-x}\text{TM}_x\text{N}$  (TM=Cr,Mn).

This study will be based on density functional theory (DFT) with linearized augmented plane wave methods (FP-LAPW), processed in the WIEN2k computation code using LDA approximations (local density approximation) and GGA (approximation of the generalized gradient). We analyzed the dependence of the structural parameter with the concentration  $x$  with  $x=0.125$ ,  $x=0.25$ ,  $x=0.5$ . Our calculations also verify the semi-metallic character of the compound doped with the metal transitions and also analyzed by the total DOS (TDOS)

**Key words:** diluted magnetic semi-conductor, nitride Aluminium, transition metals ,spintronic.

## La liste des abréviations

AlN	Le nitrure d'Aluminium
GaN	Le nitrure de Gallium
InN	Le nitrure d'Indium
ZB	La structure Zinc blende
WZ	La structure Wurtzite
DMS	Semi-conducteur magnétique dilué
DFT	La théorie fonctionnelle de la densité
$\epsilon_{xc}$	L'énergie d'échange et corrélation
Xc	La fonction Échange-corrélation
Rmt	Le rayon de Muffin-tin
LDA	Approximation de la densité locale
GGA	Approximation des gradients généralisés
APW	L'onde plane Augmentée
LAPW	L'onde plane Augmentée linéarisée
APW+lo	L'onde plane Augmenté plus orbital local
FP-LAPW	L'onde plane Augmentée linéarisée
DOS	La densité d'état
Mn	Manganèse
Cr	Chrome

# **Table des matières**



## Table des matières

Liste des tableaux.....	i
Table des figures.....	ii
Introduction .....	1
Référence .....	3

### Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs magnétiques dilués

I.1 DMS et la spintronique .....	4
I.2 Le semi-conducteur magnétique dilué .....	5
I.3 Les différents types de semi-conducteur .....	5
I.3.1 Nature chimique des semi-conducteurs.....	5
I.3.2 Semi-conducteur III-V.....	6
I.3.2.1 Présentation des composés III-V .....	6
I.3.2.2 Définition .....	6
I.3.2.3 Les propriétés Physiques des semi-conducteurs III-V.....	6
I.3.2.3.1 Propriétés structurales : Structure cristalline .....	6
Structure Zinc Blend .....	6
Structure Wurtzite.....	7
Structure de Rocksalt .....	7
I.3.2.3.2 Propriétés électroniques.....	8
I.3.3 Applications .....	9
I.3.4 Les DMS à base des semi-conducteurs III-V .....	9
I.3.5 Les avantages des DMSs à base de semi-conducteurs III-V.....	10
I.4 La famille III-N .....	11
I.4.1 Historique de nitrure AlN.....	12
I.4.2 Définition.....	13
I.4.3 Propriétés structurales.....	13
I.4.4 Propriétés électroniques.....	14
I.4.5 Fabrication de L'AlN .....	14

1. Fabrication de la poudre .....	14
3. Métallisation .....	15
I.4.6 Les avantages.....	15
I.4.7 Les différents domaines d'application.....	15
I.5 Métaux de transition .....	16
I.5.1 Chrome .....	16
I.5.3.Manganèse.....	17
Référence.....	18

## Chapitre II: Methode de Calculs

II.1 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	21
II.1.1-Equation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal .....	21
II.1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer.....	22
II.1.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité( DFT).....	23
II.1.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	25
II.1.3.2 Les équations de Kohn-Sham .....	26
II.1.3.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation .....	28
a-Approximation de la densité locale (LDA) .....	29
b- Approximation du gradient généralisé (GGA) .....	31
II.2 Full potential Linearized Augmented PlaneWave .....	32
II.2.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	32
II.2.2 Principe de la méthode LAPW .....	35
Référence.....	37

## Chapitre III:Résultats et Discussions

III.A Etude du binaire AlN en phase Zinc blende.....	39
III.A.1Details de calcul .....	39
III.A.2 Propriétés structurales .....	39
III.A.3 Propriétés électroniques .....	42

Structure de bande.....	42
Densités d'états .....	43
<b>III.B Etude du semi-conducteur AlN dopé au TM (TM = Cr, Mn).....</b>	<b>45</b>
<b>III.B.1 Méthode de calcul.....</b>	<b>45</b>
<b>III.B.2 Les propriétés Structurales .....</b>	<b>46</b>
<b>III.B.3 Les propriétés électroniques.....</b>	<b>50</b>
Référence.....	55
Conclusion.....	56

**Liste des figures**

Figure I. 1: partie du tableau auquel sont associés de nombreux semi-conducteur élémentaires et composés ..... 5

Figure I. 2: structure Zinc-Blende (ZB) ..... 7

Figure I. 3 La Première zone de Brillouin de Structure zinc blende .....7

Figure I. 4: structure Wurtzite(w)..... 7

Figure I. 5: structure Rocksalt(NaCl) ..... 8

Figure I. 6 : Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct ..... 8

Figure I. 7: Structures cristallines des nitrures d'élément III ..... 11

Figure I. 8: Comparaison des conductivités thermiques ..... 12

Figure I. 9: Structures cristallographiques d'AlN: a) cubique (NaCl), b) hexagonale (wurtzite). ..... 13

Figure II. 1.Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT».....33

Figure III.A. 1. Structure cristalline de l'AlN en phase Zinc-Blende.....40

Figure III.A. 2.Energie totale en fonction du volume pour la structure zinc-blende avec la LDA.....41

Figure III.A. 3. La structure de bande AlN.....43

Figure III.A. 4.La DOS totale et partielle d'AlN.....44

Figure III.B. 1: Energie totale en fonction du volume de  $Al_{1-x}TM_xN$  à compositions  $x= 0,125, 0,25, 0,50$ . Avec GGA.....48

Figure III.B. 2. Structures d'AlN dopé au Cr : (a)  $Al_{0.75}Cr_{0.25}N$  (b)  $Al_{0.5}Cr_{0.5}N$  (c)  $Al_{0.875}Cr_{0.125}N$  ..... 49

Figure III.B. 3. Structures d'AlN dopé au Mn : (a)  $Al_{0.75}Mn_{0.25}N$  (b)  $Al_{0.5}Mn_{0.5}N$  (c)  $Al_{0.875}Mn_{0.125}N$  ..... 49

Figure III.B. 4.La DOS totale pour la majorité et la minorité spin pour  $Al_{1-x}Cr_xN$  ..... 51

Figure III.B. 5.La structure de bande pour la majorité spin et minorité spin pour les alliages  $Al_{1-x}Cr_xN$  ..... 52

Figure III.B. 6. La DOS totale pour la majorité et la minorité spin pour  $Al_{1-x}Mn_xN$ ..... 53

Figure III.B. 7.La structure de bande pour la majorité spin et minorité spin pour les alliages  $Al_{1-x}Mn_xN$ ..... 54

## Liste des tableaux

Tableau I. 1: paramètre de AlN de type wurtzite.....	14
Tableau.III.A.1.Le paramètre du réseau a, module de compressibilité( $B_0$ ), la dérivé du Module de compressibilité ( $B_0$ ) d'AlN.....	41
Tableau.III.A. 2. Bande interdite d'énergie en (eV) pour AlN .....	42
Tableau.III.B. 1. Le paramètre du réseau a, module de compressibilité( $B_0$ ), la dérivé du module de compressibilité( $B_0'$ ).....	47

# **Introduction**

## Introduction

Les matériaux semi-conducteurs de la famille des nitrures du groupe III-N GaN, InN, AlN et leurs alliages présentent un très grand intérêt compte tenu de leurs applications en électronique et en optoélectronique.

L'électronique classique est basée sur le contrôle des courants de charges dans les hétérostructures semi-conductrices, mais dans ces dernières années, il y a beaucoup de travaux de recherche pour remplacer cette branche par une discipline appelée l'électronique de spin ou spintronique [1].

L'évolution de cette nouvelle technologie a été assez lente dans ce domaine des semi-conducteurs, due à la difficulté d'injecter et d'effacer des spins d'un métal dans les semi-conducteurs. Cela est dû à la grande différence de densité de porteurs dans ces matériaux. Ce problème a conduit de nombreuses équipes à contourner l'obstacle en essayant d'élaborer des semi-conducteurs magnétiques dilués ou (Diluted magnetic semiconductors DMS). Les semi-conducteurs magnétiques dilués sont souvent des semi-conducteurs légèrement dopés par des ions magnétiques, par exemple du AlN dopé avec (Cr, Mn). Pour envisager sérieusement des applications, il est maintenant indispensable de trouver des semi-conducteurs ferromagnétiques pouvant fonctionner à la température ambiante.

Le but de ce travail est de faire des investigations sur les propriétés structurales et électroniques du semi-conducteur AlN dopé par le chrome et le manganèse (Cr, Mn) dans la structure zinc blende (B2) par l'utilisation des méthodes de premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons investigué les propriétés structurales et électroniques ainsi que le comportement demi-métallique de AlN dopé par (Cr, Mn) afin de prédire l'utilisation de ce composé dans les applications de l'électronique de spin. Nous avons utilisé dans nos calculs la méthode des ondes planes augmentées alignées (FP-LAPW) [2] implémentée dans le code WIEN2K [3].

Notre travail comporte trois chapitres. Le premier chapitre consiste en une discussion sur les différents semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS).

Le deuxième chapitre est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité (density functional theory) DFT. Premièrement on discute les différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour la séparation des mouvements nucléaires et électroniques [4]. L'équivalence entre un système de particules en interaction et

un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation "orbitale", qui en Hartree-Fock se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin-orbitales mono-électroniques. Ensuite on passe à la présentation de la DFT, qui a été élaborée dans les années soixante par Hohenberg et Kohn [5], dont l'idée est de montrer que l'énergie totale d'un système de  $N$  électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur, peut s'écrire comme une fonctionnelle  $F(\rho)$  de la densité, cette fonctionnelle est universelle, à condition de connaître  $F(\rho)$ , ou du moins une bonne approximation de celle-ci. Nous pouvons donc obtenir l'énergie de l'état fondamentale en minimisant l'énergie pour un potentiel extérieur quelconque, et par conséquent, les propriétés de l'état fondamental peuvent être obtenues. Et dans ce chapitre consiste à faire une discussion sur la méthode des ondes planes augmentées (Linearized Augmented Plane Wave) (LAPW).

Et enfin le troisième chapitre décrit les détails des calculs des propriétés de l'état fondamental par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code WIEN2k[6], complétés par les résultats des propriétés structurales et électronique (densité d'états et structure de bandes) du  $\text{Al}_{1-x}\text{TM}_x\text{N}$  avec (TM=Cr, Mn) à la concentration  $x=(0.125, 0.25, 0.50)$ . enfin une interprétation et une étude comparative de nos résultats avec d'autres travaux d'une conclusion générale.



### Reférence

- [1] S.A. Wolf, et al. Science 294,1488(2001).
- [2] Computer Physics Communications 153,190 (2003).
- [3] P.Blaha,K.Schwarz,G.K.H.Madsen,D.Kvasnicka,J.Luitz,An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties,Vienna University of Technology, Austria,ISBN 3-9501031-1-2,(2001).
- [4] M.Born,J.R.Oppenheimer,Ann.Phys.87,457 (1927).
- [5] P.Hohenberg and W.Kohn,,Phys.Rev.B 864 ,136 (1964)
- [6] P.Blaha,K.Schwarz,G.K.H.Madsen,D.Kvasnicka,J.Luitz,An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties,Vienna University of Technology, Austria,ISBN 3-9501031-1-2,(2001).

# **Chapitre I: Généralités sur les semi-conducteurs magnétiques dilués**

## **I.1 DMS et la spintronique**

Depuis la fin des années 1980, les gens ont remarqué que dans de nombreux cristaux semi-conducteurs, la substitution d'un élément de métal de transition par un élément hôte ajoute des moments magnétiques locaux aux degrés de liberté à basse énergie.

Ces matériaux dopés sont connus sous le nom de semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), où habituellement un élément de transition est substitué sur une petite fraction,  $x$ , des sites d'un élément semi-conducteur hôte. L'étude du DMS s'est poursuivie au cours des dix dernières années étant donné que des échantillons de haute qualité sont disponibles par expérimentation. Il est largement admis que les DMS sont des matériaux idéaux pour la spintronique. Le paragraphe suivant expliquera ce qu'est la spintronique et ses applications.

Le terme « Spintronique » désigne l'électronique de transition de Spin. Comme on le sait aujourd'hui, les circuits intégrés et les dispositifs à haute fréquence, utilisés pour le traitement de l'information et les communications, ont connu un grand succès en contrôlant la charge des électrons dans les semi-conducteurs.

Stockage de masse d'informations (indispensable pour la technologie de l'information) est effectué par enregistrement magnétique (disques durs, disques magnétiques ...) en utilisant des spins électroniques dans des matériaux ferromagnétiques. Il est alors tout à fait naturel de se demander si la charge et le Spin des électrons peuvent être utilisés en même temps pour améliorer les performances des dispositifs. C'est l'idée principale de la spintronique, qui devrait largement être la solution future pour réduire la taille des dispositifs microélectroniques actuels à la taille des nanomètres pairs. La réalisation de dispositifs spintroniques fonctionnels nécessite des matériaux à commande ferromagnétique à des températures opérationnelles compatibles avec les matériaux semi-conducteurs existants. Étant un semi-conducteur ferromagnétique avec des propriétés expérimentales favorables, les semi-conducteurs magnétiques dilués conviendront à ce besoin [1, 2].

## I.2 Le semi-conducteur magnétique dilué

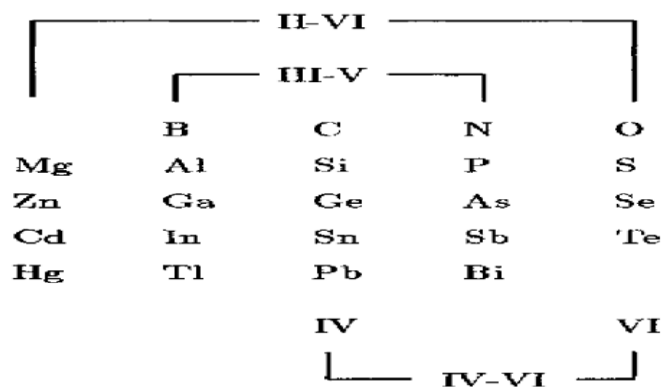
La terminologie désignant les semi-conducteurs présentant une phase magnétique a évolué au cours du temps. Les termes de semi-conducteur magnétique dilué (*DMS* pour *Diluted Magnetic Semiconductor*) ou de semi-conducteur semi magnétique ont été employés à partir des années 60 lorsque ces semi-conducteurs présentaient une phase magnétique verre de spin [3].

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont des matériaux alliant à la fois les propriétés magnétiques et semi-conductrices. L'idée de ces matériaux vient de la volonté de maîtriser les propriétés magnétiques du matériau, et donc les propriétés liées aux spins, au travers des propriétés semi-conductrices. Entre temps le premier DMS à base de semi-conducteur III-V a pu être fabriqué en incorporant du Manganèse (Mn) dans une matrice InAs[4]. L'InMnAs a montré des propriétés ferromagnétiques car le Mn est un accepteur dans un semi-conducteur II-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  $TC = 173\text{ K}$  [5].

## I.3 Les différents types de semi-conducteur

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

### I.3.1 Nature chimique des semi-conducteurs: Classes des matériaux:



**Figure I. 1:** partie du tableau auquel sont associés de nombreux semi-conducteur élémentaires et composés [6].

### **I.3.2 Semi-conducteur III-V**

#### **I.3.2.1 Présentation des composés III-V**

Apparus dans les années 1950, les semi-conducteurs III-V sont constitués d'éléments des colonnes III et V. Les énergies de leurs bandes interdites sont inférieures à  $100k_B T$ . Ils ont prouvé leur importance dans tous les domaines de l'électronique et l'optoélectronique où ils trouvent un champ d'application très vaste. L'intérêt pratique de ces matériaux est renforcé par la possibilité de fabriquer des alliages ternaires et quaternaires par substitution partielle de l'un des éléments par un élément de la même colonne ; ainsi, on peut obtenir une grande variété de compositions permettant de faire varier leurs propriétés électriques et optiques [7].

#### **I.3.2.2 Définition**

La conjecture que les composés III-V devraient être semi-conducteurs est amplement confirmée. Quand on suit les colonnes de groupe III et groupe V du tableau périodique de haut en bas, on obtient les Semi-conducteurs suivants : BN, BP, BAS, AlK, Alp, AlAs, AlSb, GaN, Gap, GaAs, GaSb, ZnN, InP, InAs et InSb. Sauf pour les nitrures, tous ces composés se cristallisent en la structure de zinc blende. Les nitrures sont stables dans la structure Wurtzite, BY et GaN ont également des phases métastables de zinc blende. Juste comme le cas des semi-conducteurs élémentaires du groupe IV, les cristaux mixtes fait de binaire Les composés III-V ont également des propriétés semi-conductrices, les composés III-V ont également des propriétés semi-conductrices. On est le exemples de : (Ga,Al)As, Ga(As, P), (In,Ga)As and (In, Ga)(As,P)[8].

### **I.3.2.3 Les propriétés Physiques des semi-conducteurs III-V**

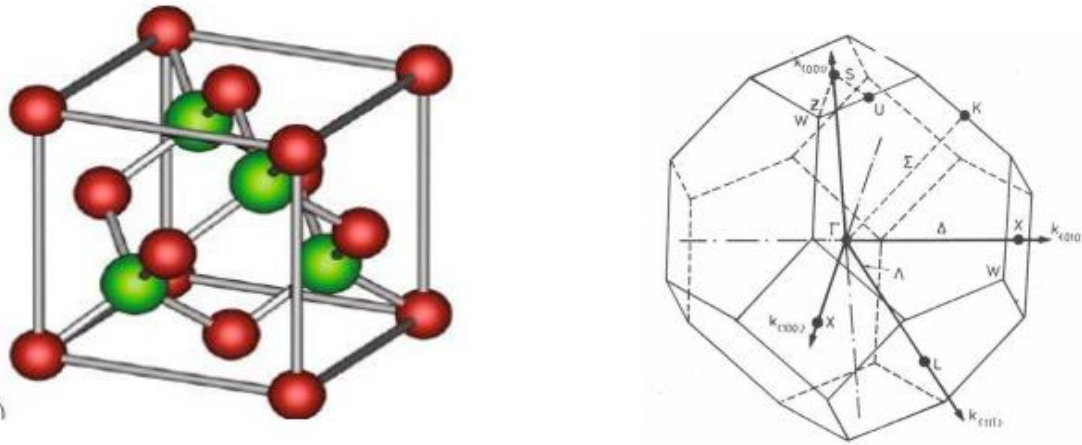
#### **I.3.2.3.1 Propriétés structurales : Structure cristalline [9]**

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

#### **Structure Zinc Blind**

La plupart des matériaux semi-conducteurs binaire III-V et quelques matériaux II-VI ont une structure Zinc-Blende (ZB) (Figure I.2). Cette structure est constituée de deux sous réseaux cubique faces centrée (cfc).

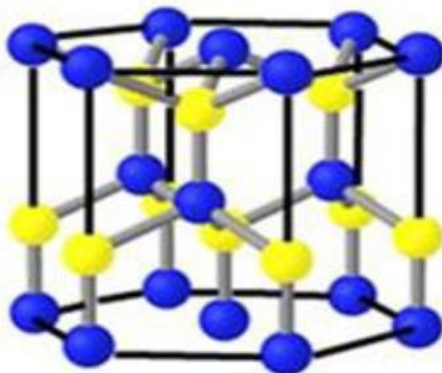
La première zone de Brillouin pour la structure zinc-blende à la forme d'un octaèdre tronqué (Figure I.3).



**Figure I. 2:** structure Zinc-Blende (ZB) **Figure I. 3** La Première zone de Brillouin de Structure zinc blende

### Structure Wurtzite

Quelques composés binaires semi-conducteurs II-VI tels que le ZnS se cristallisent Wurtzite (Figure I.4). La structure Wurtzite est hexagonale.



**Figure I. 4:** structure Wurtzite(w)

### Structure de Rocksalt

Le Rocksalt (rs) ou structure NaCl a une base diatomique, l'atome de Cl et l'atome de Na consiste un treillis de FCC. (Figure I.5).

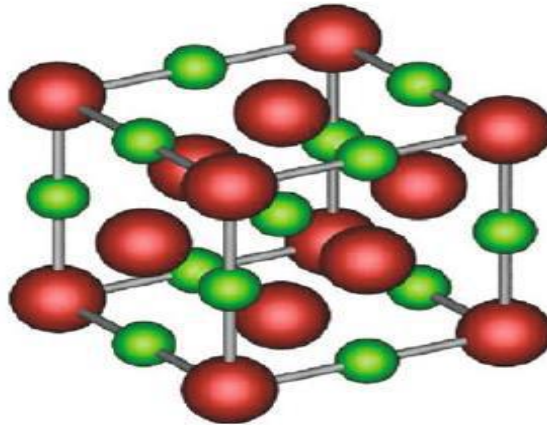


Figure I. 5: structure Rocksalt(NaCl)

### I.3.2.3.2 Propriétés électroniques

La structure de bande est la relation entre l'énergie de la particule et son vecteur d'onde  $k$  dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bande de conduction. La bande de valence est la plus basse, la bande de conduction est la plus haute et la bande interdite ou le gap [10]. Ce gap correspond à l'énergie nécessaire au système pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Les semi-conducteurs à gap indirect, leur bande de conduction correspond à de grande masse électrons effective, donc ayant une faible mobilité (Figure I.6) [11].

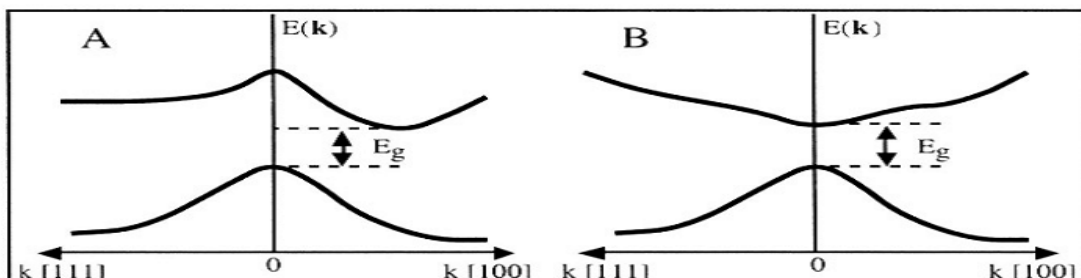


Figure I. 6 : Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct [12]

La plupart des matériaux binaires possèdent un gap direct. Dans ce cas le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont pour un même point  $k$  de la zone de Brillouin.

La largeur du gap varie en fonction de la température, généralement, cette variation est donnée par l'équation de Varshni [13] :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{(T + \beta)}$$

Où  $E_g(0)$  est l'énergie de bande interdite pour  $T=0$  K,  $\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres servant à décrire la variation de la bande interdite en fonction de la température.

### I.3.3 Applications

Les applications principales des Semi-conducteurs III-V et de leurs alliages se situent dans le domaine de l'optoélectronique. (Ga, Al) As et Ga (As, P) sont utilisés, par exemple, dans des diodes électroluminescentes (DEL) et des diodes laser pour la région spectrale proche (GaN) 1.3. Nature chimique des semi-conducteurs infrarouge à vert. Classe de matériaux III-V est un matériau prometteur pour les DEL bleues et les diodes laser. Le système d'alliage quaternaire (Ga, In) (As, P) est utilisé dans la fabrication de laser et de photodiodes pour les communications par fibres optiques à des longueurs d'onde de 1,55  $\mu\text{m}$ , ce qui assure une transmission maximale pour les fibres à base de SiO<sub>2</sub>. GaAs et, récemment, aussi (Ga, Al) As sont employés pour les transistors avec un délai extrêmement court. BN et GaN peuvent être utilisés pour les appareils électroniques à fonctionner à haute température [14].

### I.3.4 Les DMS à base des semi-conducteurs III-V

Les DMS III-V (essentiellement dopés au manganèse) font aujourd'hui l'objet de nombreuses publications. Le premier composé étudié en couches minces fut l'arséniure d'indium dopé au Mn. Le groupe d'Herzfeldt rapporté en 1989 l'existence d'une phase homogène dans le  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  ferromagnétique [15], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [16]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semi-conducteurs III-V dopés Mn et notamment le composé  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  qui fait l'objet, depuis 1996 [17], de nombreuses publications expérimentales et théoriques.

Dans les DMS III-V composés de manganèse, les ions magnétiques divalents  $\text{Mn}^{2+}$  sont accepteurs. Le couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs, domine. Le caractère magnétique et le dopage sont totalement liés, ce qui est un inconvénient de taille pour l'étude et la compréhension de ces systèmes.



### I.3.5 Les avantages des DMSs à base de semi-conducteurs III-V

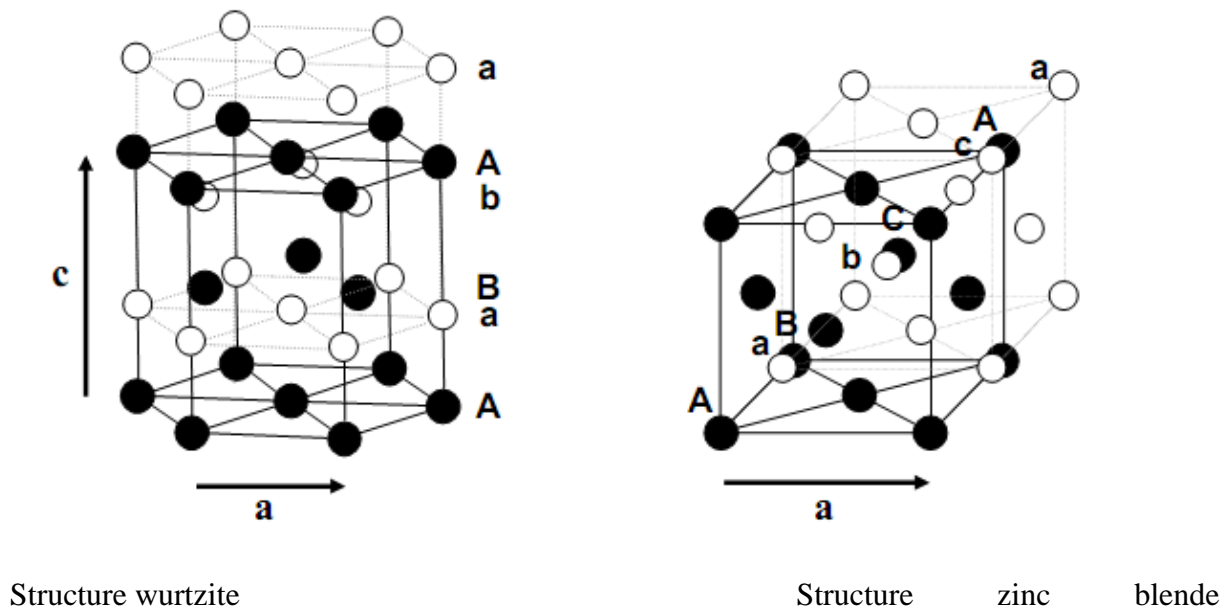
Ces matériaux sont très présents dans les recherches sur l'électronique de spin car ils possèdent quelques avantages intrinsèques : grands temps de vie (jusqu'à 100 ns) des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres ; forte efficacité dans la polarisation et l'injection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

Ces matériaux ont également quelques propriétés magnétiques intéressantes :

- l'existence, au-delà de la température ambiante d'une phase ferromagnétique.
- l'importance de leur facteur de Landé, qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, assure un splitting Zeeman conséquent. Les Propriétés dépendantes du spin, telles que la rotation de Faraday géante sont ainsi amplifiées et un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi [18].

### I.4 La famille III-N

Les semi-conducteurs III-nitrides existent sous deux formes cristallines : la phase wurtzite (hexagonale) et la phase blende de zinc (cubique) représentées sur la figure I.7. La structure wurtzite est constituée de deux réseaux hexagonaux compacts. Ces sous-réseaux forment un empilement de type ABAB (cf. figure I.7). Le groupe d'espace de cette forme cristalline est  $P63mc$ . Les nitrides peuvent également exister sous forme cubique de type blende de zinc. Cette phase comprend deux réseaux cubiques à faces centrées décalés d'un quart du paramètre de maille suivant la direction (111). On obtient alors pour chaque sous-réseau une succession de couches ABCABC suivant cette direction (cf. figure I.7). La structure blende de zinc appartient au groupe d'espace  $F43m$  [19].



**Figure I. 7:** Structures cristallines des nitrides d'élément III

### I.4.1 Historique de nitrure AlN

La découverte du nitrure d'aluminium remonte à 1862 (F. Briegler et A. Geuther) et la première synthèse a été réalisée en 1877 (J.W. Mallets). Pendant plus de 100 ans, ce produit est resté une curiosité de la chimie et ce n'est qu'en 1984 que la technique de sa production a évolué.

Jusqu'au début des années 1990, les poudres obtenues étaient mal caractérisées et leur qualité n'était pas constante, ce qui rendait difficile l'utilisation de l'Al-N pour en faire des céramiques et par voie de conséquence, la mise au point d'encres de métallisation était pratiquement impossible.

Actuellement, les poudres obtenues peuvent être considérées comme de bonne qualité et reproductibles. Le succès croissant de l'AlN est dû à sa conductivité thermique exceptionnelle (180 W/m.K à l'ambiante contre 30 pour l'alumine).

La figure suivante donne une comparaison des conductivités thermiques de différentes céramiques en fonction de la température.

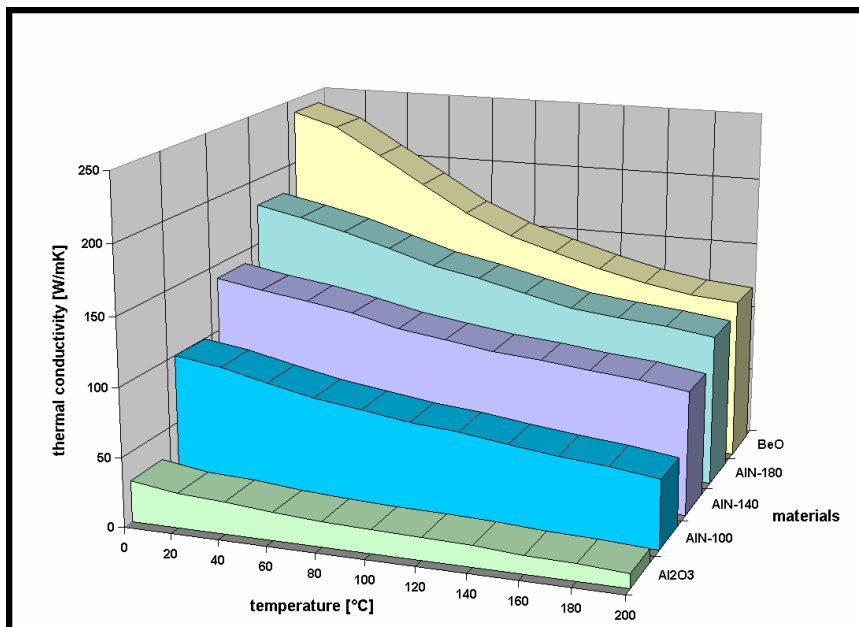


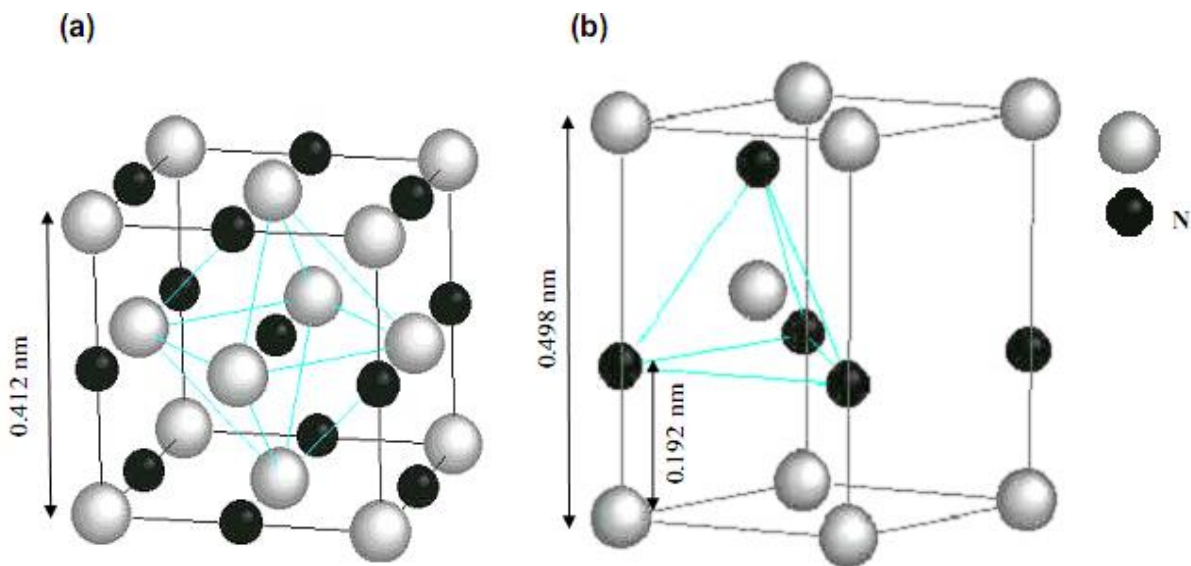
Figure I. 8: Comparaison des conductivités thermiques [20].

### I.4.2 Définition

Le nitrure d'aluminium (AlN) est un matériau piézoélectrique grâce à sa structure cristalline hexagonale de type wurtzite. Le nitrure d'aluminium (AlN) est un matériau réfractaire qui présente une bonne résistance à l'oxydation. En plus, AlN est un bon isolant électrique possédant une grande conductivité thermique. Il est utilisé avec GaN dans l'industrie des semi-conducteurs. L'utilisation d'AlN dans ce domaine explique le grand nombre des travaux effectués sur ses caractéristiques structurales [21].

### I.4.3 Propriétés structurales

Les propriétés structurales du nitrure d'aluminium ont été étudiées dans les deux structures ou phases sous lesquelles il peut exister [22]: la structure wurtzite, et la structure NaCl(Figures I.9).



**Figure I. 9:**Structures cristallographiques d'AlN: a) cubique (NaCl), b) hexagonale (wurtzite).

La variante hexagonale (wurtzite) d'AlN est thermodynamiquement la plus stable dans les conditions normales de température et de pression. Par ailleurs, il a été démontré qu'une fine poudre d'AlN de structure hexagonale (wurtzite) peut se transformer en une structure cubique (NaCl) sous haute pression (16GPa) et haute température (1900K) [23,24].

#### **I.4.4 Propriétés électroniques**

Nous répertorions, dans le tableau I.1, les valeurs disponibles expérimentales ou théoriques des paramètres les plus communes, pour le nitrure AlN dans leur phase wurtzite.

**Tableau I. 2:** paramètre de AlN de type wurtzite.

<b>Les paramètres</b>	<b>Unité</b>	<b>AlN</b>
Energie de gap	eV	6.2 [25]
Direct-indirect	-	Direct [26]
Densité	g/cm	3.23 [27]
Constante diélectrique statique	$\epsilon_s$	8.5 [28]
Constante diélectrique dynamique	$E_\infty$	4.77 [28]
Constante de réseau : a(c)	Å	3.11 (4.98) [29]
La masse effective	$Me^*$	0.48 [28]

#### **I.4.5 Fabrication de L'AlN [30]**

##### **1. Fabrication de la poudre**

Il y a essentiellement 2 façons d'obtenir la poudre d'AlN: la réduction carbothermique et la nitridation directe.

La plupart des produits AlN sont fabriqués à partir de poudres obtenues par réduction carbothermique.

### **2. Fabrication des céramiques en AlN**

Plusieurs méthodes de fabrication peuvent être utilisées selon les dimensions des pièces, leur complexité, les caractéristiques du produit final et les quantités.

La fabrication se termine par des opérations de nettoyage, de brossage et de polissage en fonction des pièces à produire. Des opérations d'usinage peuvent encore être nécessaires selon les pièces fabriquées.

### **3. Métallisation**

On peut métalliser l'AlN, en particulier avec du cuivre (DCB = Direct Copper Bonding). Après traitement de la surface, on peut effectuer un dépôt de cuivre chimique ou électrolytique. On peut également déposer du nickel chimique après avoir activé la surface de l'AlN.

#### **I.4.6 Les avantages[31]**

- une grande stabilité sous pression atmosphérique des gazes inertes au-dessus de 2500°C.
- une très bonne conductivité thermique.
- une bonne résistance électrique.
- très léger ce qui permet de réduire le poids des dispositifs.

#### **I.4.7 Les différents domaines d'application [31]**

- électronique de puissance.
- la micro-électronique (circuits LSI, les transporteurs de capteurs, des modules à haute fréquence).
- les systèmes de radio maritime et les systèmes de défense.
- les systèmes aéronautiques (télécommunications et des satellites).
- les systèmes environnementaux (contrôle des émissions).

### I.5 Métaux de transition

Les cinquante-six éléments chimiques dits de transition actuellement connus comportent tous, soit à l'état d'élément simple, soit dans un état oxydé stable, une sous-couche électronique *d* ou *f* partiellement remplie. L'existence de niveaux profonds incomplets leur confère des propriétés voisines. À l'état de corps simples, ils se caractérisent par un haut point de fusion et une densité élevée. Ils présentent quelquefois des propriétés physiques anormales (ferromagnétisme, supraconductivité). Leur grande aptitude à former entre eux ou avec certains non-métaux (H, C, N, O) des alliages ou des solutions solides très résistants leur vaut un rôle primordial en métallurgie avancée (aciers spéciaux), en aéronautique (alliages au titane) et en physique nucléaire (piles). Fortement électropositifs, les éléments de transition, à l'exception des métaux nobles, se dissolvent généralement dans les acides minéraux. Leur oxydation conduit souvent à plusieurs degrés stables et dote les ions de propriétés paramagnétiques. L'existence simultanée de valences multiples explique leur tendance à la formation de phases non stœchiométriques, ainsi que les propriétés physiques particulières de certains composés et de quelques complexes, propriétés physiques largement utilisées par l'industrie (ferrites en informatique, grenats dopés pour l'émission laser par exemple). Les nombreuses applications des éléments de transition et de leurs dérivés en font ainsi des matériaux d'une importance économique essentielle : cela explique qu'ils ont été l'objet de nombreuses recherches [32,33].

#### I.5.1 Chrome

L'étymologie du mot « chrome » remonte au grec « chroma » qui signifie couleur. En 1797, N. L. Vauquelin produit l'oxyde de chrome ( $\text{CrO}_3$ ) en mélangeant de la crocoïte ( $\text{PbCrO}_4$ ) avec de l'acide chlorhydrique [34]. Un an plus tard, il isole le chrome métallique en chauffant l'oxyde précédent dans un four à charbon [35]. Le chrome est aujourd'hui obtenu par métallurgie extractive, principalement à partir de chromite de formule  $(\text{Mg, Fe})_2(\text{Cr, Al, Fe})_2\text{O}_4$  dont les teneurs en oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  varient entre 15 et 65 %. Trois voies d'obtention du métal sont possibles : deux voies électrolytiques et une par aluminothermie [36].

Le chrome (symbole Cr, numéro atomique 24) est un métal placé en tête de la colonne VI *a* de la classification périodique ; il appartient donc à la première famille des éléments de transition. Il est un élément de la première série des métaux de transition. Il présente de nombreux isotopes allant du chrome 49 Cr à 56 Cr, l'isotope 52 en étant le principal. La configuration électronique

du chrome est  $[\text{Ar}].3d^5.4s^1$ , ses principaux états ioniques sont +II, +III et +VI. On notera que l'exposition au chrome +VI se révèle extrêmement toxique et en limite l'usage [36] : ulcérations, hépatites, lésions rénales, conjonctivites voire développements de cancers sont autant de pathologies qui peuvent être associées à des contacts prolongés avec les composés hexavalents du chrome ( $\text{Cr}^{+VI}$ ) [37].

Le chrome naturel, de masse atomique 51,996, renferme les isotopes 50 (4,31 p. 100), 52 (83,76 p. 100), 53 (9,55 p. 100) et 54 (2,38 p. 100) non radioactifs.

### **I.5.3.Manganèse**

(L. Magnes, aimant, des propriétés magnétiques de bioxyde de manganèse ;. C'est Manganèse, forme corrompue de magnésie), Mn, poids atomique. 54.938049 ; numéro atomique : 25 ; point de fusion :  $1246^\circ\text{C}$ , point d'ébullition :  $2061^\circ\text{C}$ , valence 1, 2, 3,4, 6, ou 7. Le métal est obtenu par réduction de l'oxyde de magnésium, de sodium, de l'Aluminium, ou par électrolyse. Il est gris-blanc, ressemblant fer. Le métal est réactif chimiquement, et se décompose lentement dans l'eau froide. Le manganèse est utilisé pour former de nombreux alliages importants. Dans l'acier, le manganèse améliore le laminage, la force, la ténacité, rigidité, résistance à l'usure, la dureté . Avec de l'aluminium et d'antimoine, en particulier avec de petites quantités de cuivre, il forme des alliages fortement ferromagnétiques.

Manganèse métal ferromagnétique qu'après un traitement spécial. Le métal pur existe sous quatre formes allotropiques. La forme alpha est stable à la température ordinaire, manganèse gamma est flexible, souple, facile à couper, et capable d'être pliée.

Le dioxyde de carbone (pyrolusite) est utilisé en tant que dépolarisant, en cellules sèches, et est utilisé pour "décolorer" verre qui est de couleur verte par des impuretés de Fer.

Manganèse par lui-même les couleurs verre une couleur améthyste, et est responsable de la couleur de la véritable améthyste. Le dioxyde est également utilisé dans la préparation de l'oxygène et du chlore, et le séchage des peintures noires. Le permanganate est un oxydant puissant et il est utilisé dans une analyse quantitative et en médecine [38].



### Référence

- [1] S. J. Peaton, C. R. Abernathy, D. P. Norton, A. F. Hebard, Y. D. Park, L. A. Boatner, and J. D. Budai, *Materials Science and Engineering R*. 40, 137 (2003).
- [2] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar et al, *Phys. Rev. Lett.* 63, 1849 (1989).
- [3] Mr BADAOUI Abdelhamid, origine du ferromagnétisme dans l'aln dopé par du Mg. (2008), l'université Abou-Bekr BELKAID de Tlemcen.
- [4] François Cardarelli, *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*, Springer Verlag, 2008, 2e éd. p1340.
- [5] Pierre Cayez, « Négociier et survivre : La stratégie de Rhône-Poulenc pendant la Seconde Guerre mondiale » [archive], dans *Histoire, économie et société*, vol. 11, no 11-13, pp. 479-491(1992).
- [6] Rolf ENDERLEIN Norman J.M. Horing, *fundamentals of semiconductor physics and devices* (1997), Published by World Scientific Singapore New Jersey. London .Hong Kong. 29p.
- [7] Abd El Kader HAMDOUNE. élaboration du nitrure de Gallium . Etude de ses propriétés et applications (2006). l'université AbouBekr Belkaid. Tlemcen. these. p 9.
- [8] Rolf ENDERLEIN Norman J.M. Horing, *fundamentals of semiconductor physics and devices* (1997), Published by World Scientific Singapore New Jersey. London .Hong Kong. 30p.
- [9] Marius Grundman: *Graduate texts in physics. The physique of semiconductor. An Introduction Including Nanophysics .second edition .springer.*
- [10] Nawel. BAGHDADLI étude des propriétés optoélectronique des semiconducteurs III-V a base de Galium. Thèse magister. Tlemcen. 2009
- [11] Nawel. BAGHDADLI. Évolution Du paramètre exciton de BOHR EN FONCTION DES Propriétés Optoélectroniques des semiconducteurs III-V. thèse doctora.
- [12] Ouafa. BAH. les semiconducteurs binaires utilisés dans les Composants optoélectronique. l'université Kasdi Merbah Ouargla. (2014). p7.

- [13] Fabien GUILLOT. Développement de nanostructures à base de semiconducteurs III-Nitrides pour l'optoélectronique infrarouge. thèse doctorat .l'Université Joseph Fourier – Grenoble I.2007.
- [14] Rolf ENDERLEIN Norman J.M. Horing, fundamentals of semiconductor physics and devices (1997),Published by World Scientific Singapore New Jersey. .Hong Kong p30.
- [15]FrançoisCardarelli, Materials Handbook: A Concise DesktopReference, Springer Verlag, 2008, 2e éd., 1340 p.
- [16] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, Zener Mode Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors , Science, 287 (2000), pp. 1019\_1022.
- [17] H. H. Woodbury and W. W. Tyler, Properties of germanium doped with manganese, Phys. Rev., 100 (1955), pp. 659\_662.
- [18] Soumia LARDJANE, Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au cobalt. Université Abou BekrBelkaid-Tlemcen. Thèse.(2014).
- [19] C. Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, A. Zunger “Zinc-blende – wurtzite polytypism in semiconducteurs” Phys. Rev. B 46, 10086 (1992).
- [20] Jean LEPAGNOL, le nitrure d'aluminium, principales propriétés et applications en électronique, (2003)
- [21] Maria GÎRLEANU, Etude de la structure de films minces de nitrure de titane et d'Aluminium  $Ti_{1-x}Al_xN$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) et de son rôle sur l'indentation. Thèse (2010) N° d'ordre : 2010/14 .p6.
- [22] WILSON, F.G., GLADMAN, T., Aluminium nitride in steel. International Materials Reviews, (1988), vol. 33, n° 5, p.248
- [23] KONDO, K.K., SAWAOKA, A., SATO, K., ANDO, M., Sock waves in condensed matter AIP conference proceeding, (1981), Vol.78 (New YORK : American Institute of Physics), p.235.

- [24] VOLLSTÄDT, H., ITO, E., AKAISHI, M., AKIMOTO, S.I., FUKUNAGA, O.,  
High pressure synthesis of the rock salt type of Aluminum nitride. Proceeding of the Japan  
Academy (1990) , Series B, vol.66, p.7.
- [25] Michael S. Shur «GaN-based electronic devices», chapter 5 (1998), p. 61-86.
- [26] Ouafa.BAHI.les semiconducteurs binaires utilisés dans les Composants  
optoélectronique.l'université Kasdi Merbah Ouargla.(2014).p10.
- [27] Michael S. Shur «GaN-based electronic devices», chapter 5 (1998), p. 61-86.
- [28] Joseph Fourier «Physique des matériaux», thèse d'état à Grenoble 1 (décembre 2004).
- [29] Michael S. Shur «GaN-based electronic devices», chapter 5 (1998), p. 61-86.
- [30] Jean LEPAGNOL, le nitrure d'aluminium, principales propriétés et applications en  
électronique,(2003)
- [31] BOUTELDJA Noureddine ; Etude ab-initio des propriétés électroniques de  
GaN/InN/AlN: Effets de polarisation,(2014). Université D'Oran.
- [32] J.M. Thomas, Angew. Chem, Intl. Ed. Engl. 33 (1994) 913.
- [33] W. Massa, Crystal Structure Determination, 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin  
Heidelberg (2004).
- [34] Webelements. Chromium: historical information. (2009) [cited 02/02/2009]; Available  
from: <http://www.webelements.com/chromium/history.html>.
- [35] P. Paul et J. Amiel, Chrome - Complexes du chrome - Molybdène - Tungstène -  
Hétéropolyacides. Paris : Masson ed. Nouveau traité de chimie minérale. Vol. 14. (1959).
- [36] A. Defrance, Métallurgie du chrome. Techniques de l'Ingénieur, Matériaux Métalliques,  
(2006), p. M2 245-241/215.
- [37] P. Benaben, Chromage. Techniques de l'Ingénieur, Traitements des métaux, (1997), p.  
M1 615-611 630.
- [38] Lide David R. Handbook of Chemistry and Physics.CRC Press,(2003).

# **Chapitre II : Méthode de Calculs**

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique.

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) [1] le progrès dépend du développement des techniques approximées suffisamment précises.

Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) ont joué un rôle important dans la physique de la matière condensée.

## II.1 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

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

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à 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

$\Psi$  sa fonction d'onde (fonction propre)

$\hat{H}$  son hamiltonien.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. 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).

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

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

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

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

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

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

L'équation (II.1), équation d'Erwin Schrödinger (1926) avec  $\hat{H}T$  s'est révélée être extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Effectivement lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés du calcul augmentaient 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 [2].

### II.1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (Born et Oppenheimer) supposent qu'il y a une grande différence de masse entre les noyaux et les électrons et une différence d'échelle de temps entre les mouvements électroniques et nucléaires. De ce fait, il est possible de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons et d'écrire la fonction d'onde comme le produit de deux fonctions d'onde, l'une nucléaire et l'autre électronique :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_{nucl}(\vec{R})\psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.3})$$

Où  $\psi_{nucl}(\vec{R})$  est la fonction d'onde associée aux noyaux et  $\psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R})$  est la fonction d'onde associée aux électrons avec noyaux fixés dans la position  $\vec{R}$ . L'énergie totale s'écrit alors comme la somme d'une contribution nucléaire et électronique :

$$E = E_{nucl}(\vec{R}) + E_{elec}(\vec{R}) \quad (\text{II.4})$$

Cette approximation est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.

La position des noyaux devient alors un paramètre et le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique dans le champ des noyaux supposés fixes.

$$\hat{H}_{elec}\psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{elec}(\vec{R})\psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.5})$$

$$[T_e + V_{ee}(\vec{r}) + V_{nn}(\vec{r}) + V_{ne}(\vec{r}, \vec{R})]\psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{elec}(\vec{R})\psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.6})$$

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II.6). Les premières sont celles de Hartree-Fock[3] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont très utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. La DFT s'avère être une méthode plus moderne et probablement plus puissante. Son histoire revient à la première trentaine du 20<sup>ème</sup> siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [4]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique  $\rho(\vec{r})$  au lieu de sa fonction d'onde.

### II.1.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)

La DFT (DensityFunctionalTheory : théorie de la fonctionnelle de la densité) est la théorie qui a permis le fort développement que l'on connaît du calcul ab initio. Elle a été développée par Hohenberg et Kohn en 1964 [5] puis Kohn et Sham en 1965 [6]. Elle permet en substance de réduire le problème complexe d'un gaz d'électrons interagissant fortement (en présence de noyaux atomiques), à savoir la

description par la mécanique quantique des systèmes physiques réels (nonrelativistes), au problème plus simple de l'évolution d'un seul électron circulant dans un potentiel effectif non local. C'est le cas de la plupart des études actuelles par calculs premier principe.

Historiquement, Hohenberg et Kohn ont dans un premier temps prouvé que l'énergie totale est une fonctionnelle unique de la densité électronique, que la densité électronique minimisant cette énergie était l'état fondamental du système, et que cette densité était exactement celle de l'état fondamental à une particule. En clair, la densité électronique, et non plus la fonction d'onde, suffit à décrire l'état fondamental d'un système.

Par la suite, Kohn et Sham ont montré comment il était possible, formellement, de remplacer le problème à plusieurs électrons interagissants par un système exact d'équations auto-cohérentes à un électron. Cela permet de découpler tous les électrons au niveau de l'échange et de la corrélation. La fonctionnelle de Kohn-Sham de l'énergie totale pour un système d'états électroniques doublement occupés peut s'écrire :

$$E[\{\psi_i\}] = 2 \sum_i \int \psi_i \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_i d^3r + \int V_{ion}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{XC}[n(\vec{r})] + E_{ion}(\{\vec{R}_I\}) \quad (\text{II.7})$$

avec  $E_{ion}$  l'énergie associée aux interactions entre les noyaux aux positions  $\{\vec{R}_I\}$ ,  $V_{ion}$  le potentiel total électron-ion,  $n(\vec{r})$  la densité électronique donnée par :

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.8})$$

et  $E_{XC}[n(\vec{r})]$  est la fonctionnelle d'échange-corrélation. C'est en fait dans ce terme que l'on met toute la partie échange et corrélation électronique. Cependant, bien que formellement, seule la densité électronique suffit à décrire le système, la fonctionnelle qui donne l'énergie cinétique à partir de la seule densité n'a pas d'approximation satisfaisante à l'heure actuelle, et il faut repasser pour ce terme par la description des fonctions d'ondes à un électron qui sont solutions des équations auto-cohérentes de Kohn-Sham :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.9})$$

Avec  $\psi_i$  la fonction d'onde de l'état électronique  $i$ ,  $\epsilon_i$  la valeur propre de Kohn-Sham, et  $V_H$  le potentiel de Hartree des électrons donné par :



$$V_H(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' \quad (\text{II.10})$$

À ce stade du développement, seule la valeur minimale de la fonctionnelle de Kohn-Sham de l'énergie totale a un réel sens physique, mais les équations de Kohn-Sham y sont une description parfaitement exacte du problème. Ces équations ne sont toutefois pas solubles en l'état puisque le potentiel d'échange-corrélation n'est pas connu. C'est en fait l'approximation de ce terme qui est à la fois la plus pratique et la plus critique.

### II.1.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [7], qui s'applique à tout système de  $N$  électrons interagissant dans un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  et dont l'état fondamental (appelé GS pour ground-state) est non dégénéré.

#### Théorème 1

La densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  du système dans son état fondamental non dégénéré,

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \psi_{GS}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \psi_{GS}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) d_{r_1} d_{r_2} d_{r_3} \dots d_{r_N} \quad (\text{II.11})$$

Détermine de manière unique le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ .

Dans le terme « unique » nous devons comprendre « unique à une constante additive près ». En effet, la fonction d'onde GS du système (La fonction d'onde GS du système doit être normalisée dans (II.11), et par conséquent la densité de charge, n'est pas modifiée si une constante est ajoutée au potentiel externe [8].

D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde, elle est désormais la densité électronique. Ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

#### Théorème 2

Le second théorème de Hohenberg et Kohn [9, 10] découle du premier théorème est reconsidère le principe variationnel d'énergie en fonction de la densité électronique. Il

suppose l'existence d'une fonctionnelle universelle de la densité,  $[\rho]$ , indépendante du potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , qui s'écrit :

$$F[\rho] = \left\langle \psi_{Gs}^{[\rho]} \left| T + V_{ee} \right| \psi_{Gs}^{[\rho]} \right\rangle = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{II.12})$$

Où  $T[\rho]$  et  $V_{ee}[\rho]$  sont respectivement les fonctionnelles de la densité relatives à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit :

$$E = E[\rho] = F[\rho] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \quad (\text{II.13})$$

et dont les propriétés sont :

**a)** La valeur minimale de  $F[\rho]$ , où  $\rho[\mathbf{r}]$  est normalisée par  $\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r}) = N$ , est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental (**Eq II.11**). En d'autres termes, la vraie densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise  $F[\rho]$  [11, 12].

**b)** La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système. Par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique (**eq II.1**). La DFT suppose que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle  $F[\rho]$ .

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

Les équations de Kohn et Sham, publié en 1965 transforment la DFT en un outil pratique [13]. Ils sont une procédure pratique pour obtenir la densité d'état fondamental. L'énergie de corrélation est définie par cette partie de l'énergie totale qui est présente dans la solution exacte, mais absente dans la solution Hartree-Fock. La fonctionnelle totale d'énergie  $E_e[\rho]$  et  $E_{HF}[\rho]$  correspondant à la Hamilton exacte et Hartree-Fock sont respectivement :

$$E_e = T + V \quad (\text{II.14})$$

$$E_{HF} = T_0 + \underbrace{(V_H + V_x)}_V \quad (\text{II.15})$$

Ici,  $T$  et  $V$  sont de l'énergie cinétique et potentielle d'électrons,  $T_0$  est la fonction de l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction,  $V_H$  représente la contribution Hartree,  $V_x$  et de la d'échange. En soustrayant (II.15) à partir de (II.14), la fonction de la contribution de corrélation :

$$V_c = T - T_0 \quad (\text{II.16})$$

La contribution de l'échange de l'énergie totale est définie comme la partie présente dans la solution Hartree-Fock, mais absent dans la solution Hartree. Évidemment avec le Hartree fonctionnelle donnée par :

$$E_H = T_0 + V_H \quad (\text{II.17})$$

Il peut être défini comme :

$$V_x = V - V_H \quad (\text{II.18})$$

Nous pouvons réécrire le Hohenberg-Kohn fonctionnelle de la façon suivante :

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T + V + T_0 - T_0 \\ &= T_0 + V + \underbrace{(T - T_0)}_{V_c} \\ &= T_0 + V + V_c + V_H - V_H \\ &= T_0 + V_H + V_c + \underbrace{(V - V_H)}_{V_x} \\ &= T_0 + V_H + \underbrace{(V_x + V_c)}_{V_{xc}} \end{aligned}$$

ici  $V_{xc}$  est l'énergie d'échange-corrélation fonctionnelle, elle contient l'échange econtributions de corrélation, nous pouvons écrire explicitement l'énergie fonctionnelle :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.18})$$

On peut utiliser maintenant le second théorème de Hohenberg-Kohn pour trouver la densité état.

L'Hamiltonien - appelé "l'HamiltonienKohn-Sham" est :

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (\text{II.19})$$

$$\begin{pmatrix} \langle \phi_i^b | H_{sp} | \phi_j^b \rangle - \varepsilon_m \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle \\ \dots \\ \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^m \\ \vdots \\ c_p^m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II.20})$$

Où le potentiel d'échange-corrélation est donné par le dérivé fonctionnel :

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho]}{\partial \rho} \quad (\text{II.21})$$

Le théorème de Kohn et Sham peut maintenant être formulé comme suit : La densité de l'état fondamental exact  $\rho(\vec{r})$  d'un système N-électrons est :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.22})$$

Où les fonctions d'onde à une particule sont les solutions les moins énergétiques N de l'équation de Kohn-Sham :

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (\text{II.23})$$

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

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

Trois catégories d'effets résultent des interactions entre les électrons :

1. L'effet d'échange, encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-

Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde  $\psi$ .

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

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

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

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations [14].

### a-Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale ou LDA [15] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point  $\mathbf{r}$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point  $\mathbf{r}$  [16,17]. Ainsi, en un point  $\mathbf{r}$  auquel correspond une densité  $\rho(\mathbf{r})$ , il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité  $\rho(\mathbf{r})$ . L'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}^{LDA}[\rho]$  s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.24})$$

Où :  $\varepsilon_{xc}$  représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho$ . Elle peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation :

$$E_{xc} = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.25})$$

Le terme d'échange  $\varepsilon_x(\rho)$ , appelé échange de Dirac [18], est connu exactement par la relation suivante :

$$E_{xc} = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{3}{4}} \quad (\text{II.26})$$

La partie corrélation  $\varepsilon_c(\rho)$  ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme est basée sur l'interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [19]. Aujourd'hui, il existe dans la littérature des paramétrisations, numériques ou analytiques de  $\varepsilon_c(\rho)$  comme celle de Hedin et Lundqvist (1971) [20] ou Perdew et al [21]. En utilisant la LDA (II.23) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles  $\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r}$  donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [22,23], ainsi que ceux de Moruzzi et al (1978) [24].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [25] où il proposa la méthode  $X_\alpha$  comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 + V_{e-n}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{X_\alpha}^{LDA}(\vec{r}) \right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.27})$$

Avec le potentiel local  $V_{X_\alpha}$  :

$$V_{X_\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left( \frac{3}{4} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.28})$$

Dans l'équation (II.27),  $\alpha$  désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwarz [26]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation  $X_\alpha$  était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus  $\alpha=2/3$ . La méthode  $X_\alpha$  peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par ;

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8}\alpha \left[\frac{3}{4}\right]^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} d\vec{r} \quad (\text{II.29})$$

### b- Approximation du gradient généralisé (GGA)

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans un premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de Taylor :

$$E_{Xc}^{GEA}[\rho] = \int \varepsilon_{Xc}^{GEA}(\rho(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int C_{Xc}(\rho(\mathbf{r})) \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{3/4}(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + \dots \quad (\text{II.30})$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (GEA ou Gradient Expansion Approximation en anglais). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. En effet, le trou d'échange-corrélation ne satisfait plus les conditions qui assuraient à la LDA un certain sens physique. Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (GGA ou Generalized Gradient Approximation en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{xc}^{GGA}[\mathbf{p}; \nabla\mathbf{p}] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\mathbf{p}(\mathbf{r}), \nabla\mathbf{p}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{II.31})$$

Souvent les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément :

$$E_{xc}^{GGA}[\mathbf{p}; \nabla\mathbf{p}] = \varepsilon_x^{GGA}(\mathbf{p}, \nabla\mathbf{p}) + \varepsilon_c^{GGA}(\mathbf{p}, \nabla\mathbf{p}) \quad (\text{II.32})$$

Le problème majeur de la LDA provenant de l'échange, une attention toute particulière

fut portée sur le développement de cette partie :

$$\varepsilon_x^{GGA}(\mathbf{p}, \nabla \mathbf{p}) = \varepsilon_x^{LDA} - \int f(s(\mathbf{r})) p^{3/4}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.33})$$

Où  $F$  est une fonction du gradient de densité réduite (sans dimension) :

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla p(\mathbf{r})|}{p^{4/3}(\mathbf{r})} \quad (\text{II.34})$$

En revanche, il existe plusieurs façons d'inclure le gradient de la densité [27, 28]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [29] de la construction est transparente et libre de paramètres.

## II.2 Full potential Linearized Augmented Plane Wave

Cette section commence par une introduction de la méthode d'onde plane augmentée (APW) et onde plane augmentée linéarisé ainsi que la méthode orbitale locale (LAPW+lo) des concepts pour résoudre l'équation de Kohn-Sham pour un solide périodique. Ensuite les concepts de la méthode du potentiel total (FP) et rapprochement Muffin-Tin avec potentiel total sont décrits.

### II.2.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

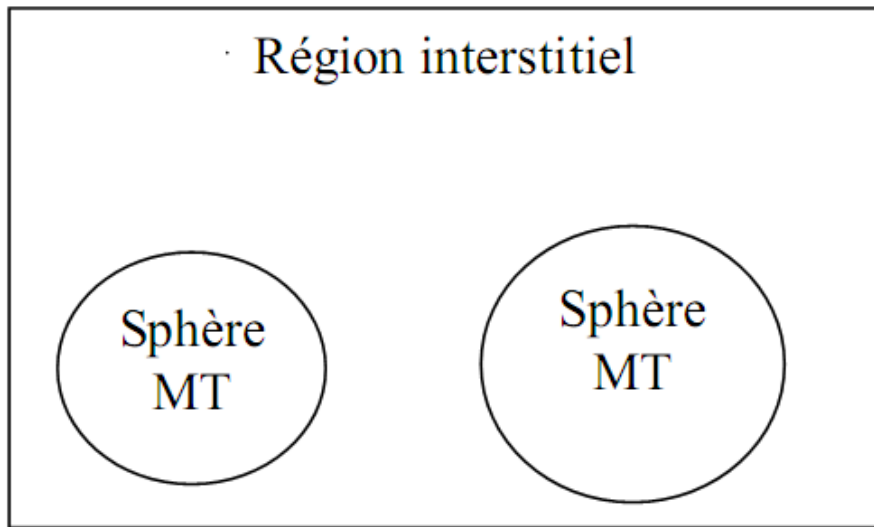
Salter expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [30, 31, 32]. En 1937, il introduisit des ondes planes augmentées (APW) [33] comme des fonctions de base pour résoudre les équations de Kohn et Sham à un électron. L'idée de cette méthode (APW) est que la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères «Muffin-Tin» (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 un 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 lisse. 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 (Figure. II.1).



**Figure II. 1.** Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»

Alors la fonction d'onde  $\Phi(\mathbf{r})$  est la forme:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r < R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

Où :  $R_{\alpha}$  représente le rayon de la sphère MT et  $\Omega$  le volume de la cellule.

$C_{\mathbf{G}}$  et  $A_{lm}$  les coefficients de développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.36})$$

$V(\mathbf{r})$  représente le potentiel Muffin-tin et  $E_1$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [34] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2U_2}{dr^2} \quad (\text{II.37})$$

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

Slater justifie le choix de ces fonctions en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Alors que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_1$  est une valeur propre.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\Phi(\mathbf{r})$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction du coefficient CG des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs :

$$\left\{ A_{lm} = \frac{4\pi i^2}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_G J_l(|\mathbf{K} + \mathbf{G}|R_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \right\} \quad (\text{II.38})$$

L'origine est prise au centre de la sphère et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes CG. Les paramètres d'énergies  $E_1$  sont appelés 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 des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères mais seulement pour l'énergie  $E_1$ , cette dernière doit être égale à celle de la bande d'indice G.

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(\mathbf{R}_\alpha)$  présente dans l'équation (II.30). Suivant la valeur du paramètre  $E_1$ , la valeur de  $U_l(\mathbf{R}_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant ainsi une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées pour surmonter ce problème, notamment celles apportées par Koelling [35] et par Andersen [36]. Cette modification consiste à présenter la fonction d'onde  $\Phi(\mathbf{r})$  à l'intérieur des sphères

par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(\mathbf{r})$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(\mathbf{r})$  donnant ainsi naissance à la méthode **LAPW**.

### II.2.2 Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode **LAPW**, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r})$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r})$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode **APW** (II.37) et la fonction  $\dot{U}_l(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r})$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_r(r) \quad (\text{II.39})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l(\mathbf{r})$  et  $\dot{U}_l(\mathbf{r})$  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** :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.40})$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l(\mathbf{r})$  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  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{II.41})$$

Où :  $0((E - E_l)^2)$  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  $(E-E_1)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E-E_1)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions **LAPW** forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_1$ , 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  $U$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivé  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode **LAPW**.

Takeda et Kubler [37] 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  $N>2$  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 [38] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

## Référence

- [1] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc (London) **123**, 714, (1929).
- [2] Mr BADAOUI Abdelhamid, origine du ferromagnétisme dans l'AlN dopé par du Mg. (2008), l'université Abou-Bekr BELKAID de Tlemcen.
- [3] D.R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts I, II, III", *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24** (1928), 89, 111, 426.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas", *Phys. Rev.* **136**(1964), B864-B871.
- [5] HOHENBERG, P., AND KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review* **136**, 864B(1964).
- [6] KOHN, W., AND SHAM, L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review* **140**, 1133A (1965).
- [7] P.Hohenberg and W.Kohn, *Phys.* **136**, B864(1964).
- [8] J.Callaway and N.H.March. Density functional methods : theory and applications. *Solid State Physics*, **38** :135-221, (1984).
- [9] J.P.Perdew Y.Wang, in *Electronic Structure of Solid* **91** ed .P.Ziesche, H.Eschrig, Academia Verlag, Berlin, p11, (1991).
- [10] A.D.Bercke, *J.Chem.Phys.* **98**, 5648, (1993).
- [11] P.Hohenberg and W.Kohn, *Phys.* **136**, B864(1964).
- [12] R.G.Parr, W.Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford university press New-York, (1989).
- [13] Sham, W. Kohn L. 1133, *Phys. Rev* **140**(4A), (1965).
- [14] Soumia LARDJANE, Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au cobalt. Université AbouBekrBelkaid-Tlemcen. Thèse. (2014).
- [15] R. M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics*, (Plenum, New York), (1985).
- [16] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098, (1988).
- [17] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671, (1992)
- [18] P. A. M. Dirac, *Proc. Cam. Phil. Soc.* **23**, 542, (1927).

- [19] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566, (1980).
- [20] L. Hedin and B. I. Lundqvist, Explicit local exchange- correlation potential, *J. Phys. C* **4**, 2064, (1971).
- [21] J. P. Perdew and Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gaz correlation energy, *Phys. Rev. B* **45**, 13244, (1992).
- [22] A. Zunger and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **16**, 2901, (1977).
- [23] A. Zunger and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **16**, 4716, (1977).
- [24] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metal*, Pergamon, New York (1978).
- [25] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385, (1951).
- [26] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques. *Advanced Methods in Density Functional Theory*. Springer, (2003).
- [27] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1665–1668 (1985).
- [28] J. P. Perdew, *Physica B* **1**, 172 (1991).
- [29] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [30] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [31] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* **1**, 35 (1937).
- [32] T. Loucks. *The Augmented Plane Wave Method*, Benjamin, New York (1967).
- [33] ImTsidilkovski, Band structure of semiconductors, **19**, 35 (1982).
- [34] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 2041 (1975).
- [35] D. D. Koelling and G. O. Ahrman, *J. Phys. F* **5**, 2041 (1975).
- [36] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [37] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* **5**, 661 (1979).
- [38] D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).

# **Chapitre III : Résultats et Discussions**

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

- Etude du semi-conducteur composé AlN, dans sa structure zinc blende pour Déterminer ses propriétés structurales et électroniques.
- Etude du semi-conducteur dopé avec du Mn, Cr (Al, TM) N avec TM= (Cr, Mn), en vue de déterminer ses propriétés structurales et électroniques.

### III.A Etude du binaire AlN en phase Zinc blende

#### III.A.1 Détails de calcul

Dans notre travail, nous avons effectué, sur le semi-conducteur composé AlN des calculs de Premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k [1]. Nous avons utilisé les deux approximations pour déterminer le potentiel d'échange et Corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) [2].

Dans nos calculs, nous avons traité les états Al ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ) et N ( $1s^2$ ) comme étant des états De cœur, et les états Al ( $3s^2 3p^1$ ) et N ( $2s^2 2p^3$ ) comme étant des états de valence. Afin d'atteindre les valeurs propres de convergence de l'énergie, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle ont été élargies en ondes planes avec un cut-off de  $k_{\max} = 8/RMT$  (où RMT est le rayon moyen des sphères de MT). On a prit 1000 k-points particuliers dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ).

Les valeurs Rmt pour AlN sont supposés être 1,8 u.a et 1,60 u.a de Al et N, respectivement (où Rmt représente le plus petit rayon muffin-tin).

#### III.A.2 Propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales est essentielle pour déterminer les paramètres de structure du matériau, à savoir ses paramètres de maille, son module de compression B et sa dérivée B'



elle permet également de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre.

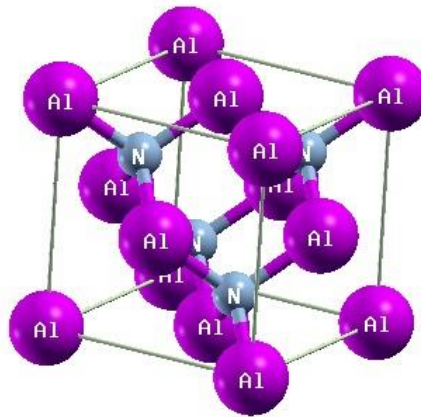
Ces propriétés ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [3] :

$$E(V) = E_0 + \left[ \frac{B_0 V}{B'_0(B'_0-1)} \right] \times \left[ B'_0 \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (\text{III.1})$$

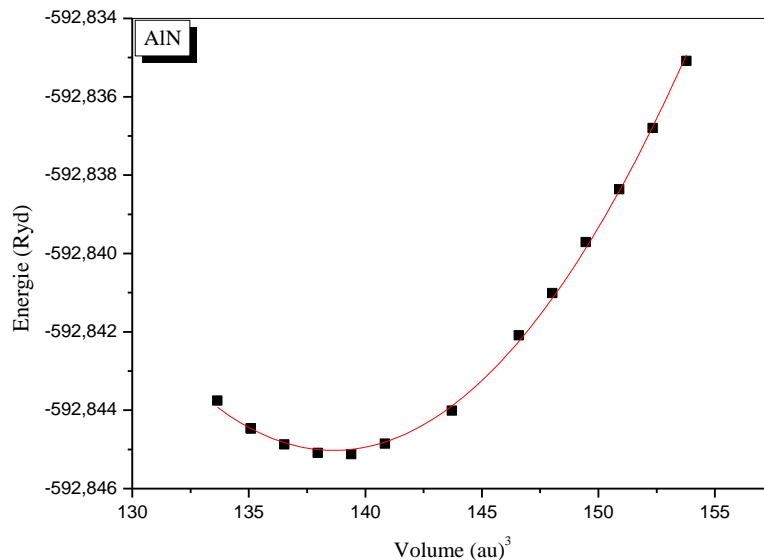
Où  $E_0$ ,  $B_0$  et  $V_0$  sont respectivement: l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre. Le module de compression est déterminé au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation :

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

La structure de AlN est zincblende, pour la détermination de la structure géométrique d'équilibre théorique est simple car il y a juste une constante de réseau "a" avec deux atomes par maille, une à  $(0, 0, 0)$  et l'autre à  $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ , avec des vecteurs unitaires  $\vec{a} = \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ ,  $\vec{b} = \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$ ,  $\vec{c} = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$ .



**Figure III.A. 1.** Structure cristalline de l'AlN en phase Zinc-Blende.



**Figure III.A. 2.** Energie totale en fonction du volume pour la structure zinc-blende avec la LDA.

Dans le tableau III.A.1 nos résultats d'optimisation de la structure de zincblendeAlN avec le calcul LDA sont résumés.

**Tableau.III.A.1.** Le paramètre du réseau  $a$ , module de compressibilité ( $B_0$ ), la dérivé du Module de compressibilité ( $B_0$ ) d'AlN.

Composé	$a(\text{Å}^0)$		$B(\text{GPa})$		$B'$	
	AlN	4.3477	4.349[4]	212.9797	212.7 [4]	4.1002

### III.A.3 Propriétés électroniques

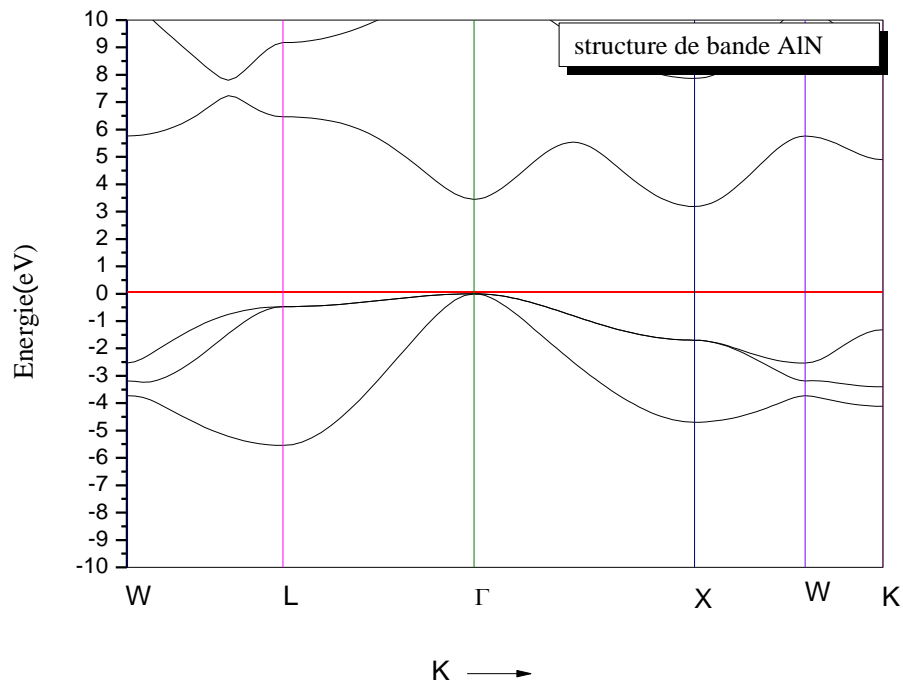
L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charge.

#### Structure de bande

Les structures de bandes électroniques de zincblende AlN à la pression normale le long de principaux points de symétrie dans la zone de Brillouin sont présentées dans la figure III.A.3, nous notons que 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 3.18eV.

**Tableau.III.A. 2.**Bande interdite d'énergie en (eV) pour AlN :

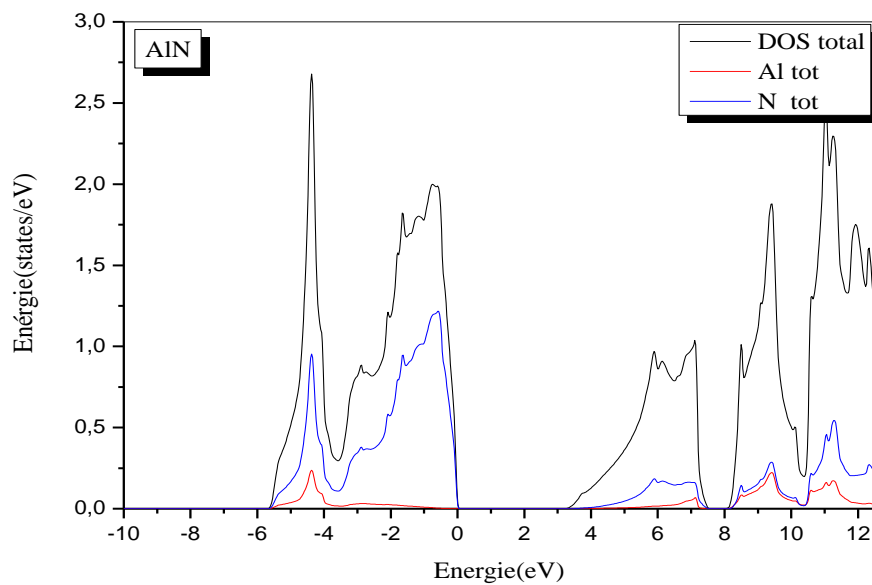
Composé	Méthode	Exc	Energie de gap(eV)	Type de bande
AlN				
Ce travail	FP-LAPW	LDA	$E_g (\Gamma^v-X^c)$ 3.18	Indirect
-	FP-LAPW	LDA	$E_g (\Gamma^v-X^c)$ 3.20 [5]	Indirect



**Figure III.A. 3.** La structure de bande AlN

### Densités 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 les structures de bande, nous présentons les DOS calculées d'AlN e dans les structures de zincblende. Le DOS est calculé en utilisant 1000 k-points dans la IBZ.



**Figure III.A. 4.**La DOS totale et partielle d'AlN

Concernant la DOS d'AlN on peut voir que la DOS est subdivisé en trois régions :

La première région entre -5.8 et 0 eV, la majeure contribution à l'atome N

La deuxième région entre -3.5 et 7 eV

La troisième région entre 8 et 12 eV

Avec une petite contribution à l'atome N à une petite contribution de l'atome Al.

### III.B Etude du semi-conducteur AlN dopé au TM (TM = Cr, Mn)

#### III.B.1 Méthode de calcul

Afin d'étudier les propriétés structurales et électroniques des alliages  $Al_{1-x}TM_xN$  (TM = Cr, Mn), ( $x = 0.125, 0.25, 0.50$ ), nous avons effectué des calculs en utilisant la méthode des ondes planes augmenté linéarisé (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, nous avons utilisé approximation de la densité local (LDA) pour le calcul de l'échange-corrélation, mis en œuvre dans le code WIEN2k [6]. Les rayons muffin-tin RMT pour Al, N, Cr et Cr sont pris pour être aussi grande que possible. Les valeurs Rmt pour AlN sont 1,80 u.a et 1,60 u.a pour Al et N respectivement. Les fonctions d'onde dans la région interstitielle sont développés en termes d'ondes planes avec un cut-off de  $k_{max} = 8 / RMT$ . Une maille de 64 k-points spéciaux sont prises dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ). L'AlN a une structure de zincblende avec le groupe spatial F43m dans lequel l'atome d'Al est situé à (0, 0, 0) et l'atome N à (0,25, 0,25, 0,25). Quand TM est dopé avec une concentration  $x = 0.25$ , les calculs sont réalisés avec une supercell huit atome, construit en prenant  $1 \times 1 \times 1$  cellule unité standard de la structure de symétrie cubique appartiennent au groupe d'espace P43m. pour  $x=0.25$  nous remplaçons un atome d'Al à (0, 0, 0) par un atome TM et garder les trois autres atomes d'Al et de quatre atomes N.

Pour  $x = 0,5$  nous remplaçons deux atomes d'Al par deux atomes TM.

Pour  $x=0.125$  les calculs sont réalisés avec 16 atomes par maille construit en prenant  $2 \times 1 \times 1$  l'unité standard nous remplaçons atome Al à (0, 0,0) par un atome TM(TM= Cr, Mn).

La configuration électronique pour AlN Al : Ne  $3s^2 3p^1$ , N : He  $2s^2 2p^3$ , Cr : Ar  $4s^1 3d^5$  Mn : Ar  $4s^2 3d^5$ .

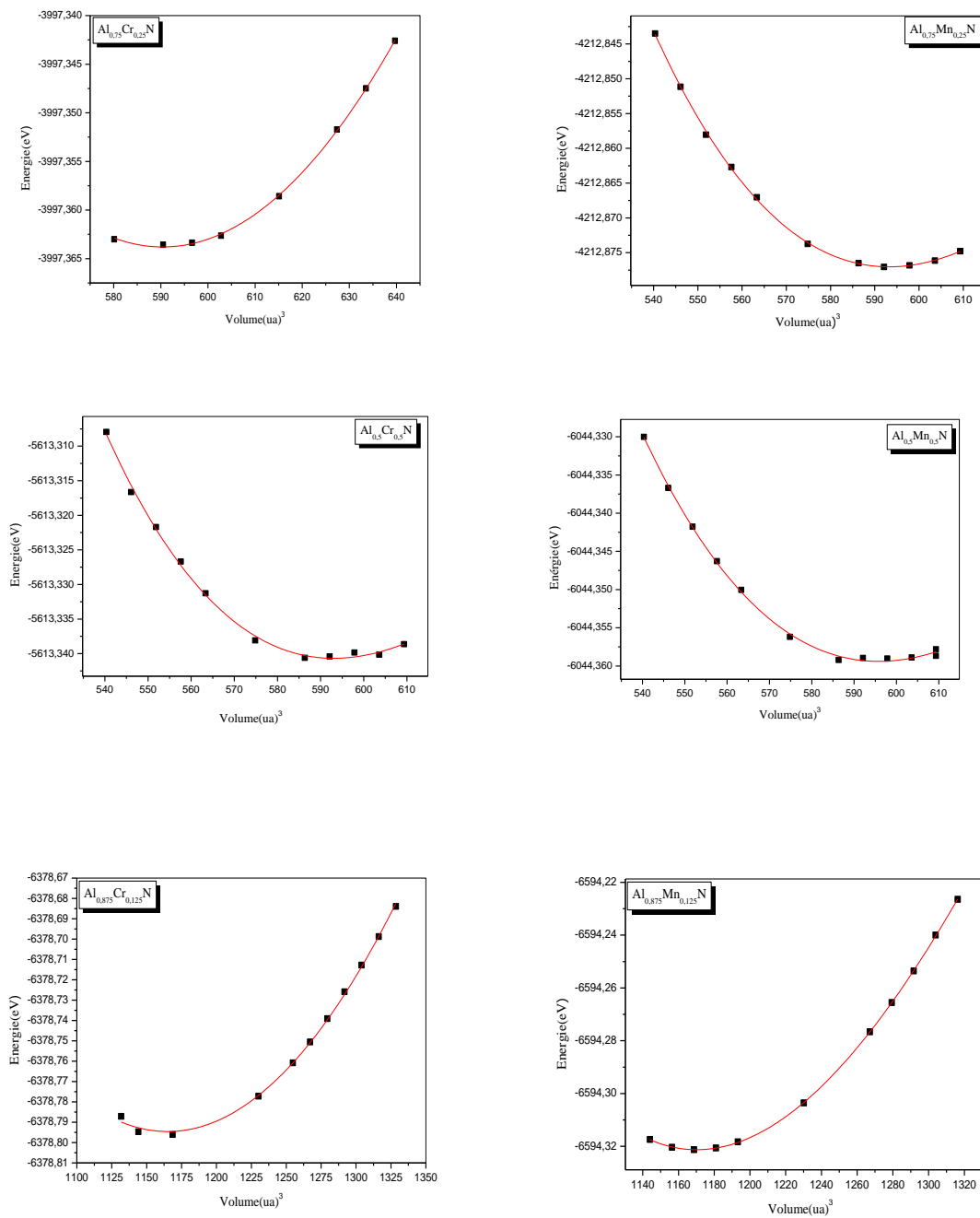
### III.B.2 Les propriétés Structurales

Un problème essentiel est de savoir comment les propriétés électronique, magnétiques des alliages semi-conducteurs évoluent en fonction de la composition  $x$ . Il est bien connu que les paramètres physiques des alliages semi-conducteurs varient en fonction de sa composition. le paramètre du réseau  $a$ , module de compressibilité ( $B_0$ ), la dérivé du module de compressibilité ( $B'_0$ ), déterminé en ajustant l'énergie totale en fonction du volume à l'aide du équation Murnaghan à pression nulle[7] et enfin d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages ternaire  $Al_{1-x}TM_xN$  à compositions  $x=0,125, 0,25, 0,50$ .

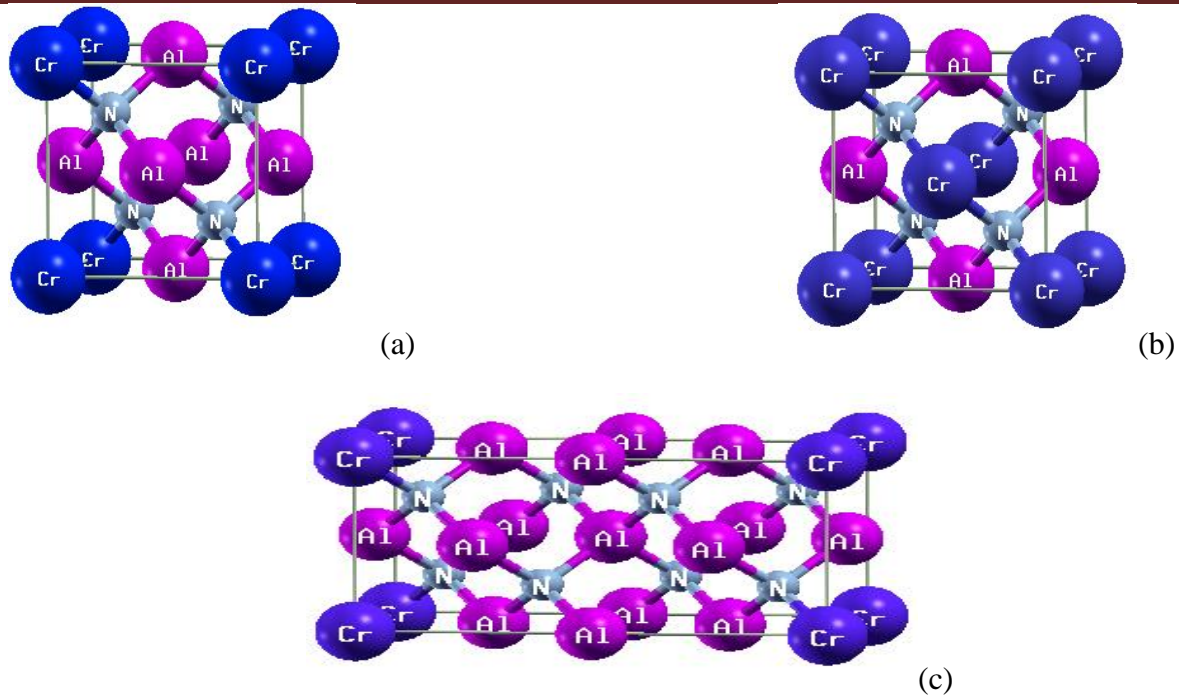
**Tableau.III.B. 1.** Le paramètre du réseau  $a$ , module de compressibilité ( $B_0$ ), la dérivé du module de compressibilité ( $B'_0$ )

Composé	X	a (Å)	B(GPa)	B' <sub>0</sub>
Al <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> N	0	4.3477	212.9797	4.1002
	0.125	4.6167	265.2378	10.1316
		4.4460	195.7580	4.9953
	0.25	4,368 [8]	210.97 [8]	4.15 [8]
4.4465		156.1422	6.9875	
0.5	4,325[8]	209.66 [8]	4.28 [8]	
	Al <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> N	0	4.3477	212.9797
0.125		4.3923	187.2755	4.2585
		4.343 [9]	213.34 [9]	3.91 [9]
0.25		4.4469	165.0230	6.0615
	4.3726 [10]	208.5 [10]	3.74 [10]	
0.5	4.4530	132.8328	5.7779	
	4.3453 [11]	167.7080 [11]	4.10486 [11]	

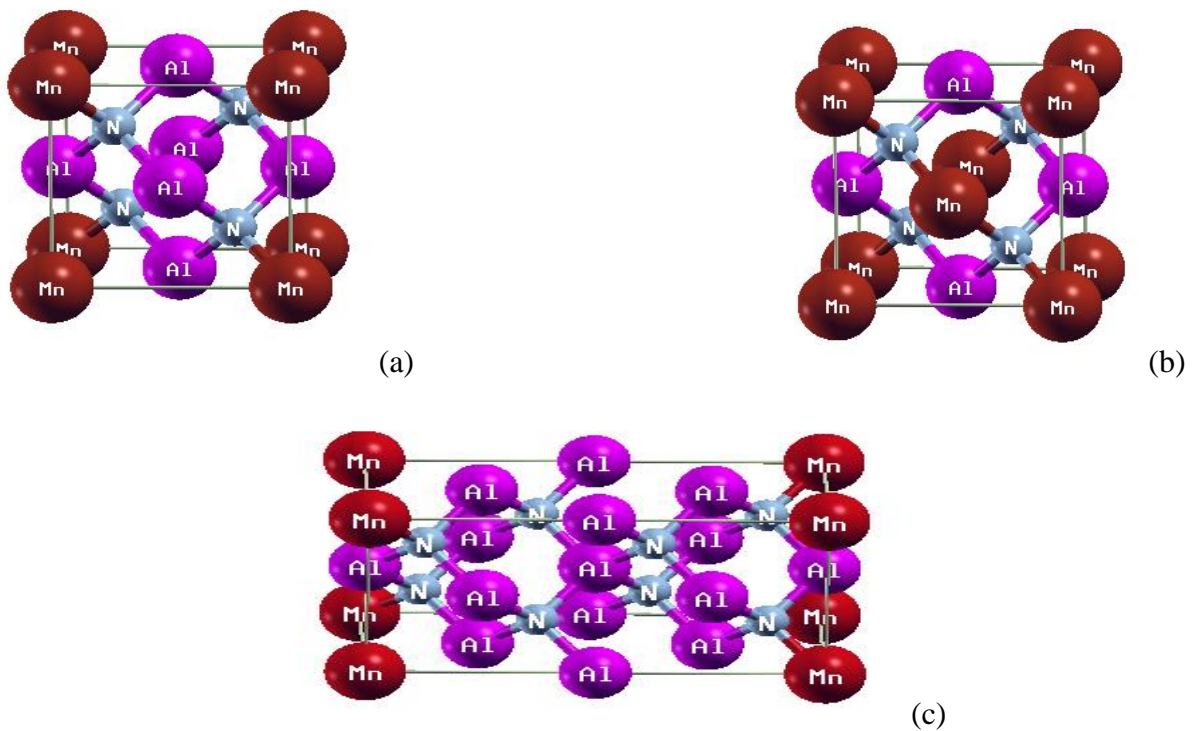




• **Figure III.B. 1:** Energie totale en fonction du volume de  $\text{Al}_{1-x}\text{TM}_x\text{N}$  à compositions  $x=0,125, 0,25, 0,50$ . Avec GGA



**Figure III.B. 2.** Structures d'AlN dopé au Cr : (a)  $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{N}$  (b)  $\text{Al}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$  (c)  $\text{Al}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{N}$



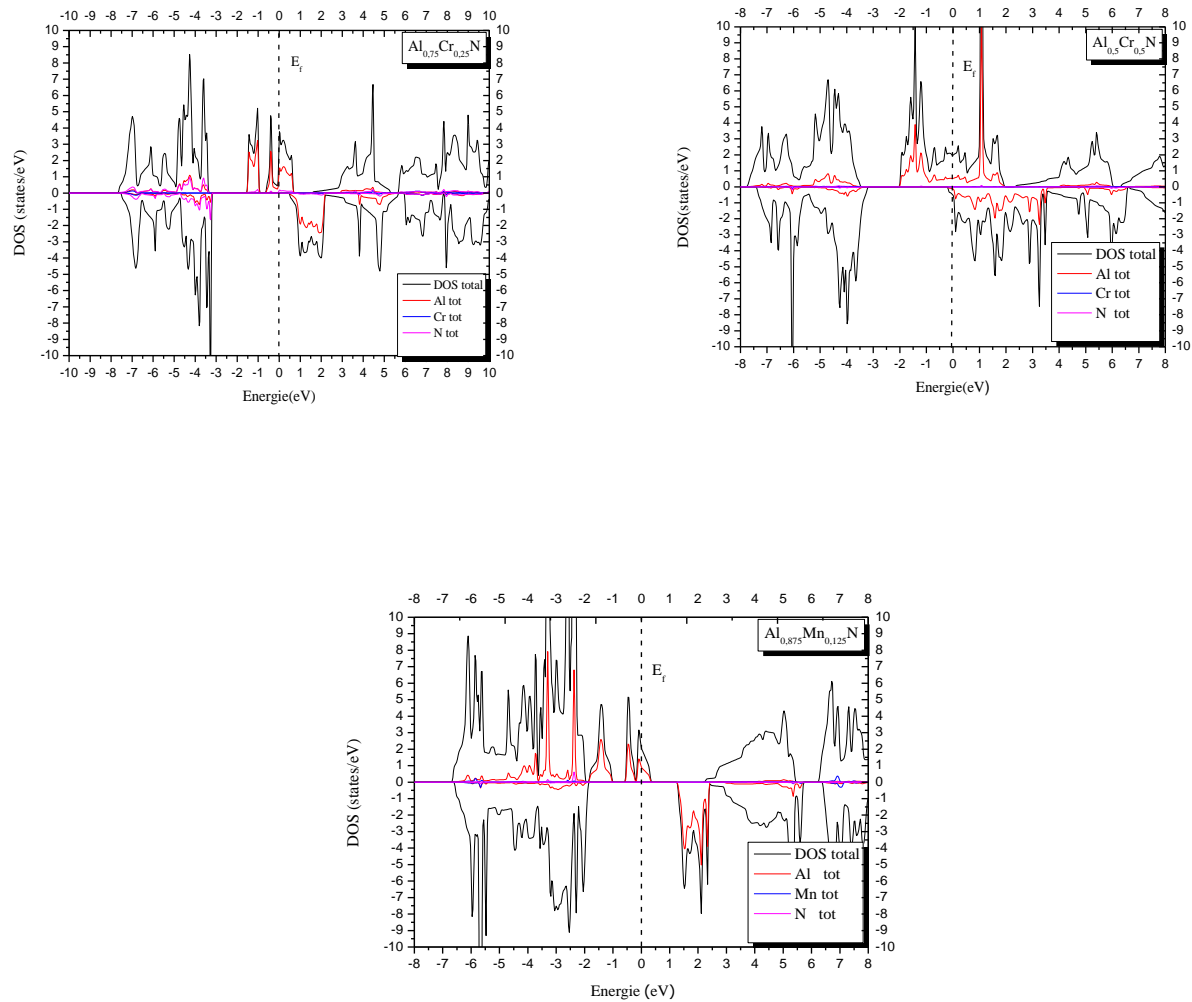
**Figure III.B. 3.** Structures d'AlN dopé au Mn : (a)  $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{N}$  (b)  $\text{Al}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{N}$  (c)  $\text{Al}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{N}$

### III.B.3 Les propriétés électroniques

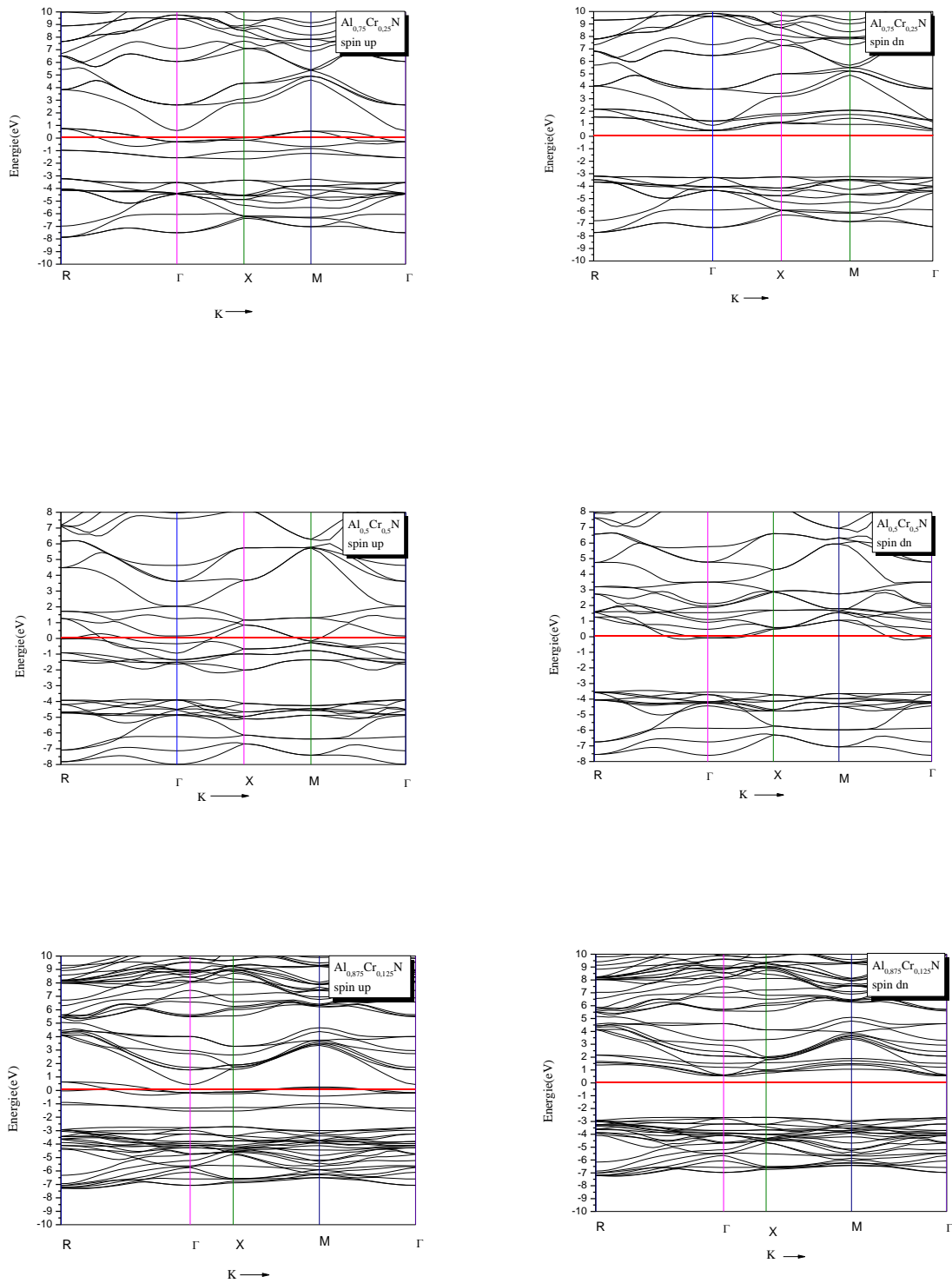
Nous avons calculé la structure de bande électronique et la densité d'états pour les alliages  $\text{Al}_{1-x}\text{TM}_x\text{N}$  en phase zincblende correspondant à  $x = 0.125, 0.25, 0.50$ , suivant l'approche FP-LAPW dans GGA. Nous étudions la structure électronique des composés et examiner la cause de la demi-métallicité ; l'atome TM remplacé par un site de cations AlN contribue trois électrons à l'anion.

La structure de TM dopé AlN à différentes concentrations sont indiquées à la figure III.B.2 et la figure III.B.3 des caractères importantes sont déduits à partir de la densité d'état totale TDOS ,nous pouvons voir dans la figure III.B.4 (pour Cr) et la figure III.B.6 (pour Mn) que le composé  $\text{Al}_{1-x}\text{TM}_x\text{N}$  sont à demi métallique dans le sens où la densité d'états au niveau de Fermi est finie pour la majorité spin et de zéro pour la minorité de spin, la majorité de spin (spin up) DOS est métallique, mais la densité de spin minoritaire (spin dn) des états est semi-conducteur,

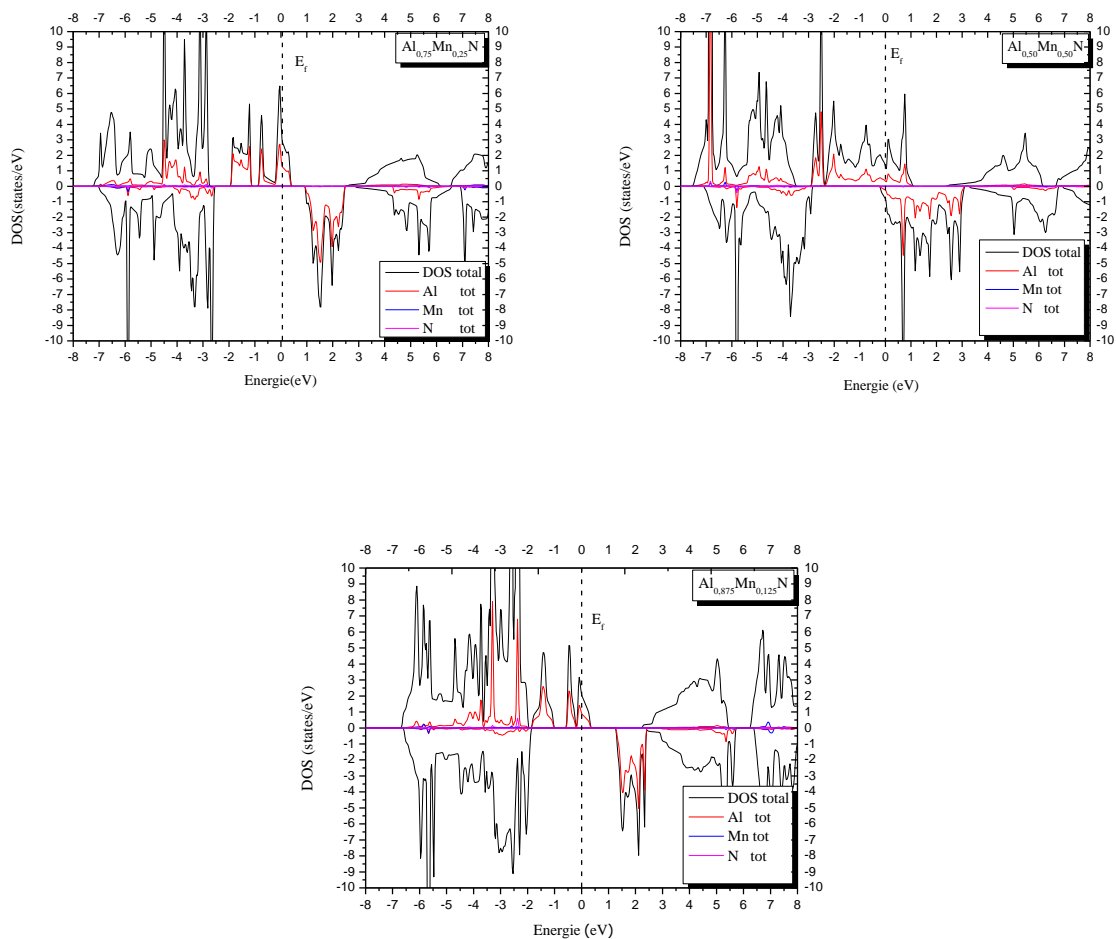
Pour  $x = 0,50$  tous les composés ternaires devient le caractère métallique .



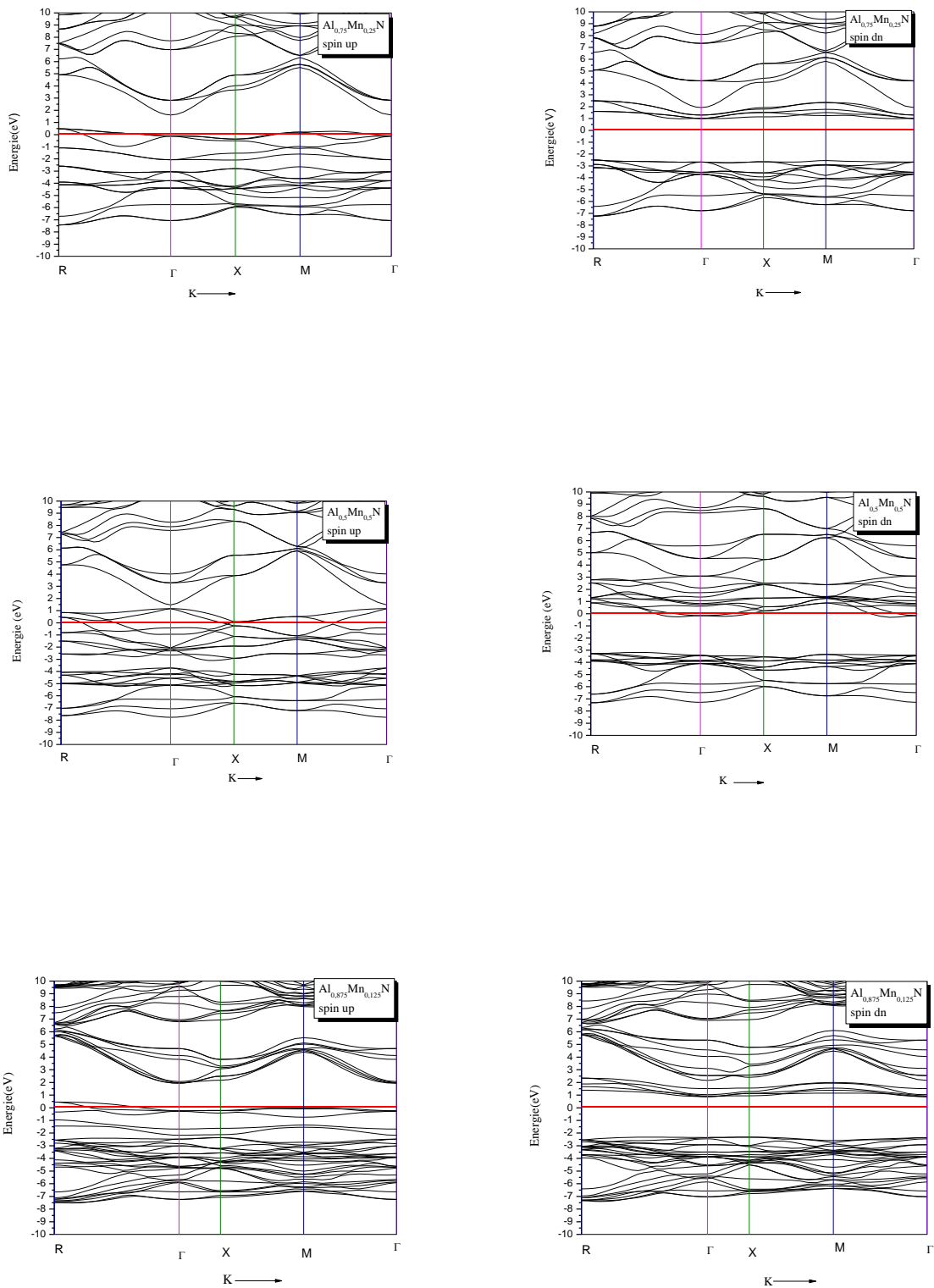
**Figure III.B. 4.** La DOS totale pour la majorité et la minorité spin pour Al<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>N



**Figure III.B. 5.** La structure de bande pour la majorité spin et minorité spin pour les alliages  $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$



**Figure III.B. 6.** La DOS totale pour la majorité et la minorité spin pour  $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$



**Figure III.B. 7.** La structure de bande pour la majorité spin et minorité spin pour les alliages  $\text{Al}_x\text{-Mn}_{1-x}\text{N}$

### Référence

- [1] P Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, an AugmentedPlane Wave Plus Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University ofTechnology, Austria (2001).
- [2] Perdew J. P. and Wang Y. *Phys. Rev. B* **45**, 13 244 (1992).
- [3] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **30**, 5390 (1944).
- [4] A.E. Merad, M.B. Kanoun , J. Cibert b, H. Aourag , G. Merad. Materials Chemistryand Physics 82 471-477,(2003)
- [5] F. Litimein, B. Bouhafis, Z. Dridi, P. Ruterana,N.J. Phys,(2002).
- [6] 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).
- [7] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 ,244(1994).
- [8] Y. Saeed, A. Shaukat,S. Nazir, N. Ikram, Ali HussainReshak. 242-249, j solisstatchem183 ,(2010).
- [9] Doumi, B., Tadjer, A., Dahmane, F., Mesri, D., Aourag, H.: J.Supercond. Nov. Magn. 26, 515–525 (2013)
- [10] KANOUN Mohammed Benali,First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and MagnetisminAlN :Mn. ABOU-BAKR BELKAID UNIVERSITY, (2004).
- [11] Fethallah DAHMANE ,Contribution à l'étude des propriétés électroniques magnétiques et optiques des nitrures semi-conducteurs GaN, AlN, InN dopé au Fe, Cr, Mn, et V, Université de Djilali liabes,these(2014)



# **Conclusion**

## Conclusion

Ce projet est porté sur l'étude des propriétés structurales et électronique de nitrure semi-conducteur AlN dopé avec les métaux de transition (Cr, Mn) à des concentrations de  $x=0.125$ ,  $x=0.25$  et  $x=0.50$ . Le travail a été réalisé avec le calcul DFT, les composées sont étudiés avec la structure zinc blende.

Dans le chapitre 1, nous avons donné une généralité sur les semi-conducteurs magnétique dilue au domaine des semi-conducteurs III-nitrides et de métaux de transition.

Dans le chapitre 2, nous avons utilisé les calculs de premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité fondés sur la méthode des ondes augmentées linéaires (FP-LAPW) introduite dans le code WIEN2k à l'aide de l'approximation du gradient généralisé (LDA, GGA).

Dans le chapitre 3, nous présentons les investigations numériques, des propriétés électroniques structurales d'AlN et nous présentons une analyse des propriétés électroniques structurales d' $Al_{1-x}TM_xN$ .

L'analyse des propriétés électroniques nous ont permis de distinguer en détails la nature demi métallique du composé  $Al_{0.875}TM_{0.125}N$  et  $Al_{0.75}TM_{0.25}N$  (TM=Cr, Mn). Les structures électroniques révèlent que les spins majoritaires sont métalliques, tandis que les spins minoritaires exhibent un caractère semi-conducteur avec un gap demi métallique.

Pour  $Al_{0.5}TM_{0.5}N$  présente un caractère métallique.