



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE

CENTRE UNIVERSITAIRE DE TISSEMSILT



MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

- Chahed Faiza
- Chaalal Abdelkadir

Filière : PHYSIQUES

Spécialité : Nano-Physique

Intitulé

Etude des propriétés structurales et électroniques de Nitrure d'Indium(InN) dopé par le
Chrome(Cr) et le Vanadium(V)

Devant le jury composé de :

PRÉSIDENT : Mr. Boumia Lakhdar MCB. Centre universitaire de Tissemsilt

ENCADREUR : Mr. DAHMANE Fethallah MCA. Centre universitaire de Tissemsilt

EXAMINATEUR : Mr. Mokhtari Mohamed MCA. Centre universitaire de Tissemsilt

Année universitaire : 2018/2019

Dédicace

Je rends grâce à Dieu de m'avoir donné le courage, la volonté ainsi que la conscience d'avoir pu terminer mes études.

Je dédie ce modeste travail :

*A mes très chers parents **Kaddour** et **khedidja** pour toute leur tendresse et pour leurs nombreux sacrifices .Que dieu me les gardent.*

*A toute ma famille spécialement mes frères **Ahmed**, **Abd el Kader**, et **Rafik**, mes sœurs **Samia**, **Sabrina** et **Fatima** ainsi qu'à toute la famille **Chahed**, **Mana** et **Benzair**.*

*A mon encadreur **Dahmane Fethallah** qui m'a aidé pendant la réalisation de ce mémoire.*

A tous les professeurs et les enseignants qui ont collaboré à ma formation depuis Mon premier cycle d'étude.

A tous les personnels qui travaillent au sein de centre universitaire Tissemsilt.

A tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près durant mes études.

*A toutes mes amies ; surtout **Fatiha** et **Mokhtaria** et tous mes amis de 2^{ème} année master Nano-Physique.*

Faiza Chahed

Dédicace

A mes très chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études

A mes chères sœur pour ses encouragements permanents, et son soutien moral.

A mes chers frères pour leur appui et leur encouragement.

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible.

Merci d'être toujours là pour moi

Chaafal Abdelkadir

Remerciement

Nous remercions le bon dieu de nous avoir donné la force et le courage nécessaire afin d'accomplir ce mémoire.

*Nous remercions Monsieur **Fethallah Dahmane**, pour les efforts qu'il n'a cessé de fournir, constamment, pour nous aider, nous orienter et nous soutenir dans la réalisation de ce travail. Son brillant esprit scientifique et sa grande disponibilité ont été déterminants pour faire aboutir cette tâche à son terme.*

*La présidence du jury a été assurée par Monsieur **Lakhdar Boumia**. Qu'il trouve ici nos meilleurs respects et toutes nos reconnaissances.*

*Monsieur **Mohamed Mokhtari**. A bien voulu fournir un effort très appréciable en acceptant d'examiner ce travail et d'en être membre de jury. Qu'il trouve ici les expressions les plus significatives de nos profondes reconnaissances.*

Finalement, nos remerciements vont également à toute personne ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Faiza Chahed

Abdelkadir Chaalal

ملخص

(In) هذه المذكرة موجهة لدراسة الخصائص البنيوية و الالكترونية للمركب $\text{In}_{1-x}\text{TM}_x\text{N}$ (TM = Cr, V et $x=0$ et 0.25)

طبقتنا على شبه الناقل المركب InN حسابات المبدأ الأول المعتمدة أساسا على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستعمال طريقة الأمواج الخطية المستوية الزائدة بكمون كامل (FP _ LAPW) الموجودة في برنامج WIEN2K .

استعملنا كذلك تقريية الكثافة المحلية (LDA) و تقريية التدرج المعمم (GGA) ، كما قمنا بتحليل العلاقة بين المعايير البنيوية و التركيزين $x=0$ و $x=0.25$ ، فلاحظنا أن التركيز $x=0.25$ يوافق ظهور خاصية شبه المعدن للمركب $\text{In}_{1-x}\text{TM}_x\text{N}$.

الكلمات المفتاحية: أشباه الموصلات المغناطيسية المخففة ، نتريد الأنديوم ، نظرية الدالة الوظيفية للكثافة ، الالكترونات الدورانية.

Résumé

Résumé

Ce mémoire porte sur l'étude des propriétés structurales et électroniques du matériau

$\text{In}_{1-x}\text{TM}_x\text{N}$ (TM = Cr, V et $x=0$ et 0.25) dans la phase zinc blende.

On a effectué sur le semi-conducteur composé **InN** 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**. Nous avons utilisé les deux approximations : l'approximation de la densité locale (**LDA**) et l'approximation du gradient généralisé (**GGA**). On a analysé la dépendance des paramètres structurales avec les deux concentrations : $x = 0$, $x = 0.25$.

Nos calculs vérifient l'apparition du caractère demi-métallique du composé InN dopé par les métaux de transitions Cr et V.

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

Abstract

Abstract

This memory studies the structural and electronic properties of material $\text{In}_{1-x}\text{TM}_x\text{N}$ (TM = Cr, V et $x=0$ et 0.25) in the phase zinc blend.

We work on the semi conductor composed (InN) of calculation of the first principal based on using the density functional theory (DFT) by using the method of the full-potential augmented plane wave ($FP-LAPW$), specially, gradient generalized approximation (GGA) implemented in $WIEN2k$ code ,to determine the potential of exchange and correlation.

We analyzed the dependence of structural parameters with the concentration $x=0$ and $x=0, 25$.

Our calculations verify the characteristic half metallic of the composition (InN) doping by the transition metals Cr and V.

Key words: diluted magnetic semi conductor, nitride aluminum, transition metals ,spintronic.

Liste des abréviations et des sigles

Liste des abréviations et des sigles

Fig : Figure.

Tab : Tableau.

InN : Nitrure d'Indium.

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

Tc : Température de Curie.

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

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

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

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

CFC : Cubique à Faces Centrées.

ZB : Zinc-Blende.

WZ : WürtZite.

UV : Ultra-violet.

LED : **L**ight **E**mitting **D**iodes.

LD : **L**aser **D**iodes.

CC : Cubique Centrés.

IBZ : **I**^{ère} **Z**one de **B**rouiloin.

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

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

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

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

Liste des abréviations et des sigles

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

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

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

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

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

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

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

MT : Muffin-**T**in.

RMT : Rayon Muffin-**T**in.

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

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

EF : Energie de **F**ermi.

HM : Demi métallique (**H**alf **M**etallic).

sommaire

Sommaire

Sommaire

Liste des figures.....	I
Liste des tableaux.....	II
Introduction.....	1
Chapitre I :Les semi conducteurs magnétiques dilués	2
I.1. La spintronique	2
I. 1.a. Définition	2
I. 1.b. Développement	2
I. 1.2. Les semi conducteurs magnétiques dilués.....	3
I.1.2.1. Définition	3
I.1.2.2. Développement	3
I.1.2.3. Types des DMS	4
I.2. Les semi-conducteurs III- V.....	4
I.2.1. Définition	4
I.2.2. Propriétés structurales	5
I. 2.3. Propriétés électroniques	5
I.2.4. Avantages.....	6
I.3. Les nitrures	6
I.3.1. Définition	6
I.3.2. Les nitrures d'élément III.....	7
I.3.2.1. Structures cristallographiques	7
I.3.2.2. La structure de bande des nitrures d'ndium Pour les composés binaires.....	7
I.3.2.3. Domaines d'application	8
I.4. Le Nitrure d'Indium	8
I.4.1. Définition	8
I.4.2. Propriétés générales	9
I.4.3. Propriétés structurales	9

Sommaire

I.4.5. Applications	11
I.5. Les métaux de transition.....	12
I.5.1. Définition	12
I.5.2. Propriétés générales	12
I.5.3. Le Vanadium et le Chrome	13
I.5.3.1. Propriétés générales	13
I.5.3.2. La structure cristallographique.....	14
I.5.3.3. La configuration électronique	14
<u>Chapitres II : Méthodes de calcul</u>	15
II.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	15
II.1.1. Equation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal.....	15
II.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer	16
II.1.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	17
II.1.3.a. Développement	17
II.1.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	17
II.1.3.2. Les équations de Kohn et Sham.....	18
II.1.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation	20
II.1.3.3.a. L'approximation de la densité locale (LDA).....	20
II.1.3.3.b. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	21
II.1.3.4. Résolution des équations de Kohn-Sham	22
II.2. La Méthode des Ondes Planes Linéarisées Augmentées (LAPW).....	23
II.2.1. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).....	23
II.2.1.1. La méthode APW.....	24
II.2.2.2. Principe de la méthode LAPW	26
II.2.4. Le concept de la méthode FP-LAPW.....	27
II.3. Le code de WIEN2k.....	27
<u>Chapitre III : Résultats et discussions</u>	28
III.1. Détails de calcul	28

Sommaire

III.1.2. Les propriétés structurales.....	30
III.1.3. Les propriétés électroniques.....	34
Conclusion et perspective.....	40
Bibliographie.....	41

Liste des figures

Fig. I.1. Mailles cristallographiques des structures Diamant et Zinc Blende.....	5
Fig. I.2. Les structures cristallographiques d'un nitrure d'éléments III.....	7
Fig. I.3. Les structures cristallographiques de InN (a) la phase wurtsite(b) la phase zinc blende	10
Fig. I.4. Les métaux de transition dans le tableau périodique.....	12
Fig. I.5. Deux échantillons : A : le Vanadium, B : le Chrome.....	13
Fig. I.6. La structure cristallographique (CC) de Vanadium et de Chrome	14
Fig. II.1. Potentiel « Muffin-Tin » (<i>MT</i>).....	24
Fig. III.1. Structure Zinc blende $In_{1-x}TM_xN$ (TM = Cr, V et x=0 et 0.25).....	32
Fig. III.2. L'énergie totale en fonction du volume $In_{1-x}TM_xN$ (TM = Cr, V et x=0 et 0.25)	33
Fig. III.3. La structure de bande d' <i>InN</i>	35
Fig. III.4. La Dos totale et partielle d' <i>InN</i>	36
Fig. III.5. La structure de bande pour la majorité spin et minorité spin pour les composé $In_{0.75}Cr_{0.25}N$	37
Fig. III.6. La structure de bande pour la majorité spin et minorité spin pour les composé $In_{0.75}V_{0.25}N$	38
Fig. III.7. Totales et partielles DOS pour la majorité et minoritaire spin pour les composé les composé $In_{0.75}Cr_{0.25}N$ et $In_{0.75}V_{0.25}N$	39

Liste des tableaux

Tab. I.1. Extrait du tableau périodique	4
Tab. I.2. Propriétés générales de nitrure d'indium	9
Tab. I.3. Paramètre de maille du InN[7,8,9,10].....	11
Tab. I.4. Propriétés générales de Vanadium et de Chrome	13
Tab. III.4. Propriétés structurales d' In_{1-x}TM_xN (TM = Cr, V ; x=0 et 0.25)	34

Introduction

Introduction

L'Homme avait eu toujours besoin de la science pour améliorer son mode de vie et mener une vie digne, pour ce, divers progrès ont été effectués dans plusieurs domaines, y compris le domaine des matériaux semi conducteurs. Le besoin de développer ces matériaux présentant des propriétés spécifiques et répondant à des critères de qualité nécessite la connaissance préalable de leurs structures cristallines et de leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques, électriques, magnétiques,...

Ainsi : Dans le présent Mémoire de Master, « **Etude des propriétés structurales et électroniques de Nitrure d'Indium(InN) dopé par le Chrome(Cr) et le vanadium(V)** ».

Ce mémoire comprend trois chapitres :

Le premier chapitre : « Les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués(DMS) », comprend un recueil de connaissances scientifiques et technologiques sur les DMS et plus spécialement le Nitrure d'Indium (InN), avec une étude précise des deux métaux de transition : Le Chrome(Cr) et le Vanadium(V).

Le second chapitre : « Méthodes de Calcul », se déroule sur les différentes méthodes et approximations utilisées pour la résolution de l'équation de *Schrödinger*, dont la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) et la méthode des ondes planes Augmentées linéarisées à potentiel total (**F**ull **P**otentiel **L**inearized **A**ugmented **P**lane **W**aves) (**FP-LAPW**). Ces deux dernières sont utilisées dans les calculs de ce mémoire.

Le troisième chapitre : « Résultats et Discussions » présente l'essentiel des résultats de simulation ; des propriétés structurales et électroniques de notre matériau :

In_{1-x}TM_xN (TM = Cr, V ; x=0 et 0.25).

Chapitre I

Chapitre I : Les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS)

CHAPITRE I :

Les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS).

Les **DMS** (**Diluted Magnetic Semiconductor**) sont obtenus par l'**adjonction** d'un métal de transition à un semi conducteur.

Autrement dit, c'est le dopage des semi conducteurs par des ions magnétiques. On appelle ce phénomène la spintronique.

Qu'est-ce qu'une spintronique ?

I.1. La spintronique

I.1.a. Définition

L'électronique classique est basée sur le contrôle de courants de charges, d'électrons de charge négative, et des trous de charge positive, mais la nécessité d'amélioration de la miniaturisation et la rapidité des composants demande une nouvelle technologie qui dépasse l'électronique classique qui est limitée, alors, la naissance d'une nouvelle qui s'appelle l'électronique de spin ou (spintronique), cette dernière est une discipline née de la rencontre de l'électronique et de magnétisme [1].

I.1.b. Développement

-Les GMR (les magnétorésistances géantes) découvertes en 1988 à Orsay par les deux groupes d'Albert Fert [2] et Peter Gruber [3], elles ont été l'essor des applications de la spintronique.

Plusieurs développements s'en suivent ; les plus marquants sont :

-les TMR (Tunnel Magnéto-Resistance).

-les têtes de lectures (MRAM : Magnetoresistive Random Access Memories)[4].

Chapitre I : Les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS)

Dans les dernières années, la nécessité de réaliser des dispositifs électroniques efficaces, implique l'obligation d'employer des composés basés sur la spintronique comme les DMS qui ont fait l'objet de plusieurs recherches.

I.1.2. Les semi conducteurs magnétiques dilués(DMS)

I.1.2.1. Définition

Un Semi-conducteur Magnétique Dilué (DMS) est un semi-conducteur dans lequel une certaine quantité d'atomes du semi-conducteur hôte est substitué par des atomes portants un moment magnétique. Alors, ils ont la double propriété magnétique et semi-conductrice, ces matériaux possèdent des propriétés physiques (électroniques et magnétiques) remarquables en raison de leurs structures cristallines qui sont généralement : Zinc-Blend, Rock-Salt ou Wurtzite ce qui leur offre une grande potentialité pour être employés dans diverses applications technologiques.

« Dilué » vaut dire que les composants de la partie magnétique sont dilués dans la partie semi-conductrice.

I.1.2.2. Développement

L'idée de ces matériaux vient de la volonté de maîtriser les propriétés magnétiques du matériau, et donc les propriétés liées aux spins, au travers des propriétés semi-conductrices. La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs et les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique nous aide d'intégrer dans un seul dispositif les propriétés électroniques, optiques et magnétiques. Les DMS ont vu le jour dans les années 70 avec l'introduction des impuretés magnétiques (*Mn*, *Fe*, *Co*) dans une matrice de semi-conducteur à base de II-VI. Non dopés, ces DMS sont paramagnétiques à faible concentration en impuretés magnétiques, et présentent des phases antiferromagnétiques à forte concentration en raison des interactions de super échange « d-d ». Ce n'est qu'en 1997 que, par modulation de dopage de type « p » de puits quantiques *CdMnTe*, le ferromagnétique induit par les porteurs a pu être obtenu [5]. Le premier DMS à base semi-conducteur III-V a pu être fabriqué en incorporant du « *Mn* » dans une matrice *InAs* [6]. *InMnAs* a montré des propriétés ferromagnétiques car le « *Mn* » est un accepteur dans un

Chapitre I : Les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS)

semi-conducteur III-V ce qui induit le ferromagnétisme à travers les trous. L'archétype de ces DMSs est le *GaMnAs* qui a certainement été le plus étudié et qui détient le record de la plus grande température de Curie avec $T_c = 173$ K [7].

I.1.2.3. Types des DMS

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

I.2. Les semi-conducteurs III-V

I.2.1. Définition

Les semi-conducteurs III-V sont des composés formés à partir d'un élément ou plus de la 3^{ème} colonne (*Al, Ga, In, ...* etc.) avec un élément ou plus de la 5^{ème} colonne du tableau périodique (*N, As, Sb, ...* etc). Le tableau suivant regroupe un extrait de cette classification :

III-a	IV-a	V-a
bore 5 B 10,811	carbone 6 C 12,0107	azote 7 N 14,00674
aluminium 13 Al 26,9815386	silicium 14 Si 28,0855	phosphore 15 P 30,973762
gallium 31 Ga 69,723	germanium 32 Ge 72,61	arsenic 33 As 74,92160
indium 49 In 114,818	étain 50 Sn 118,710	antimoine 51 Sb 121,760

Tab. I.1. Extrait du tableau périodique.

Chapitre I : Les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS)

I.2.2. Propriétés structurales

La majorité des semi conducteurs III-V cristallisent dans la structure "Zinc-Blende" présentée sur la (Fig. I .1.). Une telle structure, qui s'apparente à celle du diamant (C, Ge, Si, etc.), est constituée de deux sous-réseaux cubique face centrée (CFC), l'un d'éléments III et l'autre d'éléments V, décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart du diagonale principale. Dans le cas du phosphore d'Indium, le Phosphore possède cinq électrons périphériques et l'indium trois. Dans le cristal, chaque atome de Phosphore est entouré de quatre atomes d'Indium, et chaque atome d'Indium est entouré de quatre atomes de Phosphore. Il se produit alors un échange d'électrons, et le cristal se construit avec les ions (P^+) et (In^-), qui ont tous quatre électrons périphériques.

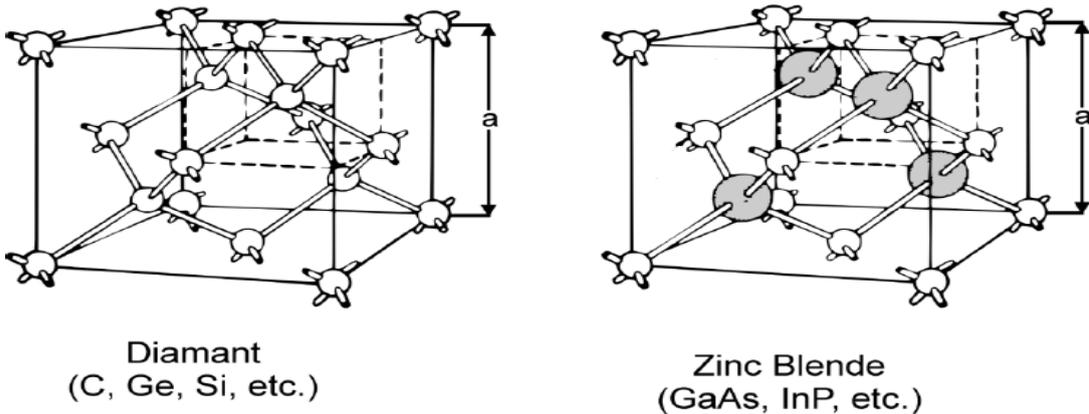


Fig. I.1. Mailles cristallographiques des structures Diamant et Zinc Blende.

I.2.3. Propriétés électroniques

La description la plus significative des surfaces d'énergie offertes aux électrons s'effectue dans l'espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde k . Les semi-conducteurs III-V que nous utiliserons sont à "transitions directes". Cela signifie que l'énergie minimale de la bande de conduction et l'énergie maximale de la bande de valence sont localisées au centre de la zone de Brillouin, ceci à des conséquences importantes du point de vue des propriétés électroniques et optiques.

Chapitre I : Les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS)

I.2.4. Avantages

L'utilisation des composés III- V dans la fabrication des semi-conducteurs a donné un grand pas pour le développement de l'électronique et de l'optoélectronique.

La physique permet de prédire le comportement de ces matériaux qui sont d'une grande importance, surtout dans le domaine de l'optoélectronique où ils trouvent un champ d'application très vaste.

Parmi les avantages majeurs des DMS III-V ; leur implication dans les recherches sur la spintronique.

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

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

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

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

I.3. Les nitrures

I.3.1. Définition

Les nitrures sont les matériaux constituants de l'Azote (N), par exemple : *InN* , *GaN*, *AlN*, *AlGaN*, ... etc.

Chapitre I : Les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS)

I.3.2. Les nitrures d'élément III

Ces matériaux appartiennent à la famille des semi-conducteurs III-V car l'Azote (N) est un élément de la 5^{ème} colonne, alors, c'est évident que l'autre élément est de la 3^{ème} colonne comme l'Indium où la résultante est : le nitrure d'Indium (InN).

I.3.2.1. Structures cristallographiques

Les nitrures d'éléments III peuvent exister sous trois formes cristallines différentes : la structure Rock-Salt, la structure zinc-blende (ZB) (cubique) et la structure wurtzite (WZ) (hexagonale), ces deux dernières (la structure ZB et WZ) représentées sur (la Fig. I.2) sont les plus étudiées où la structure zinc-blende est constituée par deux réseaux cubiques à faces centrées occupés l'un par les atomes du 1^{er} élément et l'autre par les atomes de l'autre, et décalés d'un quart de la diagonale principale de la maille soit ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$).

De la même façon la structure wurtzite correspond à deux réseaux hexagonaux composés chacun d'une des deux espèces d'atomes et décalés suivant l'axe « c » de $\frac{5}{8}$ ième de la maille élémentaire.

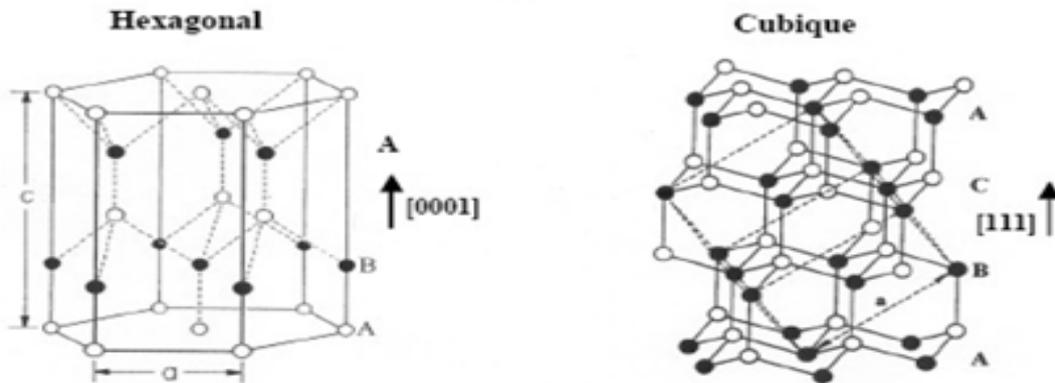


Fig. I.2. Les structures cristallographiques d'un nitrure d'éléments III.

I.3.2.2. La structure de bande des nitrures d'éléments III Pour les composés binaires

En générale, la connaissance de la structure de bande d'un semi-conducteur est la colonne vertébrale de la réalisation des dispositifs. Des points importants de la

Chapitre I : Les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS)

structure de bande est la valeur de l'énergie séparant le maximum de la bande de valence du minimum de la bande de conduction ("Gap" du matériau).

Les nitrures d'éléments III possèdent en général un gap direct, c'est à dire que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouve alignés dans "l'espace des k" au centre de la zone de Brillouin.

I.3.2.3. Domaines d'applications

De manière générale, la large plage énergétique offerte par la bande interdite des semi-conducteurs III-N est très intéressante pour l'optoélectronique puisqu'il est ainsi possible de réaliser des composants émettant dans tout le spectre électromagnétique visible [7].

Les principaux domaines d'application industrielle des nitrures d'éléments III, sont les suivants :

- Les diodes électroluminescentes émettant dans le violet, le bleu, le vert et l'ambre ; (hétérostructures ; GaN/InGaN) et l'ultra-violet (hétérostructures GaN/AlGaInN).
- Les lasers bleus (hétérostructures GaN/AlGaIn/InGaN).
- Les transistors à effet de champ à gaz d'électrons bidimensionnels (hétérostructures GaN/AlGaIn).
- Les photodétecteurs dans l'ultraviolet.

I.4. Le nitrure d'Indium (InN)

I.4.1. Définition

Le nitrure d'Indium est de formule chimique : InN . C'est un composé binaire résulte de la combinaison entre un élément de la 3^{ème} colonne : Indium (In), et d'autre du 5^{ème} colonne du tableau périodique : Azote (N).

Chapitre I : Les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS)

I. 4.2. Propriétés générales

On abrège quelques propriétés de nitrure d'Indium dans le tableau suivant :

Formule brute	InN
La masse molaire [g/mol]	182,825±0,003
Eg(Ev)	0.7
Constante diélectrique relative	15.3
Conductivité thermique (W.cm ⁻¹ .K ⁻¹)	0.8
Mobilité électronique à T=300K(cm ² /V.s)(effet Hall)	3200
Vitesse de saturation des électrons (10 ⁷ cm/s)	2.5
Point de fusion(K)	2146

Tab. I. 1. Propriétés générales de nitrure d'Indium.

I.4.3. Propriétés structurales

Le semi-conducteur InN peut cristalliser sous deux phases : la phase wurtzite et la phase zinc blende.

La phase wurtzite appartient au système hexagonal. Elle est constituée de deux sous-réseaux hexagonaux compacts décalés de (5/8) de la hauteur de la maille selon

l'axe c.

Chapitre I : Les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS)

La structure blende de zinc cristallise quant à elle dans le système cubique. Elle consiste en deux réseaux cubiques à faces centrées décalés d'un quart de la diagonale du cube.

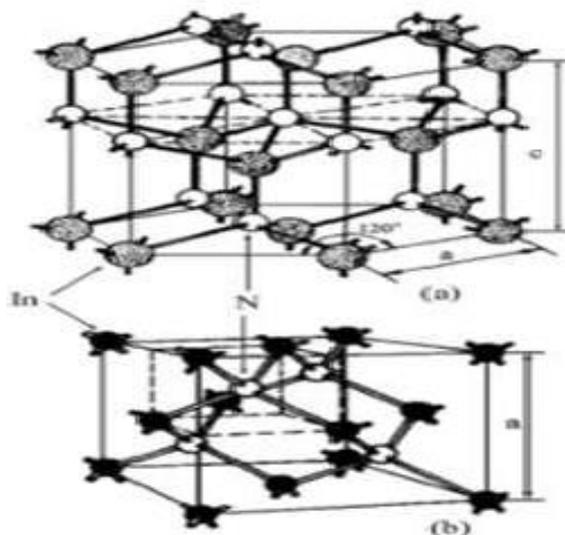


Fig. I .3. Les structures cristallographiques d'InN (a) la phase wurtsite,(b) la phase zinc blende .

Chapitre I : Les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS)

Dans les conditions ambiantes, seule la structure wurtzite est thermodynamiquement stable pour les couches massives. Le tableau ci-dessous reporte les paramètres de maille de l'InN :

		InN
wurtzite	a (Å)	3,54
	c (Å)	5,70
cubique	a (Å)	4,96
Longueur des liaisons (wurtzite)	(Å)	2,15

Tab. I .3. Paramètres de maille d'InN [7, 8,9 ,10].

I.4.4. Applications

La bande interdite des nitrures d'indium peut constituer des alliages et couvrir une gamme de fréquence allant des télécommunications aux uv durs.

Ces alliages à base InN sont idéals pour les applications :

- Optoélectroniques.
- Cellules photovoltaïques.
- Diodes électroluminescentes.

Chapitre I : Les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS)

I.5. Les métaux de transition

I.5.1 Définition

Les métaux de transition sont situés au milieu du tableau périodique, ils occupent un nombre important des éléments comme il montre la Fig. I.4.

d Elements : transition									
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

f Elements													
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

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

Fig. I.4. Les métaux de transition dans le tableau périodique.

I.5.2. Propriétés générales

Ces éléments ont en général une densité ainsi qu'une température de fusion et de vaporisation élevées, sauf ceux du groupe 12, qui ont au contraire un point de fusion assez bas : le Mercure (*Hg*) est ainsi liquide au-dessus de $-38,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ et le Copernicium (*Cn*) serait peut-être même gazeux à température ambiante. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la sous-couche « *d* » à se délocaliser dans le réseau métallique. Ils ont aussi une bonne conductivité thermique

Chapitre I : Les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS)

et électrique (par exemple : Fer (*Fe*), Cuivre (*Cu*),...etc.), et de même des propriétés magnétiques (par exemple : le Chrome (*Cr*), le Fer (*Fe*), et le Vanadium (*V*).

I.5.3. Le Vanadium et le Chrome

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

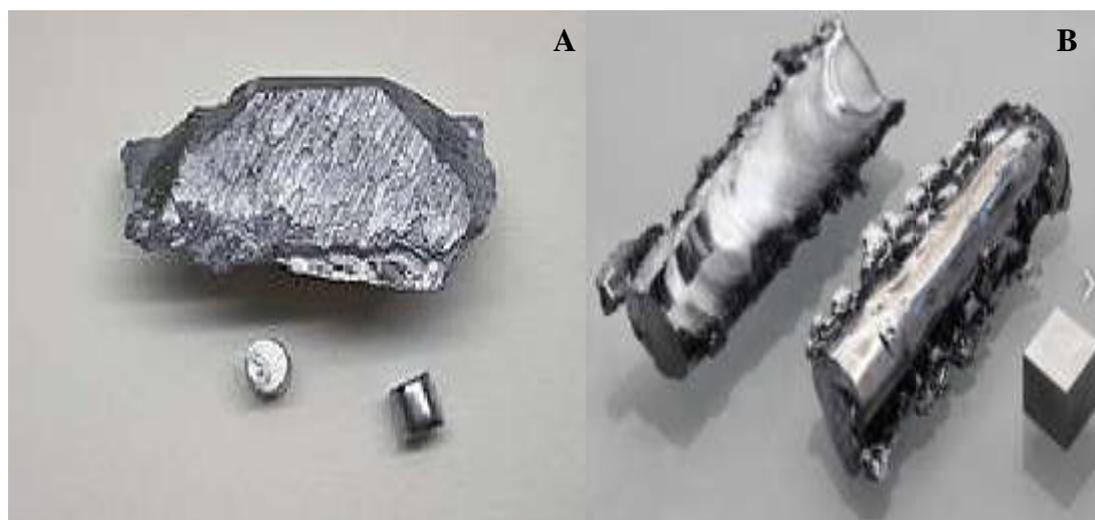


Fig. I. 5. Deux échantillons : A : le Vanadium, B : le chrome.

I. 5.3.1. Propriétés générales

On confie dans ce tableau quelques propriétés de Vanadium (*V*) et de Chrome (*Cr*) ;

Le Vanadium(V)	Le Chrome(Cr)
Etat ordinaire	Etat ordinaire
Solide	Solide
Masse molaire [g/mol]	Masse molaire [g/mol]
50,942	51,996
Masse volumique [g/cm ³]	Masse volumique [g/cm ³]
6,0	7,15

Tab. I. 4. Propriétés générales de Vanadium et de Chrome.

Chapitre I : Les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS)

I.5.3.2. La structure cristallographique

Le Vanadium et le chrome en générale, se cristallisent en structure cristalline cubique centré (CC), de groupe d'espace « $Im\bar{3}m$ », et de paramètre de maille $a=302,40$ pm (pour le Vanadium), et $a=288,79$ pm (pour le Chrome).

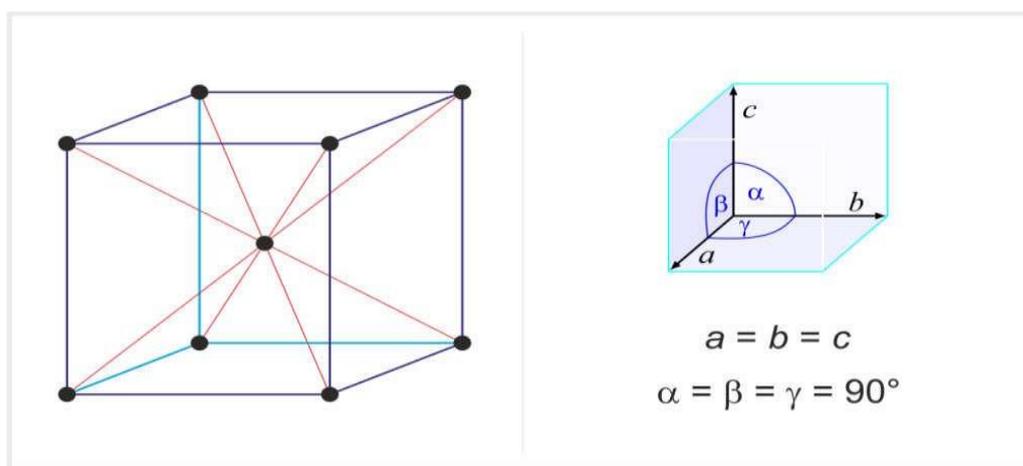
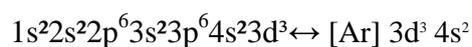


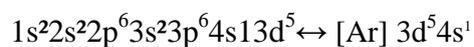
Fig. I .6. La structure cristallographique (CC) de Vanadium et de Chrome.

I. 5.3.3. La configuration électronique

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



- Le nombre de charge de Chrome est de 24, donc, la configuration électronique devient :



Chapitre II

CHAPITRE II

Méthodes de Calcul

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

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

Au 17^{ème} siècle, Isaac Newton formule la mécanique classique dont les lois régissent le déplacement des objets macroscopiques. Avec le début du 20^{ème} siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique sont insuffisantes pour décrire correctement le comportement de très petites particules comme les électrons, les noyaux des atomes et les molécules. En fait leur comportement est régi par les lois de la mécanique quantique, précisément par l'équation :

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

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

Ψ : est la fonction d'onde du système.

H : est l'Hamiltonien total du système.

La fonction d'onde du cristal dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent

$$\Psi(r_1, r_2, \dots ; R_1, R_2, \dots) = \Psi(r_j, R_i) \quad (\text{II.2})$$

r_j représente les coordonnées généralisées des électrons et R_i , les coordonnées des noyaux.

Hamiltonien d'un cristal s'écrit :

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

Avec :

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

M_n étant la masse du noyau ;

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

Où m_e est la masse de l'électron ;

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

Z_i et Z_j sont les charges des noyaux i et j ;

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

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

L'équation (II.1), c'est l'équation d'*Erwin Schrödinger* (1926) avec \hat{H}_T est extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Effectivement lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés du calcul augmentent de façon exponentielle.

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations réparties sur trois niveaux :

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

II.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Selon *Born et Oppenheimer* [12], les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc, plus lents, alors, on néglige le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux « \hat{T}_n » et l'énergie potentielle

Chapitre II : Méthodes de calcul

noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.3) devient :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.4})$$

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

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi_n(\mathbf{R}) \cdot \Psi_e(\mathbf{r}) \quad (\text{II.5})$$

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

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

Il existe plusieurs méthodes pour résoudre l'équation (II.4), dont les premières sont celles de *Hartree* [13] et *Hartree-Fock* [14] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)*.

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

La *DFT* (théorie de la fonctionnelle de la densité), de son nom, elle est basée sur la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas de la méthode de *Hartree et Hartree-Fock* [13,14].

II.1.3.a. Développement

Thomas [15] et *Fermi* [16] ont été les premiers à proposer un modèle basé sur l'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de *Hartree-Fock* à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. *Dirac* a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de *Thomas* et *Fermi* une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

II.1.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la *théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)* est basé sur les deux théorèmes de *Hohenberg et Kohn* [17].

Premièrement, *Hohenberg* et *Kohn* ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $q(\mathbf{r})$ permettant de représenter le premier

Chapitre II : Méthodes de calcul

comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, « *l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique* », soit :

$$E = E[q(\mathbf{r})] \quad (\text{II.6})$$

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

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

Deuxièmement, *Hohenberg* et *Kohn* ont montré que : « *pour un potentiel « V_{ext} » et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $q(\mathbf{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $q_0(\mathbf{r})$ ».*

$$E(q_0) = \min E(q) \quad (\text{II.7})$$

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

$$E[q(\mathbf{r})] = F[q(\mathbf{r})] + \int \hat{V}_{\text{est}}(\mathbf{r})q(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.8})$$

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

$$F[q(\mathbf{r})] = (\Psi|\hat{T} + \hat{V}|\Psi). \quad (\text{II.9})$$

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

II.1.3.2. Les équations de Kohn et Sham

Kohn et *Sham* (*KS*) [18] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Pour ce système fictif, les théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* s'appliquent également.

Chapitre II : Méthodes de calcul

La fonctionnelle de la densité $F[q(\bar{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[q(\bar{r})] = T_0[q(\bar{r})] + E_K[q(\bar{r})] + E_{sc}[q(\bar{r})] + V_{est}[q(\bar{r})] \quad (\text{II.10})$$

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

L'équation de **Schrödinger** à résoudre dans le cadre de l'approche de (**KS**) est de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}(\bar{r}) \right] | \psi_i(\bar{r}) \rangle = \epsilon_i | \psi_i(\bar{r}) \rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{II.11})$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V} + \frac{q(\bar{r}u)}{|\bar{r} - \bar{r}u|} + \hat{V}_{sc} \quad (\text{II.12})$$

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

$$\hat{V}_{sc}(\bar{r}) = \frac{\delta E_{xc}[q(\bar{r})]}{\delta q(\bar{r})} \quad (\text{II.13})$$

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

$$q(\bar{r}) = \sum_{i=1}^N | \psi_i(\bar{r}) |^2 \quad (\text{II.14})$$

Les équations (II.11) correspondent aux équations de (**KS**) et doivent être résolues de façon auto-cohérente, *i.e.* en débutant à partir d'une certaine densité initiale, $V_{eff}(\bar{r})$ est obtenu pour lequel l'équation (II.10) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée.

A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé.

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

II.1.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation

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

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

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

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

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

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

L'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation(LDA)*) transforme la DFT, théorie à N corps exacte en une théorie approchée facile à exploiter. Dans la LDA, la plus simple des approximations, l'énergie d'échange-corrélation $E_{sc}[q(r)]$ s'écrit à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

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

$$E_{sc}^{LDA}[q(\bar{r})] = \int q(\bar{r}) s_{sc}^{LDA}[q(\bar{r})] d^3\bar{r} \quad (II.15)$$

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

Chapitre II : Méthodes de calcul

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

$$V_{sc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(q(\vec{r})s_{sc}^{LDA}[q(\vec{r})])}{\delta q(\vec{r})} \quad (II.16)$$

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la *LDA* doit être alors étendue à l'**Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation)**, où l'énergie d'échange et de corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{sc}^{LSDA}[q_{\uparrow}, q_{\downarrow}] = \int q(\vec{r}) s_{sc}[q_{\uparrow}(\vec{r}), q_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (II.17)$$

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

$$s_{sc}[q(\vec{r})] = s_s[q(\vec{r})] + s_c[q(\vec{r})] \quad (II.18)$$

Où : $s_{sc}^{LDA}[q(\vec{r})]$: est l'énergie d'échange et $s_c[q(\vec{r})]$: est l'énergie de corrélation.

L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en $r_c^{1/3}$ par la formule de

Dirac-Fermi et définie, en unités atomiques comme suit :

$$s_s^{LDA}[q(\vec{r})] = -0.4581/r_c \quad (II.19)$$

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

$$s_c^{LDA}[q(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_c + 7.8} \quad (II.20)$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par **Ceperly** et **Alder [19]**, et a été donnée par **Perdew** et **Zunger [20]** par :

$$s_c[q(\vec{r})] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529r_c + 0.3334r_c^2} \quad r_c > 1 \quad (II.21)$$

$$s_c^{LDA}[q(\vec{r})] = -0.048 + 0.0311 \ln r_c - 0.0116r_c + 0.002r_c \ln r_c \quad r_c < 1 \quad (II.22)$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de (**KS**) [18], **Hedin** et **Lundqvist [21]** et **Perdew** et **Wang [22]**.

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

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

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

$$E_{sc}^{GGA}[q(\vec{r})] = \int q(\vec{r}) s_{sc}[q(\vec{r}), |\nabla q(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (II.23)$$

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

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

On trouve différentes paramétrisations pour la **GGA** dont celles de *Perdew et al (1991)* [23] et *Perdew et al (1996)* [24] et les versions les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* [25] et *Perdew* [26].

II.1.3.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de (**KS**) (II.10) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de (**KS**) écrites sous la forme :

$$\mathbf{f}_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \mathbf{\$}_j(\vec{r}) \quad (II.24)$$

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

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

$$(H - s_i S) C_i = 0 \quad (II.25)$$

Où H représente la matrice Hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge q_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.14).

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

$$q_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) q_{in}^i + \alpha q_{out}^i \quad (II.26)$$

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

II.2. La Méthode des Ondes Planes Linéarisées Augmentées (LAPW)

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

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

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

- ✓ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*LCAO*) [27, 28], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- ✓ Les méthodes dérivées des *ondes planes orthogonalisées (OPW)* [29,30] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- ✓ Les méthodes cellulaires du type *ondes planes augmentées (APW)* [31] et la méthode de la fonction de *Green* de *Korringa, Kohn* et *Rostoker (KKR)* [31, 32] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par *Andersen* [33] : *Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)* et *orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO)*, permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

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

La méthode *LAPW (Linearized Augmented Plane Wave)* correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (*APW*) élaborée par *Slater* [30, 34, 35].

Rappelons tout d'abord les bases de la méthode *APW*.

II.2.1.1. La méthode APW

Slater expose la méthode *APW* (*Augmented Plane Wave*) dans son article [30]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (*APW*) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de *Kohn-Sham*.

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

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

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme

« *Muffin-Tin* » (*MT*) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de *Schrödinger* à l'intérieur de la sphère *MT* et ondes planes dans la région interstitielle (Fig. II.1).

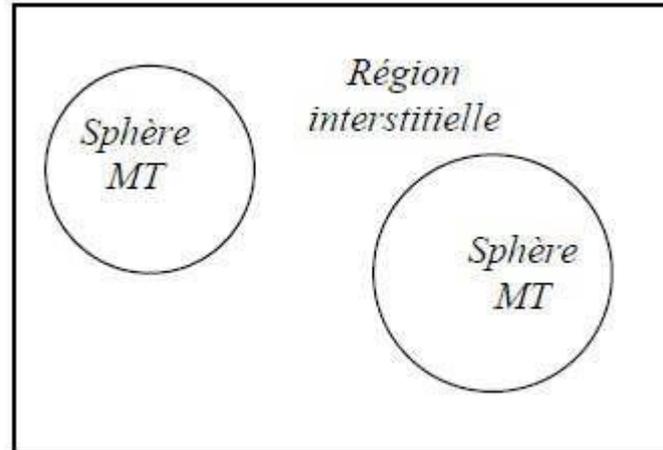


Fig. II.1. Potentiel « Muffin-Tin » (*MT*).

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{\mathcal{S}_N} A_{\mathcal{S}_N} U_{\mathcal{S}}(\mathbf{r}) Y_{\mathcal{S}_N}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.27})$$

Où R_α est le rayon de la sphère *MT*, Ω le volume de la cellule, $C_{\mathbf{G}}$ et $A_{\mathcal{S}_N}$ les coefficients du développement en harmoniques sphériques $Y_{\mathcal{S}_N}$.

Chapitre II : Méthodes de calcul

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{s(s+1)}{r^2} + V(r) - E_S \right\} rU_S(r) = 0 \quad (\text{II.28})$$

$V(r)$: représente le potentiel *Muffin-Tin* et E_S l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.32) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [33] comme le montre l'équation de *Schrödinger* suivante:

$$(E - E_S) rU_S = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.29})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.29) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque « E_S » est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $U_S(r)$ à la surface de la sphère *MT*, les coefficients A_{SN} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_S = \frac{4\pi i u}{f^{1/2} U_1(R_\alpha)} \sum_G C_G j_s(|K + g|R_\alpha) Y_s^*(K + G) \quad (\text{II.30})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{SN} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_S sont appelés les coefficients vibrationnels de la méthode *APW*. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (*APW*). Les fonctions *APW* sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_S . En conséquence, l'énergie E_S doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode *APW*, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_S(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.30). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_S(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère *MT*, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode *APW* ont été apportées, notamment celles

proposées par *Koelling* [36] et par *Andersen* [33]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\psi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_S(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_S(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode *FP-LAPW*.

II.2.1.2. Principe de la méthode LAPW

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

$$\dot{U}_S(r)\dot{Y}_{SN}(r) \text{ doit satisfaire la condition suivante :} \\ \left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{S(S+1)}{r^2} + V(r) - E \right\} r \dot{U}_S(r) \quad (II.31)$$

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

$$\psi(r) = \begin{cases} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{SN} [A_{SN} U_S(r) + B_{SN} \dot{U}_S(r)] Y_{SN}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (II.32)$$

Où les coefficients B_{SN} correspondent à la fonction $\dot{U}_S(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{SN} . 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_S 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_S peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_S(r)$ et de l'énergie E_S .

$$U_S(E, r) = U_S(E_S, r) + (E - E_S)\dot{U}_S(E, r) + O((E - E_S)^2) \quad (II.33)$$

Où : $O((E - E_S)^2)$: 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 $(E - E_S)^2$ et une autre sur

les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_S)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions *LAPW* forment une bonne base qui permet, avec un seul E_S , 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_S est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_S(r)$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère *MT* ne se posera pas dans la méthode *LAPW*.

Takeda et *Kubler* [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_{S_i} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode *LAPW* standard pour $N=2$ et E_{S_1} proche de E_{S_2} , 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.

II.2.2. Le concept de la méthode *FP-LAPW*

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*) [39] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de *Fourier* dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « *Full-Potential* ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère *MT* et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{SN} V_{SN}(r) Y_{SN}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

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

$$q(r) = \begin{cases} \sum_K q_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{SN} q_{SN}(r) Y_{SN}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

II.3. Le code de WIEN2k

La méthode *FP-LAPW* a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par *Blaha*, *Schwarz* et leurs collaborateurs [40]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [41], les minéraux [42], les

Chapitre II : Méthodes de calcul

surfaces des métaux de transition [43], les oxydes non ferromagnétiques [44], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [45].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [46], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [47], dont la procédure de calcul passe par trois étapes :

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

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

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

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

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

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

2. **Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)** : dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

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

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

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

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

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

3. **Détermination des propriétés** : une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes,... etc.) sont alors déterminées .

Chapitre III

CHAPITRE III

Résultats et Discussions

III.1. Détails de calcul :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées principalement 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) le progrès dépend du développement des techniques approximées suffisamment précises.

On va présenter l'essentiel de nos résultats de simulation des propriétés structurales, électroniques du matériau $\text{In}_{1-x}\text{TM}_x\text{N}$ ($\text{TM} = \text{Cr}, \text{V}$; $x=0$ et 0.25) dans la phase zinc blende.

Pour cela, On a effectué, sur le semi-conducteur composé InN 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 [47]. Nous avons utilisé les deux approximations pour déterminer le potentiel d'échange et corrélation : l'approximation de la densité locale (**LDA**) [22] et l'approximation du gradient généralisé (**GGA**) [24].

La détermination des équations de (**KS**) dans le code Wien2k est accompli en deux étapes : **l'initialisation** et **le cycle auto-cohérent**.

Chapitre III : Résultats et discussions

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

Nos calculs ont été effectués en utilisant la relativiste méthode **FP-LAPW** au sein de la théorie de la densité fonctionnelle (**DFT**) implémenté dans le code WIEN2k pour étudier les propriétés structurales électroniques aux autour de substitution **TM (V, Cr)** impuretés dopées sur les sites de cations dans la structure ZB d'InN.

Pour l'échange et le potentiel de corrélation, on a utilisé l'approximation de la densité locale (**LDA**). On a utilisé 64 k-points dans la zone de Brillouin, nous utilisons un paramètre ($R_{MT}K_{max} = 8$), où K_{max} est l'onde plane de coupure et (où R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère muffin-tin dans la maille élémentaire). Les énergies totales calculées ont été ajustées à l'équation **Murnaghan** d'état pour obtenir le rapport volume de l'énergie. Les valeurs R_{mt} pour InN sont supposées être 2,10 et 1,65 a.u pour In et N, respectivement.

L'InN a une structure ZB dans lequel l'atome In est situé à (0, 0, 0) et l'atome N à (0,25, 0,25, 0,25). Quand (**Cr**) ou (**V**) est dopé avec une concentration $x = 0.25$, les calculs sont réalisés avec une super cellule de huit atomes par maille, construit en prenant $1 \times 1 \times 1$ cellule unité standard, nous remplaçons un atome de In à (0, 0, 0) par **Cr(V)**.

III.1.1. Propriétés structurales :

L'étude des propriétés structurales est essentielle pour déterminer les paramètres de structure du matériau, à savoir son paramètre de réseau (**a**), 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

Chapitre III : Résultats et discussions

du volume par l'équation de **Murnaghan** :

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

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 :

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

La Fig.III.1 montre les composés $\text{In}_{1-x}\text{TM}_x\text{N}$ ($\text{TM} = \text{Cr}, \text{V}$; $x=0$ et 0.25) La structure cubique dite "Zinc Blende", Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant (C, Ge, Si, etc.), est constituée de deux sous réseaux cubiques faces centrées (cfc), l'un comprenant des atomes de la colonne III et l'autre des atomes de la colonne V.

Dans les matériaux III-N, les liaisons atomiques ne sont pas simplement covalentes comme dans le silicium. Elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V sur ceux du groupe III. Dans le cas de InN, l'azote possède cinq électrons périphériques et l'Indium trois. Dans le cristal de InN, chaque atome d'azote est entouré de quatre atomes de indium, et chaque atome de indium est entouré de quatre atomes d'azote. Il se produit alors un échange d'électrons, et le cristal se construit avec les ions N^- et In^+ , qui ont tous quatre électrons périphériques.

Les graphes représentant la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les phases (ZB) des composés $\text{In}_{1-x}\text{TM}_x\text{N}$ ($\text{TM} = \text{Cr}, \text{V}$; $x=0$ et 0.25) sont représentés par la (Fig.III.2).

Le Tab.III.1 résume les résultats obtenus de $\text{In}_{1-x}\text{TM}_x\text{N}$ ($\text{TM} = \text{Cr}, \text{V}$; $x=0$ et 0.25): paramètre de réseau d'équilibre, module de compressibilité ainsi que sa première dérivée, avec quelques données théoriques existantes dans la littérature, pour comparaison. Nous remarquons que les paramètres de réseau du $\text{In}_{1-x}\text{TM}_x\text{N}$ ($\text{TM} = \text{Cr}, \text{V}$; $x=0$ et 0.25) calculés, sont dans l'ensemble, en bon accord avec les résultats théoriques.

Chapitre III : Résultats et discussions

Dans ce paragraphe, nous montrons une étude théorique des propriétés structurales pour $\text{In}_{0.75}\text{TM}_{0.25}\text{N}$ avec (TM= Cr, V) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) avec l'approximation du gradient généralisé (GGA). Nous avons étudié la dépendance de la valeur de paramètre structurale sur la composition x avec ($x = 0.25$). On peut voir suivant le (Tab.III.1) que le paramètre de maille est diminué en ajoutant le Cr et V et le coefficient de compressibilité a augmenté.

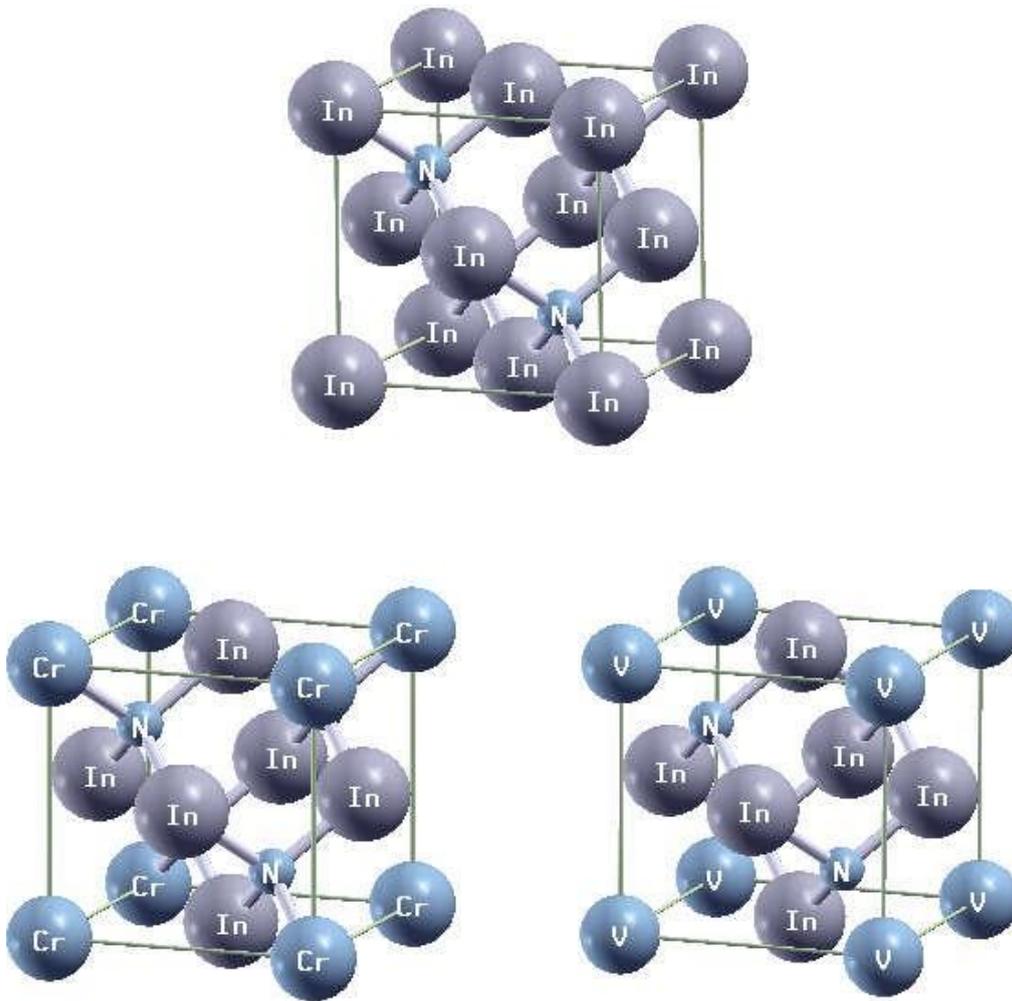


Fig.III.1. Structure Zinc blende $\text{In}_{1-x}\text{TM}_x\text{N}$ (TM = Cr, V ; $x=0$ et 0.25)

Chapitre III : Résultats et discussions

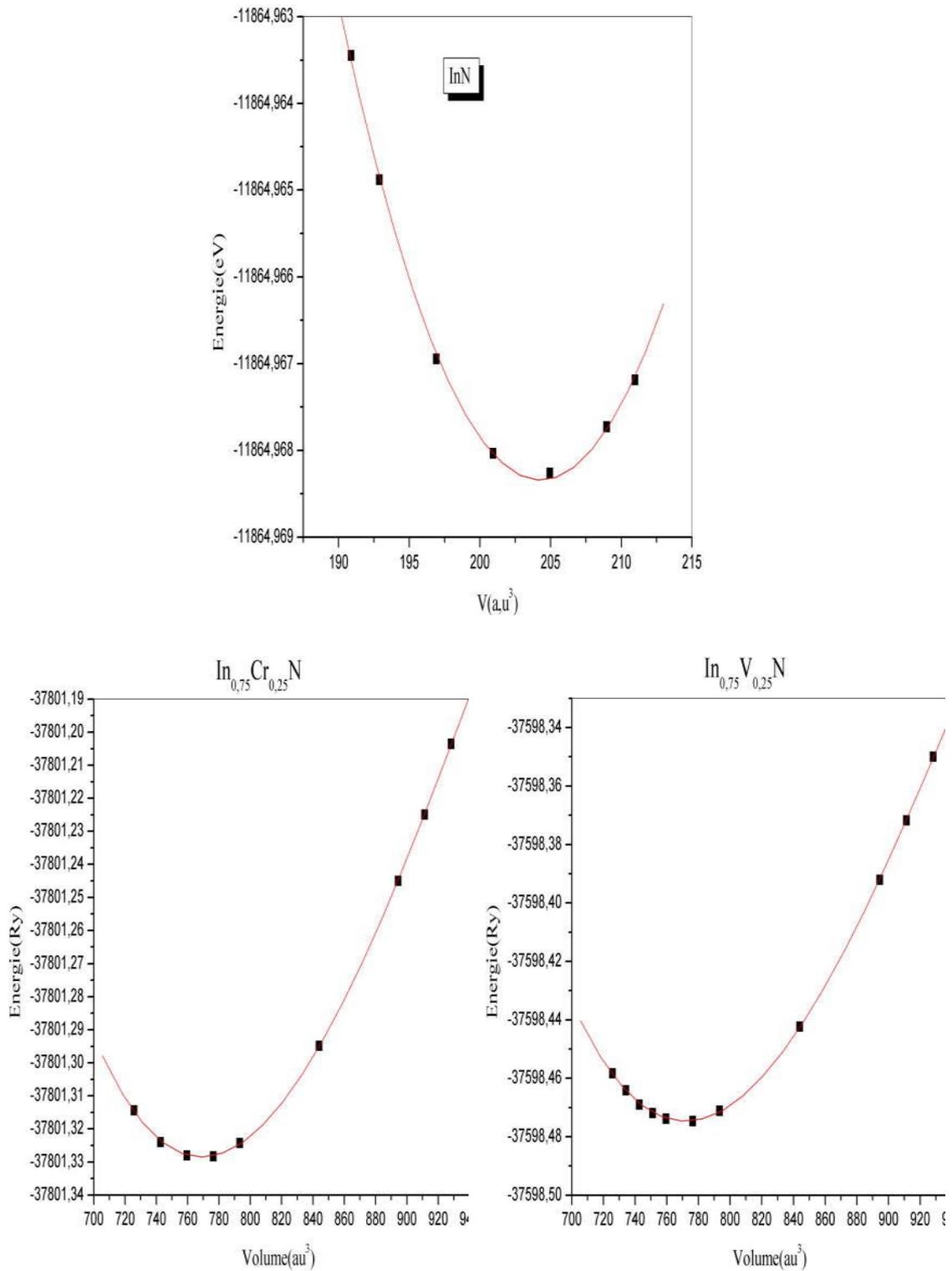


Fig. III.2. L'énergie totale en fonction du volume $\text{In}_{1-x}\text{TM}_x\text{N}$ (TM = Cr, V ; x=0 et 0.25)

Composé	X	a (°Å)	B (GPa)	B'
In _{1-x} Cr _x N	0.00	4.9522	146.4963	4.8821
		4.9438 [48]	146.4532 [48]	4.8700 [48]
	0.25	4.8651	160.9852	5.4621
		4.8441[48]	160.8867[48]	5.3627[48]
In _{1-x} V _x N	0.00	4.9438[48]	146.4532[48]	4.8700[48]
	0.25	4.8721	164.6123	5.3021
		4.8496[48]	164.5173[48]	5.2738[48]

Tab.III.1. Propriétés structurales d'**In_{1-x}TM_xN** (TM = Cr, V ; x=0 et 0.25)

III.1.2. Propriétés électroniques

L'impact des propriétés électroniques d'un composé demeure 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.

La (Fig.III.3) présente les structures de bandes calculées le long des lignes de plus haute symétrie en utilisant(LDA).

Pour le nitrure d'Indium la largeur de bande est à Γ direct, notre calcul donne une valeur de bande interdite de 0.01eV avec approximation (LDA). (0.048 eV [49]).

Un élément indispensable dans la prédiction des propriétés électroniques des solides est la distribution de l'énergie de la bande de valence et la bande de conduction. L'analyse des propriétés de transport, des spectres de photoémission de solides rendre indispensable la connaissance de la densité d'états électroniques DOS. Dans le but d'examiner l'exactitude de nos résultats sur la structure de bande, nous présentons la DOS calculée d'*InN* dans la structure de zinc-blende.

Chapitre III : Résultats et discussions

La densité d'état d'un système expose le nombre d'états à chaque niveau d'énergie qui est disponibles pour être occupés : Dans la densité d'état totale, présentée entre -1.0 et 1.5 eV, on distingue trois parties :

- ✓ Une partie inférieure des bandes de valence entre -0.6 et -0.4 eV dominée par l'atome *In*.
- ✓ Une partie plus élevée énergétiquement entre 0.1 et 0.4 eV où une contribution forte de azote
- ✓ Une partie plus supérieure entre 0.5 et 0.7 eV et entre 1.00 et 1.5eV une petite contribution à l'atome *N* à une petite contribution de l'atome *In*.

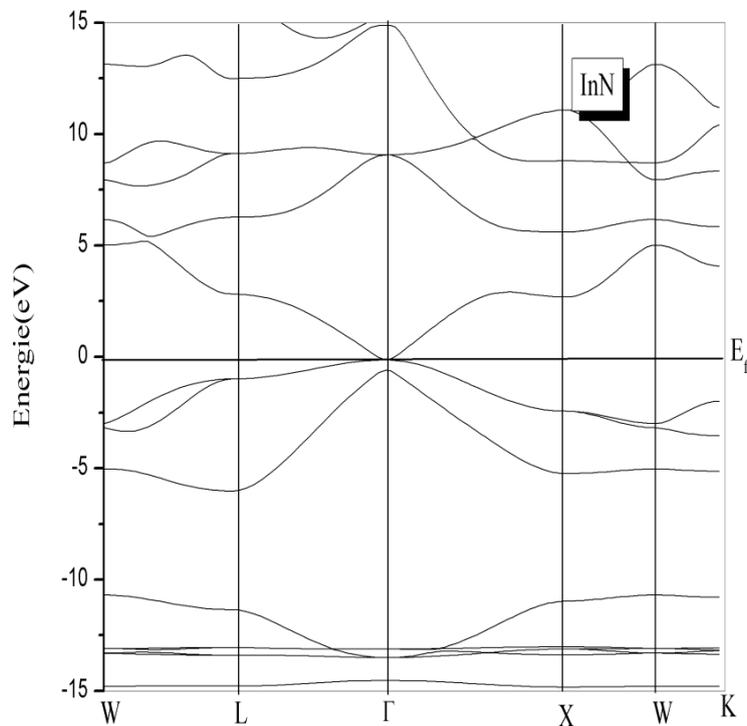


Fig.III.3. La structure de bande : **InN**.

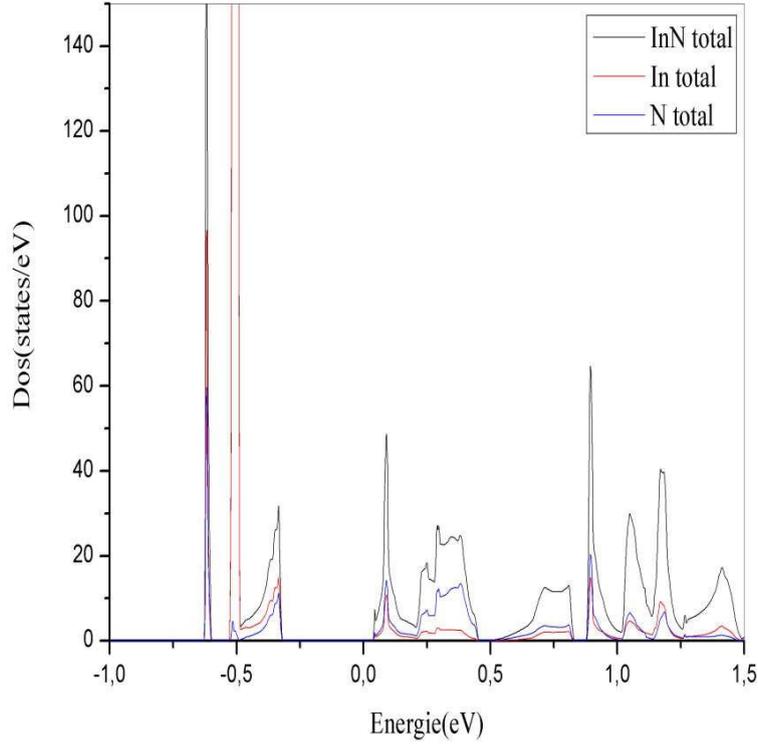


Fig.III.4. La Dos totale et partielle d'**InN**.

Pour les systèmes magnétiques, les calculs spin polarisés sont effectués en utilisant le concept de spin-up et de spin-down séparément.

Baucoup de composés intermétalliques est connus pour être des composés demi métallique (**HM**) sont considérées comme potentiels candidats pour la spintronique.

Le concept de **HM** a été présenté pour la première fois par de Groot et al [50].

Le modèle suggère que la densité des états (**DOS**) présente un gap pour électrons minoritaires afin que ces matériaux soient censés être polarisé à 100% au niveau d'EF. La polarisation du spin est définie comme:

$$P = \frac{N \uparrow (E_F) - N \downarrow (E_F)}{N \uparrow (E_F) + N \downarrow (E_F)} \quad (\text{III.3})$$

$N \uparrow (E_F)$ et $N \downarrow (E_F)$ sont la densité des états dépendant de l'orientation du spin à EF pour les spins majoritaires et minoritaires, respectivement.

Chapitre III : Résultats et discussions

Les structures de bandes électroniques des spins majoritaires et des spins minoritaires des composés $\text{In}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{N}$ et $\text{In}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{N}$ sont représenté dans les (Fig.III.5) et (Fig.III.6).

On peut voir que pour les deux composés le spin up représente un caractère métallique (un chevauchement entre la structure de bande et l'énergie de Fermi) et semi-conducteur pour le spin down (gap au niveau de Fermi) les deux caractères conduits à la nature demi métallique de ces composés.

Plusieurs propriétés importantes de la structure électronique de $\text{In}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{N}$ et $\text{In}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{N}$ peuvent être vu de la DOS totale par unité supercell et la DOS partielle de l'atome d'impureté Cr et V.

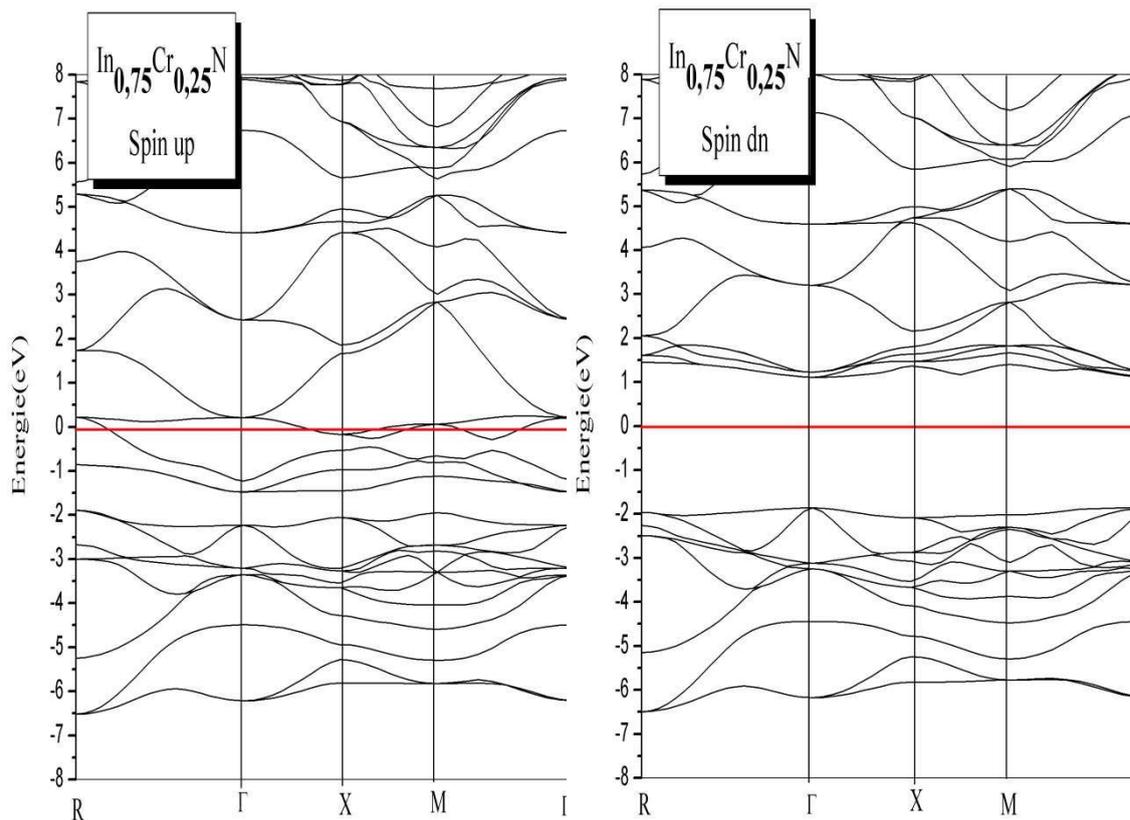


Fig.III.5. La structure de bande pour les spins majoritaires et minoritaires du composé $\text{In}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{N}$

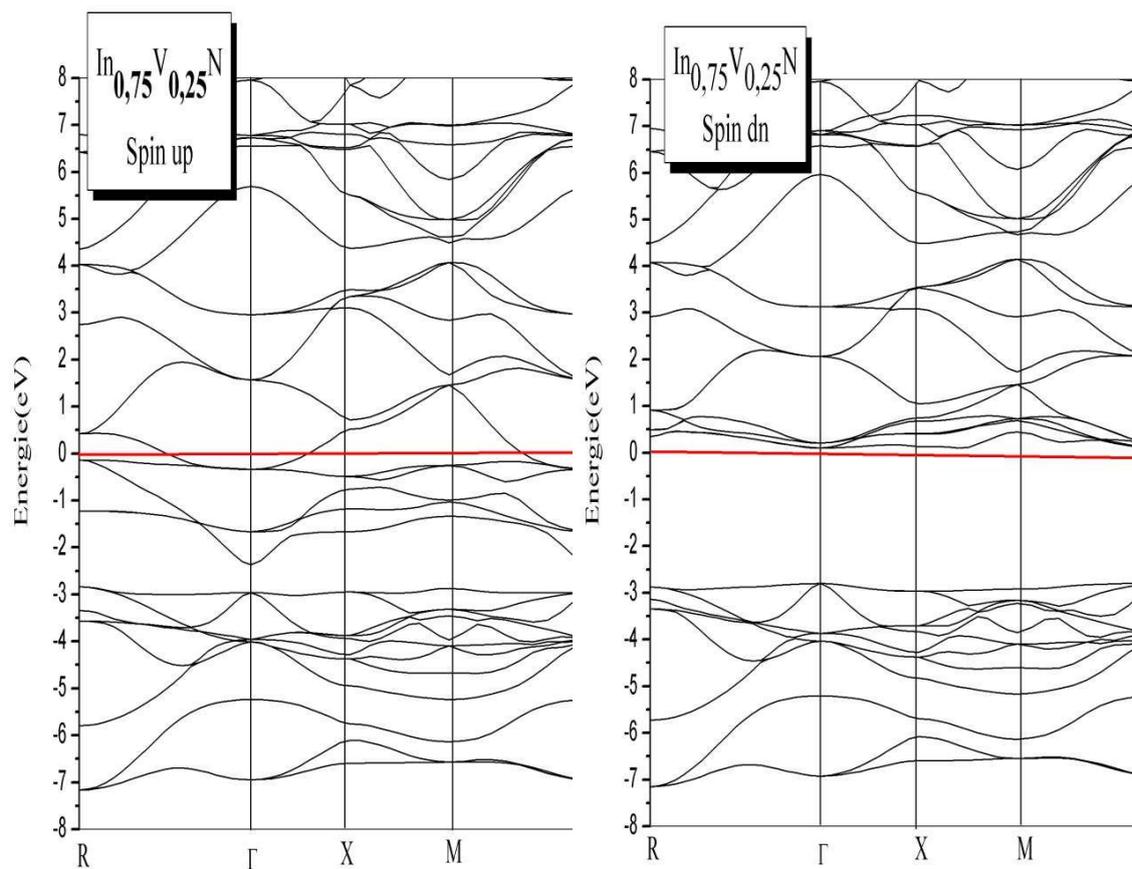


Fig. III. 6. La structure de bande pour les spins majoritaires et minoritaires du composé $\text{In}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{N}$

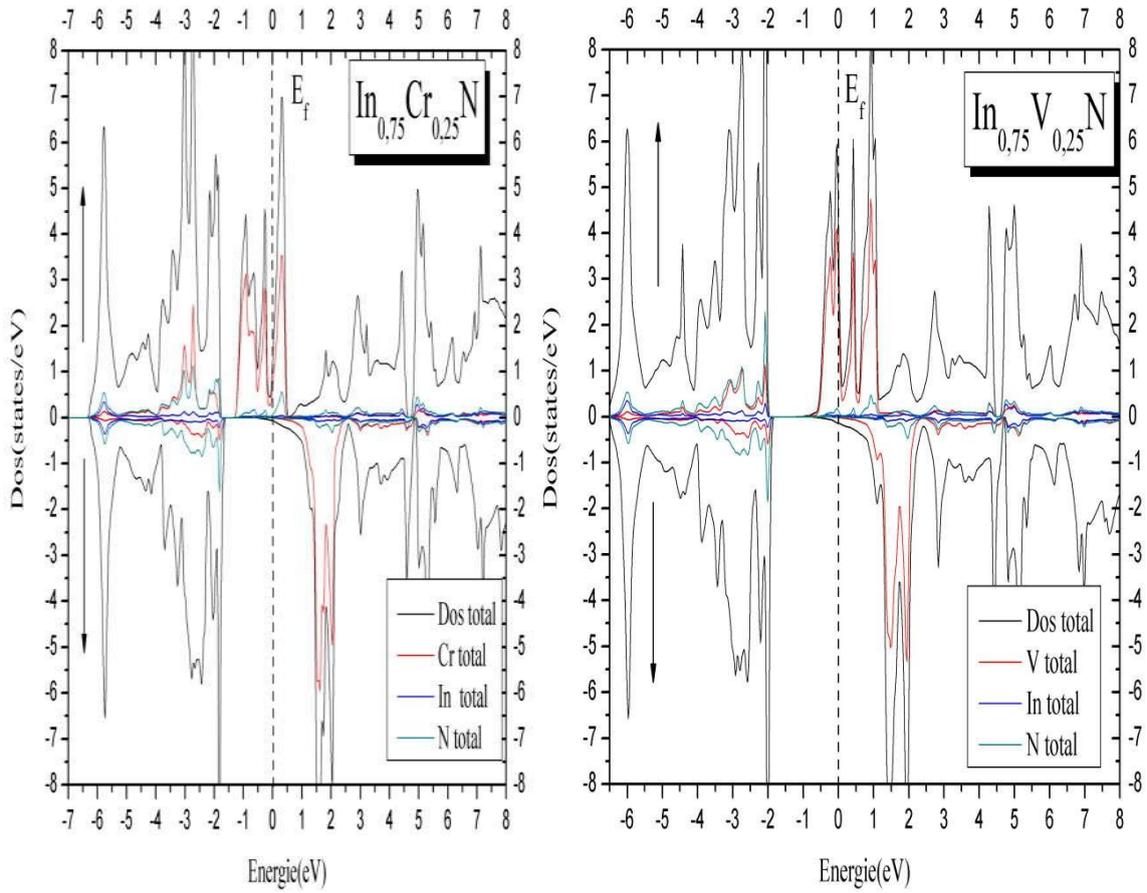


Fig. III .7 .Totales et partielles DOS pour les spins majoritaires et minoritaires des composés $\text{In}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{N}$ et $\text{In}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{N}$

Conclusion

et

Perspective

Conclusion et perspective

Ce modeste travail a permis de dresser un bref aperçu des propriétés d'un composé binaire de la famille **III-V** (le Nitrure d'Indium «**InN**») et des métaux de transition :

(Le Vanadium «**V**» et le Chrome «**Cr**»).

Nous avons vu comment on peut synthétiser ces éléments sous un même toit qui s'appelle (les semi-conducteurs magnétiques dilués (**DMS**)) par un phénomène qui fait l'actualité au monde de la physique moderne ; laquelle « **la spintronique** ».

Dans un premier temps, nous avons donné une généralité sur les semi conducteurs magnétiques dilués précisément ; les semi-conducteurs **III-N**, plus précisément, le (**InN**) comme un semi conducteur **hôte** et **les métaux de transition** comme des **dopants**.

Ensuite, nous avons utilisé les calculs de premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité fondés sur la méthode des ondes plane augmentées linéarisées (**FP-LAPW**) introduite dans le code WIEN2k à l'aide des approximations du gradient généralisé (**GGA**) et de la densité locale (**LDA**). .

Enfin, nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales et électroniques dans le but d'étudier et d'analyser le $\text{In}_{1-x}\text{TM}_x\text{N}$ ($\text{TM}=\text{Cr},\text{V}$) avec des concentrations x ; ($x=0$ et $x=0,25$) dans la phase zinc blende.

Pour $x=0$: le composé binaire «Nitrure d'Indium (*InN*) » et ses propriétés structurales (le paramètre de maille, le module de compressibilité et son dérivé), et électroniques (le gap) sont dans l'ensemble, en bon accord avec les résultats théoriques.

Pour $x=0,25$: qui donne l'effet de dopage par les deux métaux de transitions (le Chrome (*Cr*) et le Vanadium(*V*)) sur les propriétés structurales et électroniques d'*InN*.

On remarque ; d'une part ; qu'il y a une convergence entre nos résultats de calcul des paramètres de réseau, et quelques données théoriques existantes dans la littérature. D'autre part ; l'apparition des nouvelles propriétés : le caractère **demi métallique**.

Et c'est là que surgit le charme de la science en général et la physique en particulier, cela nous motive toujours à étudier et analyser plus de phénomènes pour obtenir des résultats souhaités.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] K.Y. Wang, R.P. Campion, K.W. Edmonds, M. Sawicki, T. Dietl, C.T. Foxon, and B.L. ; Gallagher. in 27 th International Conference on the Physics of semiconductors, Flagstaff, July 2004, ed. by J.Mendez, C. Van de Walle, p.333, (2005).
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. V. Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Physical Review Letters*, 61 2472 (1988).
- [3] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, W. Zinn. 4828, *Phys.Rev.B39*, (1989).
- [4] Albert Fert et Jean-Pierre Nozières dans le tome 6, fascicule 9. des comptes rendus Physique de l'académie des sciences, Paris. (Publication Elsevier France). (novembre 2005, pp. 917-1026).
- [5] M.N. Baibich et al., *Phys.Rev. Lett.* 61 (1988) 2472.
- [6] G. Binash et al., *Phys. Rev. B* 39 (1989) 4828.
- [7] N.F. Mott, *Proc. Roy. Soc. A* 153 (1936) 699.
- [8] <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/InN/index.html>
- [9] <http://www.iiiv.cornell.edu/www/foutz/nitride.html>.
- [10] B. Bouhafs, A. Lakdja, P. Ruterana *Physica E* 17.235-237(2003).
- [11] E. Silva Pinto, R de Paiva, L.C. de Carvalho, H. W. L. Alves, J.L.A. Alves *Microelectronics Journal* 34.721-724(2003).
- [12] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [13] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [14] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [15] L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 26, 376 (1930).
- [16] E. Fermi, *Z. Phys.*, 48, 73 (1928).
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [18] W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, B1133 (1965).
- [19] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* B 23, 5048 (1980).
- [20] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [21] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971).
- [22] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).

Bibliographie

- [23] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 43, 6671 (1992).
- [24] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [25] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986).
- [26] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [27] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, 555(1928).
- [28] J.C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [29] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [30] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [31] J. Koringa, *Physica* 13, 392 (1947).
- [32] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* 124, 1786 (1961).
- [33] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [34] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35 (1964).
- [35] T.L. Loucks, « *The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [36] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [37] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979).
- [38] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).
- [39] D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).
- [40] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, *Computer Code WIEN93*, Technical University.
- [41] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, "Charge distribution and electric-field gradients in YbaCuO", *Phys. Rev. B*, 42, 2051 (1990).
- [42] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, "Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite", *Am. Mineralogist*, 81, 545 (1996).
- [43] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, "Frustrated H-induced instability of Mo (110)", *Phys. Rev. Lett.*, 74, 1387 (1995).
- [44] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler, "The hematite (α -Fe₂O₃) (0001) surface: Evidence for domains of Distinct chemistry", *Phys. Rev. Lett.*, 81, 1038 (1998).
- [45] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, "Determination of the nuclear quadrupole moment of ⁵⁷Fe", *Phys. Rev. Lett.*, 75, 3545 (1995).
- [46] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna,(1997).
- [47] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, *an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).

Bibliographie

[48]. F. Dahmane, A. Tadjer , B. Doumi , D. Mesri , H. Aourag , A. Sayede ,Materials Science in Semiconductor Processing 21 (2014) 66–73.

[49]. S.H. Wei, X. Nie, I.G. Batyrev, S.B. Zhang,165209,Phys.Rev.B 67, (2003).

[50]. R. A. de Groot, F. Mueller, P. van Engen and K. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50 (1983)2224.