



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



MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

- AKANI SARAH
- LANTRI MESSAOUDA

Filière: PHYSIQUES

Spécialité: Nanostructures Semiconductrices

Intitulé

*Etude des propriétés structurales et électroniques du
 $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{N}$ ($x=0, 0.125, 0.25$)*

Devant le jury composé de :

Président	M ^f . BENALIA SALAH EDDINE	Pr.	C. Universitaire de Tissemsilt
Directeur de thèse	M ^f . DAHMANE FETHALLAH	MCB.	C. Universitaire de Tissemsilt
Examineur	M ^f . ZERROUKI TAYEB	MAA.	C. Universitaire de Tissemsilt

Année universitaire : 2015/2016

REMERCIEMENT

*Nous remercions du fond du cœur notre Dieu **ALLAH**, le tout puissant, qui nous a accordé la force, la volonté et le courage à fin de mener à bout ce travail*

*Nous exprimons nos profonds remerciements à notre promoteur, le directeur **DAHMANE FETHALLAH** pour l'aide compétente qu'il nous a apportée, pour sa patience, sa confiance, son encouragement, et Son œil critique qui nous a été très précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différentes sections de notre mémoire, nous le remercions vivement.*

*Nous sommes très honoré de la présence de Monsieur **BENALIA Salah-Eddine** professeur au centre universitaire de tissemsilt, et nous remerciant d'avoir bien voulu accepter de présider ce jury.*

*Nous remercions également très chaleureusement Monsieur **ZERROUKI TAYEB** d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Nous n'oublions pas nos **chère parents** pour son contribution, son soutien et son encouragement, nous disons merci infiniment.*

*Enfin mes remerciements s'adressent aux **enseignants** et tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*Je conclurai ces remerciements à tous **mes amis (es)** et **mes collègues**.*

MILLE MERCI

SARAH & MESSOUADA

Dédicace

A mes très chers parents « PAPA ET MAMA » qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.

A ma sœur Hadjer

A mes frères surtout DJAMEL

*A la mémoire de ma chère amie disparu à jamais
« ZINEB LARKEM » dans les années 2009 et mon cher oncle*

MOUHAMMED

A Chér TOUFIK

A tous mes enseignants tout au long de mes études

A ma chère camarade qui m'a participé à réaliser ce travail

MESSAOUADA

A mes oncles, mes tante, mes cousins et mes cousines

A tous mes chers amies surtout : Sarah, Nassima, Zoulikha, Fatima,

DJHENE, Nawal

A toutes la familles : Akani, Derouèche et Larkem

Et à toute la promotion du physique

Je dédie ce mémoire

SARAH

Dédicace

A mon cher père et ma chère mère , pour tout le mal qu'il se sont donnés afin de me faciliter ma tâche, en témoignage de la profonde affection que je leur porte

A mes frères ALI , MOUHAMED , DJELALI, KHALED

A mes sœurs KHADEDJA et AOUDA

A tous mes enseignants tout au long de mes études

A ma chère camarade qui m'a participé à réaliser ce travail
SARAH

A tous mes chers amis surtout : AHLEM , FATIMA , AICHA ,
Zoulikha , Fatîha

A toutes la familles : LANTRI

Et à toute la promotion du physique

Je dédie ce mémoire

MESSAOUDA

المخلص

يدخل العمل المقدم في هذا البحث في اطار جديد للفيزياء و هو أشباه النواقل المغناطيسية .

قمنا بدراسة نظرية للخصائص البنيوية و الالكترونية للبنية (zinc blend) للمركب $Ga_{1-x}TM_xN$ ، مع $TM = (Fe)$. حيث قمنا باستعمال طرق المبادئ الأولية المبنية على نظرية DFT و ذلك بواسطة طريقة FP-LAPW المتوفرة في برنامج المحاكاة Wien2k ، مع استخدام النظرية التقريبية LSDA . قمنا بتحليل العلاقة بين « a » و التراكيز التالية ($x=0.125, x=0.25$) ، حيث وجدنا انخفاض في « a » بالنسبة لتراكيز الحديد المضافة ، كما قمنا بالتحقق من خاصية شبه المعدن للمركب GaN المقوى بالمعادن الانتقالية من خلال التهجين p-d و تحليله بواسطة كثافة مستويات الطاقة الكلية (TDOS) و الجزئية (PDOS)

الكلمات المفتاحية : نيتريد أشباه النواقل ، المعادن الانتقالية ، الالكترونيات الدورانية ،

أشباه النواقل المغناطيسية .

Résumé

Le présent travail entre dans le cadre des Semi-conducteurs magnétiques dilués (**DMS**). On présente une étude théorique des propriétés structurales et électronique pour la structure zinc blend de $\text{Ga}_{1-x}\text{TM}_x\text{N}$, $\text{TM} = (\text{Fe})$ en utilisant des méthodes de premiers principes basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (**DFT**) à travers la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (**FP-LAPW**), implémentée dans le code de calcul **Wien2k**. En utilisant l'Approximation de la Densité Locale (**LSDA**) . On a analysé la dépendance du paramètre structural avec la concentration x avec $x = 0.125$, $x = 0.25$, on a trouvé une diminution du paramètre de maille « a » en fonction de la concentration du Fer. Nos calculs vérifient aussi le caractère demi-métallique du composé **GaN** dopé avec les métaux de transitions .le rôle de l'hybridation **p-d** et aussi analysé par la densité d'états totale (**TDOS**) et partielle (**PDOS**).

Mots clés : nitrure semiconducteur, métaux de transition, spintronique, semiconducteur magnétique dilués

Abstract

This work is part of diluted magnetic semiconductors (DMS). In this work, we present a theoretical study of structural, electronic properties for zinc-blende $\text{Ga}_{1-x}\text{TM}_x\text{N}$ (TM= Fe) using the first-principles calculations based on the density functional theory (DFT) via the Full-Potential Linear Augmented Plan Waves (FP-LAPW) method implemented in the Wien2k code. with local spin density approximation(LSDA). We have analyzed the dependence of structural parameters « a » values on the composition x in the range of $x=0.125, x=0.25$. We found a decrease in the lattice parameter « a » as a function of the concentration of iron . Our calculations also verify the half-metallic ferromagnetic character of TM doped GaN. Also, the role of p - d hybridization is analyzed by partial (PDOS) and total density of stat (TDOS) .

Keywords: Nitride semiconductor, Transition Metals, spintronic, diluted magnetic semiconductors (DMS).

La liste des abréviations

AlN	Le nitrure Aluminium
GaN	Le nitrure de Gallium
InN	Le nitrure Indium
ZB	La structure Zinc blende
WZ	La structure Wurtzite
DMS	Semiconducteur magnétique dilué
DFT	La théorie fonctionnelle de la densité
KS	Équation Kohn-Sham
xc	La fonction Échange-corrélation
Rmt	Le rayon de Muffin-tin
LDA	Approximation de la densité locale
GGA	Approximation des gradients généralisés
LSDA	Approximation de la densité du spin local
APW	L'onde plane Augmentée
LAPW	L'onde Plane Augmentée Linéarisées
FP-LAPW	L'onde Plane Augmentée Linéarisées
DOS	La densité d'état

Table des matières

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES SEMI-CONDUCTEURS MAGNETIQUES DILUES (DMS) ET LES METAUX DE TRANSITION	4
I.1. Les semi-conducteurs III-V	4
I.1.1. Définition	4
I.1.2. Propriétés physique des semi-conducteurs III-V	6
I.1.2.1. Propriété structurale	6
I.1.2.2. Propriété électronique	6
I.2. Les nitrures semi-conducteurs	7
I.2.1. Définition	7
I.2.2. Propriétés des nitrures	7
I.2.2.1. Structure cristalline	7
I.2.2.2. La structure de bande	9
I.2.3. Les avantages comprennent	10
I.2.4. Les différents domaines d'application	10
I.3. Les métaux de transition	10
I.3.1. Présentation	10
I.3.2. Définition	11
I.3.3. Les propriétés	11
I.3.3.1. Configuration électronique	11
I.3.3.2. Les propriétés structurales	12
I.3.3. Fer	12
I.4. L'électronique de spin	13
I.4.1. Électronique et magnétisme	13
I.4.2. Les applications de spintronique	13
I.4.3. L'intégration de semi-conducteurs dans la spintronique	15
I.5. Les semi-conducteurs magnétiques diluée (DMS)	15
I.5.1. Définition	15

I.5.2. Familles de semi-conducteurs magnétiques	16
I.5.2.1. Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique	17
I.5.2.2. Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations(DMS).....	17
CHAPITRE II : METHODE DE CALCULS	21
II .1. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité " DFT "	21
II.1.1. Equation de Schrödinger à un électron	21
II.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer	22
II.1.3. Approximation de Hartree.....	23
II.1.4. Approximation de Hartree-Fock.....	25
II.1.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	26
II.1.6. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	26
II.1.7. Les équations de Kohn et Sham	28
II.1.8. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	29
II.1.8.1. Approximation de la densité locale(LDA).....	29
II.1.8.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	30
II.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW	31
II.2.1. Présentation de la méthode des ondes planes augmentées LAPW.....	31
II.2.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	31
II.2.3. Principe de la méthode FP-LAPW	34
CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	36
III.1. Méthode de calcul	36
III.2. Propriétés structurales et électronique du GaN	37
III.2.1. Les propriétés structurales de GaN.....	37
III.2.2. Les propriétés électroniques de GaN	39
III.2.2.1. Structure de bande.....	39
III.2.2.2. Densités d'états.....	40

III.3. Propriétés structurales et électronique du GaN dopé par Fe.....	41
III.3.1. Méthode de calcul.....	42
III.3.2. Les propriétés structurales	42
III.3.3. Les propriétés électroniques.....	43
 CONCLUSION GENERALE	 48
 Bibliographie	 49

Liste des tableaux

Tableau I.1. Paramètres des principaux composés binaires III–V à 300 k	5
Tableau I.2. Les paramètres de maille du GaN et InN	9
Tableau I.3. Les DMS à base des semi-conducteurs IV-VI.....	18
Tableau I.4. Les DMS à base des semi-conducteurs III-V.....	19
Tableau I.5. Les DMS à base des semi-conducteurs II-VI.....	19
Tableau III.1. Le paramètre du réseau a , module de compressibilité (B), la dérivé module de compressibilité (B') de GaN.....	38
Tableau III.2. Bande interdite d'énergie en (eV) pour GaN.....	39
Tableau III.3. Le paramètre du réseau a , module de compressibilité(B), la dérivée module de compressibilité (B') du $Ga_{1-x}Fe_xN$	43

Liste des figures

Figure 1. Evolution du nombre de transistors dans un processeur selon la loi de Moore.....	2
Figure I.1. Les semi-conducteurs III-V dans le tableau périodique.....	4
Figure I.2. La structure cristalline du GaAs en Zinc Blende.....	6
Figure I.3. la structure cristalline possible des semi-conducteurs III-N.....	8
Figure I.4. Mailles primitives (premières zones de Brillouin) pour le GaN cubique et hexagonale.....	9
Figure I.5. Le principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (GMR).....	14
Figure I.6. Semiconducteur hôte CdTe + DMS CdMnTe.....	16
Figure I.7. (a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques (c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire..	17
Figure II.1. Potentiel « Muffin-Tin ».....	32
Figure III.1. Structure Zinc blende de GaN.....	37
Figure III.2. L'énergie totale en fonction du volume.....	38
Figure III.3. La structure de bande de GaN.....	39
Figure III.4. La Dos totale et partielle de GaN.....	41
Figure III.5. Structures de GaN dopé Fe:(A) de GaN ($x = 0$), (B) $Ga_{0.75}Fe_{0.25}N$ (C) $Ga_{0.875}Fe_{0.125}N$	44
Figure III.6. Totales et partielles DOS pour la majorité et minoritaire spin pour $Ga_{0.875}Fe_{0.125}N$	45
Figure III.7. La structure de bande pour la majorité spin et minorité spin pour le composé $Ga_{0.875}Fe_{0.125}N$	45
Figure III.8. Totales et partielles DOS pour la majorité et minoritaire spin pour $Ga_{0.75}Fe_{0.25}N$	46
Figure III.9. La structure de bande pour la majorité spin et minorité spin pour les composé $Ga_{0.75}Fe_{0.25}N$	46

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux semi-conducteurs jouent des rôles essentiels dans l'industrie de l'électronique moderne. Beaucoup de dispositifs à base des semi-conducteurs sont devenus une partie inséparable de la vie quotidienne. Le matériau semi-conducteur le plus connu et le plus utilisé est le silicium, mais beaucoup d'autres ont des applications importantes aussi bien. Les matériaux semiconducteurs avec une large bande interdite comme nitrure de Gallium (GaN) qui ont été étudié dans cette mémoire.

Les matériaux nitrures d'éléments III (GaN, AlN, InN et leurs alliages) présentent des propriétés remarquables dont la plus importante est leur largeur de bande interdite directe qui varie entre 0.65 eV (InN) et 6.2 eV (AlN) [1], ce qui leur permet ainsi de couvrir une large gamme de longueurs d'ondes allant de l'infrarouge à l'ultraviolet (198 nm à 1800 nm).. D'autres propriétés telles que leur grande stabilité thermique et mécanique, leurs constantes piézo-électriques élevées ou encore leur grande polarisation spontanée. Cette famille est aujourd'hui exploitée pour l'optoélectronique dans le domaine visible-UV avec notamment le développement des diodes électroluminescentes blanches, des détecteurs et des diodes lasers UV ainsi que pour l'électronique de puissance statique ou hyperfréquence [2].

Depuis les années 70, la miniaturisation en obéissant à la loi de Moore [3] n'a cessé de conduire à une augmentation exponentielle de la quantité d'information qui peut être traitée, stockée et transmise par unité de surface du microprocesseur. Un circuit intégré moderne contient maintenant un milliard de transistors, chacun inférieure à 100 nm de taille, à savoir cinq cents fois plus petit que le diamètre d'un cheveu humain [4]. Comme la taille des transistors diminue, l'augmentation de leur vitesse et leur prix chute. Malgré la série de succès que les laboratoires industriels ont marqués au cours des 40 dernières années en surmontant une barrière technique et physique après l'autre, il ya un sentiment répandu que dans un proche avenir un changement qualitatif est maintenant en magasin pour nous en termes de méthodes de le traitement des données, le stockage, le codage et la transmission [4].

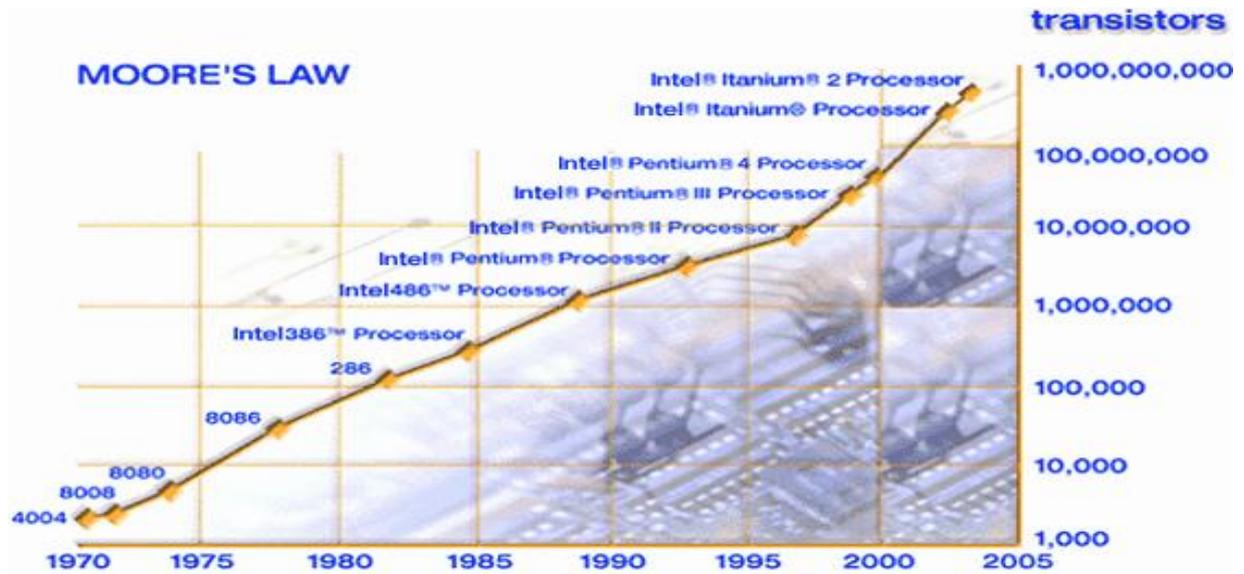


Figure 1. Evolution du nombre de transistors dans un processeur selon la loi de Moore.

La spintronique, ou l'électronique de spin est la technologie la plus prometteuse pour prolonger cette loi. Cette discipline, qui se situe à la frontière entre magnétisme et électronique [5], étudie une propriété des électrons auparavant inexploitée : leur rotation ou spin, en anglais [6]. En effet, dans l'électronique classique qui utilise les semi-conducteurs « classiques », on manipule la charge électrique des électrons pour transmettre l'information. La spintronique tire aussi parti de leur spin (magnétisme) comme d'un nouveau degré de liberté pour créer des fonctionnalités nouvelles.

La première manifestation d'un effet caractéristique de la spintronique a été la magnétorésistance géante (Giant Magneto-Resistance, ou GMR), découverte en 1988 par l'équipe d'A. Fert [7] à Orsay et Peter Grünberg [8] à Jülich. L'application principale développée dans les années 90 concerne les têtes de lecture (MRAM) pour disques durs d'ordinateurs [9,10] .

Après les MRAM, l'étape suivante est l'intégration de matériaux magnétiques et semiconducteurs dans une même hétérostructure, dite « hybride » . La croissance et l'étude de ces hétérostructures semi-conductrices intégrant des matériaux magnétiques représentent actuellement un axe de recherche plus exploratoire qui amènera probablement une nouvelle génération de composants électroniques [11] qui combinent les propriétés de matériaux magnétiques pour le stockage de données ou le filtrage de spin et la capacité des semi-conducteurs à manipuler des signaux électriques ou optiques [5,12,13] .

Mais les progrès ont été assez lents dans ce domaine, en raison de la difficulté à injecter efficacement des spins d'un métal vers un semi-conducteur, à cause de la grande différence de densité de porteurs dans les deux matériaux. Cette difficulté a conduit de nombreuses équipes à contourner l'obstacle en essayant d'élaborer des semi-conducteurs magnétiques dilués ou « Diluted Magnetic Semiconductors (DMS) ». Ce sont souvent des semiconducteurs légèrement dopés par des ions magnétiques, par exemple du GaAs dopé avec du Mn [14].

Les DMS jouent un rôle important car ils permettent d'intégrer certains composants de la spintronique dans les technologies de la microélectronique classique, mais doivent surmonter un inconvénient majeur qui est celui d'être ferromagnétiques et fonctionner à température ambiante.

Notre travail s'inscrit dans le cadre des Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS) en utilisant comme semi-conducteur hôte le Nitrure de Gallium (GaN) qui est un semi-conducteur à large bande interdite (1.57 eV, 0 K) dans sa structure cubique à face centrée, utilisé surtout dans le domaine de l'optoélectronique, et comme dopant le Fer (Fe).

Dans cet objectif, ce travail est abordé selon les chapitres suivants :

- le premier chapitre concerne une présentation générale sur les semiconducteurs III–V et leurs propriétés physiques (structurale et électronique) puis on distingue quelques avantages sur ses matériaux, ainsi que des généralités sur les Semiconducteurs Magnétiques Dilués (DMS) pour le spintronique.
- Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des méthodes de calcul utilisées dans notre travail, à savoir la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et la Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW) [15].
- le troisième et dernier chapitre nous citerons les étapes de notre travail et les résultats de nos calculs, avec l'étude des propriétés structurales et électroniques du semiconducteur GaN dans sa structure stable Zinc blend, avec une concentration ($x=0, 0,125, 0,25$).
- Enfin, ce travail est achevé par une conclusion générale.

**CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES SEMI-
CONDUCTEURS MAGNETIQUES DILUES (DMS) ET
LES METAUX DE TRANSITION**

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES SEMI-CONDUCTEURS MAGNETIQUES DILUES (DMS) ET LES METAUX DE TRANSITION

I.1. Les semi-conducteurs III-V

I.1.1. Définition

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique intermédiaire entre celle des conducteurs ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $\sim 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Cette conductivité varie sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau). Les semi-conducteurs sont principalement les éléments de la colonne IV du tableau de classification des éléments (Si, Ge) mais aussi des composés III-V (GaAs, GaN) ou II-VI (ZnS, CdTe).

Par la désignation III-V, nous entendons les semi-conducteurs composés d'un élément de la colonne III et de la colonne V de la classification périodique de Mendeleïev. Ils servent de base pour les dispositifs électroniques et optoélectroniques (**Figure I.1**).

Le tableau périodique des éléments est présenté ci-dessous. Les éléments appartenant aux colonnes III et V sont entourés en rouge pour illustrer les semi-conducteurs III-V.

1																	2																																																												
H Hydrogène																	He Hélium																																																												
3	4															5	6	7	8	9	10																																																								
Li Lithium	Be Béryllium															B Bore	C Carbone	N Azote	O Oxygène	F Fluor	Ne Néon																																																								
11	12															13	14	15	16	17	18																																																								
Na Sodium	Mg Magnésium															Al Aluminium	Si Silicium	P Phosphore	S Soufre	Cl Chlore	Ar Argon																																																								
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																																																												
K Potassium	Ca Calcium	Sc Scandium	Ti Titane	V Vanadium	Cr Chrome	Mn Manganèse	Fe Fer	Co Cobalt	Ni Nickel	Cu Cuivre	Zn Zinc	Ga Gallium	Ge Germanium	As Arsenic	Se Sélénium	Br Brome	Kr Krypton																																																												
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																																																												
Rb Rubidium	Sr Strontium	Y Yttrium	Zr Zirconium	Nb Niobium	Mo Molybdène	Tc Technétium	Ru Ruthénium	Rh Rhodium	Pd Palladium	Ag Argent	Cd Cadmium	In Indium	Sn Étain	Sb Antimoine	Te Tellure	I Iode	Xe Xénon																																																												
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86																																																												
Cs Césium	Ba Baryum		Hf Hafnium	Ta Tantale	W Tungstène	Re Rénium	Os Osmium	Ir Iridium	Pt Platine	Au Or	Hg Mercure	Tl Thallium	Pb Plomb	Bi Bismuth	Po Polonium	At Astatine	Rn Radon																																																												
87	88																																																																												
Fr Francium	Ra Radium																																																																												
<table border="1"> <tr> <td>57</td> <td>58</td> <td>59</td> <td>60</td> <td>61</td> <td>62</td> <td>63</td> <td>64</td> <td>65</td> <td>66</td> <td>67</td> <td>68</td> <td>69</td> <td>70</td> <td>71</td> </tr> <tr> <td>La Lanthane</td> <td>Ce Cérium</td> <td>Pr Praseodyme</td> <td>Nd Néodyme</td> <td>Pm Prométhium</td> <td>Sm Samarium</td> <td>Eu Europium</td> <td>Gd Gadolinium</td> <td>Tb Terbium</td> <td>Dy Dysprosium</td> <td>Ho Holmium</td> <td>Er Erbium</td> <td>Tm Thulium</td> <td>Yb Ytterbium</td> <td>Lu Lutétium</td> </tr> <tr> <td>89</td> <td>90</td> <td>91</td> <td>92</td> <td>93</td> <td>94</td> <td>95</td> <td>96</td> <td>97</td> <td>98</td> <td>99</td> <td>100</td> <td>101</td> <td>102</td> <td>103</td> </tr> <tr> <td>Ac Actinium</td> <td>Th Thorium</td> <td>Pa Protactinium</td> <td>U Uranium</td> <td>Np Neptunium</td> <td>Pu Plutonium</td> <td>Am Américium</td> <td>Cm Curium</td> <td>Bk Berkélium</td> <td>Cf Californium</td> <td>Es Einsteinium</td> <td>Fm Fermium</td> <td>Md Mendelevium</td> <td>No Nobelium</td> <td>Lw Lawrencium</td> </tr> </table>																		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	La Lanthane	Ce Cérium	Pr Praseodyme	Nd Néodyme	Pm Prométhium	Sm Samarium	Eu Europium	Gd Gadolinium	Tb Terbium	Dy Dysprosium	Ho Holmium	Er Erbium	Tm Thulium	Yb Ytterbium	Lu Lutétium	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	Ac Actinium	Th Thorium	Pa Protactinium	U Uranium	Np Neptunium	Pu Plutonium	Am Américium	Cm Curium	Bk Berkélium	Cf Californium	Es Einsteinium	Fm Fermium	Md Mendelevium	No Nobelium	Lw Lawrencium
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																																																															
La Lanthane	Ce Cérium	Pr Praseodyme	Nd Néodyme	Pm Prométhium	Sm Samarium	Eu Europium	Gd Gadolinium	Tb Terbium	Dy Dysprosium	Ho Holmium	Er Erbium	Tm Thulium	Yb Ytterbium	Lu Lutétium																																																															
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																																																															
Ac Actinium	Th Thorium	Pa Protactinium	U Uranium	Np Neptunium	Pu Plutonium	Am Américium	Cm Curium	Bk Berkélium	Cf Californium	Es Einsteinium	Fm Fermium	Md Mendelevium	No Nobelium	Lw Lawrencium																																																															

Figure I.1. Les semi-conducteurs III-V dans le tableau périodique

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES SEMI-CONDUCTEURS MAGNETIQUES DILUES (DMS) ET LES METAUX DE TRANSITION

Parmi tous les composés binaires possibles, tous n'ont pas le même intérêt potentiel.

L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bandes montre que les 3 éléments les plus légers donnent des composés dont laquelle la bande interdite est large et indirecte, et dans laquelle la masse effective des électrons est élevée. Les composés contenant du bore, de l'aluminium ou de l'azote entrent dans cette catégorie; ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide [16], qui demande des semi conducteurs :

- à forte mobilité de porteurs,
- une structure de bande directe qui est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces [17].

A l'autre extrémité, les éléments lourds comme Les composés binaires à base de Galium (GaAs, GaSb) ou d'indium (InP, InAs, InSb) dont les propriétés sont les plus intéressantes. Le **Tableau I.1** résume quelques paramètres pour différents matériaux de la famille III–V.

Tableau I.1. Paramètres des principaux composés binaires III–V à 300 k [18.19]

composés III–V	E_g (ev)	m^*/m_0	a_0 (\AA)	Structure de la band interdite
BN	7,5		3,615	Indirect
BP	2,0		4,5380	
AlP	2,45		5,451	
AlAs	2,16		5,6605	
AlSb	1,58	0,12	6,1355	
GaN	3,36	0,19	$a = 3,189$ $b = 5,185$	Direct
GaP	2,26	0,82	5,4512	
GaAs	1,42	0,067	5,6533	
GaSb	0,72	0,042	6,0959	
InP	1,35	0,077	5,8686	
In As	0,36	0,023	6,0584	
InSb	0,17	0,0145	6,4794	

I.1.2. Propriétés physique des semi-conducteurs III–V

I.1.2.1 Propriété structurale

La plupart des matériaux III–V se cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc Blende" présentée sur la **Figure I.2**. Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant(c), est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), l'un étant constitué des atomes de l'élément III, l'autre des atomes de l'élément V [20 ,21, 17], décalé l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale principale du cube, d'une quantité $\left(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right)$.

Chaque atome se trouve donc au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un autre atome de l'autre espèce. Le réseau est alors entièrement défini par une seule grandeur a : constante du réseau, qui est aussi nommé paramètre de maille

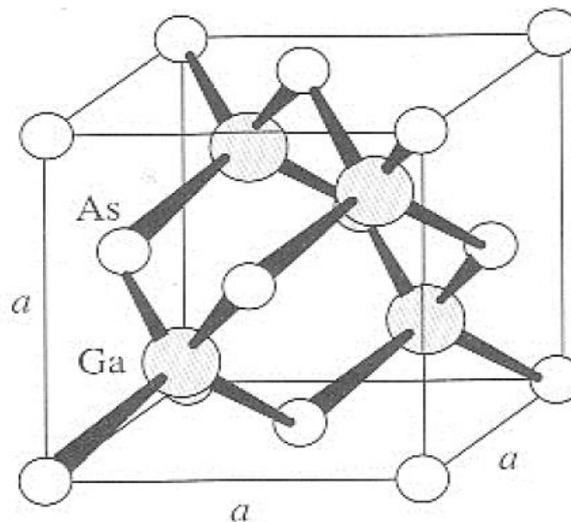


Figure I.2. La structure cristalline du GaAs en Zinc Blende.

I.1.2.1. Propriété électronique

Les matériaux semiconducteurs III–V ont huit électrons par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques. Les autres électrons n'interviennent pas dans les propriétés optiques des hétérostructures. Les orbitales de type s et de type p de chaque atome (comme exemple le gallium Ga s'hybride avec les orbitales des atomes d'arséniure As), forment des liaisons covalentes tétraédriques de type sp^3 : 4 orbitales liantes et 4 orbitales anti liantes. Les quatre orbitales liantes donnent lieu à quatre bandes d'énergie, chacune deux fois dégénérée de spin, et forment la bande de

valence .Cette bande est pleinement occupée par des électrons à $T=0K$, pour un semiconducteur parfait. Les quatre autres orbitales anti liantes donnent naissance à quatre bandes supérieures, et forment la bande de conduction qui est inoccupée et est séparée de celle précédente par une bande d'énergie interdite de largeur E_g (band gap en anglais). Pour les semiconducteurs à gap direct [22] le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point Γ .

I.2. Les nitrures semi-conducteurs

I.2.1. Définition

Les nitrures semi-conducteurs sont des semi-conducteurs III-V, formés d'atomes d'azote et d'éléments de la colonne 13 (bloc p) de la classification périodique de Mendeleïev: il s'agit des composés GaN, AlN, InN ainsi que de leurs alliages.les III-nitrures qui sont aujourd'hui largement utilisés par l'industrie. En ce qui concerne semi-conducteurs III-V "classique", le Groupe III-nitrures semi-conducteurs a beaucoup attiré l'attention ces dernières années pour leur grande application technologique potentielle. AlN et de GaN sont considérées comme semiconducteurs prometteuses.

Bien que le GaN est beaucoup plus largement étudié que les autres nitrures de groupe III, il a encore besoin de recherches approfondies afin d'atteindre l'état technologique des matériaux technologiquement importants tels que Si et GaAs [23].

Ce composé à des propriétés et paramètres physiques sont souvent absents des bases de données disponibles sur les matériaux semiconducteurs. De plus, sa croissance est toujours en cours d'optimisation.

I.2.2. Propriétés des nitrures semi-conducteurs

I.2.2.1. Structure cristalline

Les nitrures d'élément de la colonne III du tableau périodique de Mendeleïev, le GaN et InN se présentent essentiellement sous deux formes cristallines (**Figure I.3**) : la phase hexagonale (wurtzite) et la phase cubique (zinc blende). Il existe aussi une structure dite NaCl (rocksalt), mais son apparition ne se fait qu'à des pressions extrêmement élevées et de fait, nous ne l'aborderons pas.

Le polymorphe le plus stable thermodynamiquement à température ambiante et pression atmosphérique est l'hexagonal ou h-GaN (structure wurtzite),cette configuration correspond deux

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES SEMI-CONDUCTEURS MAGNETIQUES DILUES (DMS) ET LES METAUX DE TRANSITION

réseaux hexagonale constitués chacun d'un type d'atome et décalés de $5/8$ de la maille élémentaire suivant l'axe (c), la structure du cristal est définie par les paramètres (a,c), correspondant respectivement à la longueur du côté de la base et la hauteur de prisme, un vecteur interne u permet ensuite de caractériser la distance anion-cation selon l'axe [0001].

La deuxième polymorphe dit cubique c-GaN (zinc blende) constituée de deux réseaux cubiques faces centrées, l'un étant constitué d'un élément III et l'autre d'un élément V, Les deux sous réseaux étant décalés du quart de la diagonale principale, soit $a\sqrt{3}/4$, (a) étant la longueur du cube, cette structure (zinc blende) ne peut quant-à elle être obtenue que dans des condition de croissance bien particulières, de surcroit, elle est thermodynamiquement instable.

Dans les nitrures les liaisons sont de types covalents présentant de propriétés partiellement ionique, telles que l'une des quatre liaisons reçoit deux électrons de l'élément V [24].

Les deux structures cristallines sont similaires dans le cas ou chaque atome de Ga est lié par quatre atomes de N et vice-versa. la différence principale est la séquence d'empilement des plans cristallins ; Pour la structure hexagonale la croissance est suivant l'axe c (0001), pour la structure zinc blende, la croissance est suivant l'axe (111).

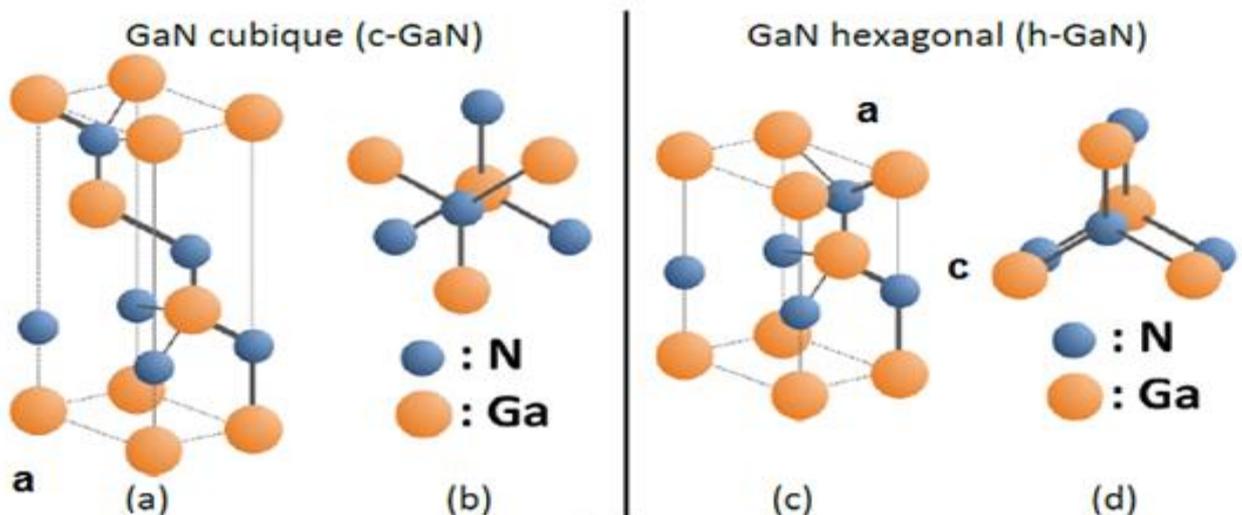


Figure I.4. la structure cristalline possible des semi-conducteurs III-N.

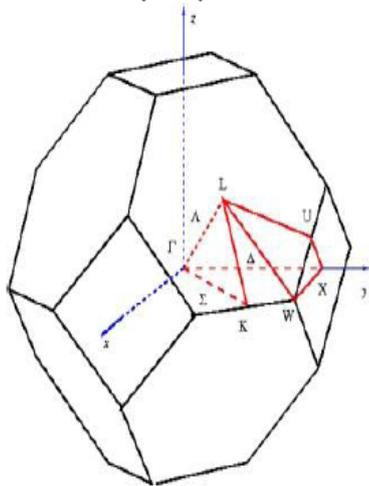
Tableau I.2. Les paramètres de maille du GaN et InN [25]

	InN	GaN
hexagonal: a (Å^0)	3.54	3.189
c (Å^0)	5.70	5.185
Cubique : a (Å^0)	4.96	4.74

I.2.2.2. La structure de bande

Le nitride de gallium est un semi-conducteur qui présente un gap direct, ce qui signifie que le minimum de la bande de conduction (E_c) et le maximum de la bande de valence (E_v) se situent à une valeur presque identique de vecteur d'onde k sur le diagramme représentant l'énergie E en fonction du vecteur d'onde k . Pour le GaN, ce gap se situe au point Γ , centre de la zone de Brillouin ($k=0$). Les premières zones de Brillouin sont représentées dans la **Figure I.5**.

GaN cubique (Zinc blende)



GaN hexagonal (Wurtzite)

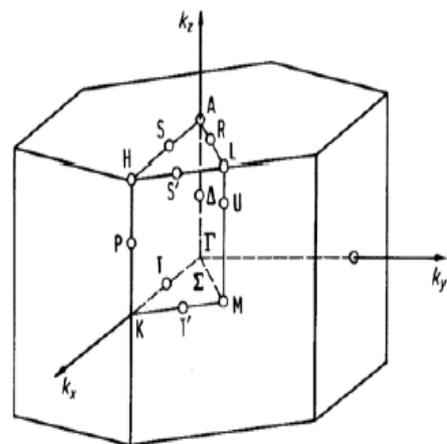


Figure I.5. Mailles primitives (premières zones de Brillouin) pour le GaN cubique et hexagonale [26, 27,28].

I.2.3. Les avantages de semi-conducteurs comprennent

Une bonne conductivité thermique .

Une bonne puissance de sortie du dispositif a base des nitrures .

Réduction 80% en volume du système et le poids .

Une très grande vitesse de commutation .

Bruit électrique réduite de paquet du système plus petit.

Très résistible à la température, supportée des températures jusqu'à 250 °C.

Résistant aux effets du rayonnement fort .

Haute efficacité.

I.2.4. Les différents domaines d'application de semi-conducteurs

Électronique de la puissance.

La technologie Blu-Ray.

Impression laser.

Dans le domaine de la photovoltaïque (Utiliser pour formés des hétérostructure InGaN/GaN) pour balayer plusieurs longueurs d'onde.

Interrupteur d'alimentation rapide de monde (SPS switcher power suply) utilisé dans les avion ...etc

.

I.3. Les métaux de transition

I.3.1. Présentation

Les 38 éléments chimiques [29] de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, 72 à 80 et 104 à 112 sont communément appelés les métaux de transition. Ce nom provient de leur position dans le tableau périodique des éléments, qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbitale d des atomes lorsqu'on passe de l'un à l'autre à travers la période.

Ces métaux caractérisent par la présence des états «d». Ils se décomposent en trois séries : la série 3d, 4d et 5d. Quand on examine la configuration électronique des éléments de transition, on remarque que les états «s» commencent à être occupés avant que les états «d» ne se saturent, exemple le cobalt Co (3d⁷ 4s²). Ces états d dans les métaux de transition sont d'une énergie comparable à celles des états de valence, ils se comportent pratiquement comme des états intermédiaire entre les états de valence et les électrons de cœur.

I.3.2. Définition

Les métaux de transition ont été ainsi appelés parce qu'ils semblaient assumer la transition entre les éléments à caractères métalliques très prononcés et les non-métaux (anciennement métalloïdes). Dans le tableau de Mendeleïeff, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments.

La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter une couche d'orbitales «d» incomplètement saturée en électrons. Les 5 orbitales «d» se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon une des règles de Hund.

I.3.3. Les propriétés

I.3.3.1. Configuration électronique

Du Scandium au Zinc, les éléments du bloc d remplissent progressivement leur orbitale d à travers la série [30]. À l'exception du cuivre et du chrome, tous les éléments du bloc d ont deux électrons dans leur orbitale extérieure s, même les éléments avec un orbital d incomplet. Ceci est inhabituel car normalement les orbitales plus basses sont remplies avant les orbitales extérieures, mais dans ce cas les orbitales (n+1) s des éléments sont à un niveau d'énergie plus faible que les orbitales nd. Comme les atomes sont toujours dans leur état énergétique le plus stable, les orbitales (n+1) s sont remplies d'abord.

Le Cuivre et le Chrome possèdent un seul électron dans leur orbitale extérieure s à cause de la répulsion électronique. Partager un électron entre les orbitales s et d est plus stable énergiquement que d'avoir deux électrons dans l'orbitale extérieure.

Les métaux de transition sont des éléments du bloc d, qui remplissent progressivement une sous couche électronique d en dessous d'une sous-couche s saturée, conformément à la règle de Klechkowski [29].

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES SEMI-CONDUCTEURS MAGNETIQUES DILUES (DMS) ET LES METAUX DE TRANSITION

I.3.3.2. Les propriétés structurales

Les métaux de transition se présentent suivant trois structures principales, la structure cubique centrée, la structure cubique à faces centrées et la structure hexagonale compacte.

Les éléments des colonnes V_A et VI_A cristallisent dans la structure cubique centrée, dont chaque atome est entouré de huit proches voisins. Les coordonnées dans la maille élémentaire sont $(0,0,0)$; $(1/2,1/2,1/2)$, la distance entre deux proches voisins est $a\sqrt{3}/2$.

D'autres éléments de transition et plus particulièrement ceux de la huitième colonne du groupe des éléments de transition (Ni, Pd, Pt) cristallisent dans une structure cubique à faces centrées dont la base comporte des atomes ayant les positions $(0, 0,0)$; $(1/2,1/2,0)$; $(1/2,0, 1/2)$ et $(0,1/2,1/2)$ On note également les colonnes III_A et IV_A qui cristallisent dans une structure hexagonale compacte dont les atomes de la maille élémentaire occupent les positions $(0, 0,0)$ et $(1/2,2/3,1/3)$.

I.3.3. Le fer

<i>Propriétés du Fer</i>	<i>Valeur</i>
<i>poids atomique</i>	<i>55,845 g /mol</i>
<i>numéro atomique</i>	<i>26</i>
<i>point de fusion</i>	<i>1538°C</i>
<i>point d'ébullition</i>	<i>2861°C</i>
<i>Couche de valance</i>	<i>2, 3, 4</i>
<i>Son noyau</i>	<i>très stable</i>
<i>Structure cristalline</i>	<i>Cubique centré</i>
<i>Série chimique</i>	<i>Métaux de transition</i>

I.4. L'électronique de spin

I.4.1. Électronique et magnétisme

L'électronique consiste à utiliser des charges électriques pour capter, transmettre et exploiter de l'information. Dans les semi-conducteurs, ces charges sont les électrons et les trous. Or ils portent, en plus de leur charge, un moment magnétique intrinsèque, le spin. Cette caractéristique n'est pas utilisée en électronique classique puisque les porteurs de charge ont un spin quelconque, ce qui donne une moyenne nulle sur les courants. L'électronique de spin (ou spintronique) se propose d'utiliser cette propriété supplémentaire afin de faire interagir le champ électrique, le champ magnétique, le courant et la polarisation, par exemple en contrôlant le courant non plus avec un champ électrique, mais avec un champ magnétique. Cela permet d'imaginer des dispositifs plus performants, que ce soit au niveau des fonctions, de la rapidité ou de la consommation.

Les recherches ont débuté dans ce domaine il y a à peine 20 ans, et pourtant ce n'est déjà plus simplement une curiosité de laboratoire. La spintronique est en effet à l'origine d'une révolution dans le monde de l'informatique. En 1988, les équipes d'Albert Fert [32] et de Peter Grünberg [33] découvrent la magnétorésistance géante (GMR), que l'on peut considérer comme le point de départ du domaine (cela leur vaut le prix Nobel de physique 2007). À peine dix ans plus tard, IBM commercialise le premier disque dur utilisant cette technologie, permettant un formidable bond en avant en terme de capacité de stockage (multipliée par un facteur 1000 en trois ans).

I.4.2. Les applications de spintronique

L'application de la spintronique la plus utilisée industriellement est ce que l'on appelle une vanne de spin. C'est ce qui permet aux têtes de lecture des disques durs actuels d'être aussi performantes. Ce dispositif utilise les propriétés de magnétorésistance géante de certains assemblages de matériaux, et c'est un bon exemple de l'utilisation du spin des porteurs. Revenons donc au principe de la magnétorésistance, décrit sur la **Figure I.5**. On peut en première approximation considérer qu'un courant est porté par deux canaux : un canal up et un canal down. Dans un matériau conducteur classique, ces deux canaux sont équivalents. Dans un matériau ferromagnétique au contraire, il peut y avoir une grande différence entre les deux, dépendant de la densité d'état au niveau de Fermi. Ainsi, dans le cas extrême, la conduction peut n'être assurée que par un seul des deux canaux, l'autre étant isolant. On parle alors de demi-métal.

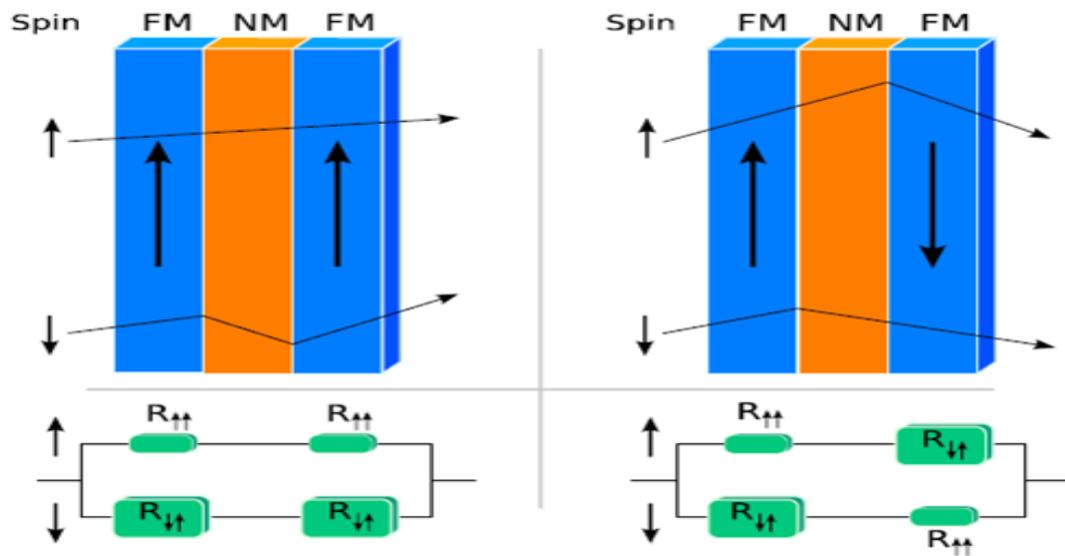


Figure I.6. Le principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (GMR) [34].

Pour réaliser un dispositif à magnétorésistance géante, il faut empiler deux couches ferromagnétiques (FM) séparées par une couche non magnétique (NM) (**Figure I.5**). En contrôlant la polarisation du matériau magnétique, on contrôle la résistance de chaque canal. Si par exemple le matériau magnétique est polarisé vers le haut, la résistance du canal up sera faible et celle du canal down sera forte. Ainsi, si les deux matériaux ferromagnétiques du dispositif ont la même polarisation magnétique, le canal up aura une résistance faible, et le canal down une résistance très forte. Si au contraire ils ont une polarisation opposée, les deux canaux auront la même résistance, qui sera forte. Une simple mesure de résistance permet donc de détecter si les deux matériaux sont polarisés dans le même sens ou dans des sens opposés. Si maintenant on fixe la polarisation de l'une des deux couche (en augmentant sa taille, en la couplant à un matériau antiferromagnétique, ...) cela correspond à une détection de l'état de l'autre couche. Si l'autre couche est suffisamment fine pour être polarisée par un champ extérieur, on obtient un dispositif nanométrique de détection de champ magnétique. C'est ce qui est utilisé comme tête de lecture des domaines magnétiques (codant les 0 et les 1) de la surface d'un disque dur.

Cette application de la spintronique est actuellement la plus aboutie. Cependant, d'autres applications sont d'ores et déjà en voie d'industrialisation. La MRAM (pour Magnetic Random Access Memory) par exemple, dont on estime qu'elle s'imposera à l'horizon 2010, permet de stocker de l'information de manière non volatile grâce au même type d'empilement, mais en remplaçant la couche non magnétique par une couche d'isolant. On obtient alors une jonction tunnel magnétique dont l'état permet de stocker un bit d'information.

I.4.3. L'intégration de semi-conducteurs dans la spintronique

La spintronique s'est largement développée, en particulier dans les domaines de l'enregistrement magnétique et des mémoires magnétiques intégrées. De nombreux Chercheurs voient dans l'extension de la spintronique au domaine des semi-conducteurs un potentiel de développement encore plus prometteur. En effet, l'exploitation du spin de l'électron dans des structures hybrides métal/semi-conducteur ouvre un champ d'application totalement nouveau. La spintronique dans les semi-conducteurs a plusieurs intérêts : une longueur de cohérence de spin plus élevée par rapport aux métaux et en plus un seul composant pourrait combiner la détection de l'information (stockage dans une mémoire MRAM), son traitement (par manipulation des spins) et sa transmission (du magnétique vers optique). Il s'ouvrira alors un vaste champ de possibilités, comme par exemple la réalisation d'un transistor de spin à effet de champ (SpinFET : Spin Field Effect Transistor), décrit par Datta et Das [35].

I.5. Les semi-conducteurs magnétiques diluée (DMS)

I.5.1. Définition

Les DMS ou SMSC sont des semi-conducteurs pour lesquels on substitue une fraction d'atomes (cation) du semi-conducteur hôte par des atomes portant un moment magnétique (**Figure I.6**), par exemple des ions de la série des métaux de transition, ce qui a permis de créer des semi-conducteurs aussi proche que possible des semi-conducteurs usuels de la microélectronique, mais présentant en outre des propriétés magnétiques très couplées aux propriétés électroniques, et c'est cette combinaison des avantages de la microélectronique et des possibilités de l'électronique de spin qui a donné naissance à de nouveaux dispositifs avec des fonctionnalités à la fois optiques, électroniques et magnétique.

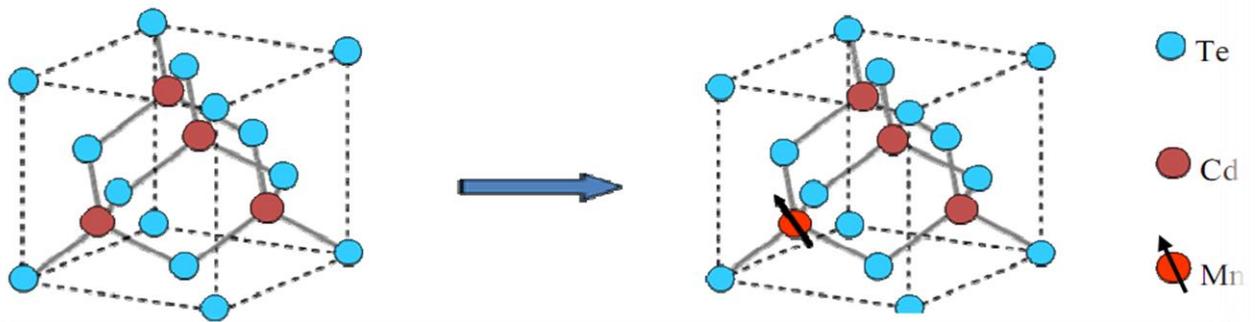


Figure I.7. Semiconducteur hôte CdTe + DMS CdMnTe

La terminologie désignant les semi-conducteurs présentant une phase magnétique (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, état verre de spin, ...) a évolué au cours du temps.

Les termes de semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS pour Diluted Magnetic Semiconducteurs) ou de semi-conducteur semi magnétique ont été employés à partir des années soixante lorsque ces semi-conducteurs présentaient une phase magnétique verre de spin. L'appellation "semi-conducteurs ferromagnétique" est apparue au début des années 90 lorsque les progrès des techniques d'élaboration ont permis d'incorporer une quantité plus importante d'éléments magnétiques dans les semi-conducteurs III-V et à partir du moment où ces semiconducteurs présentaient une phase ferromagnétique clairement définie.

I.5.2. Familles de semi-conducteurs magnétiques

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

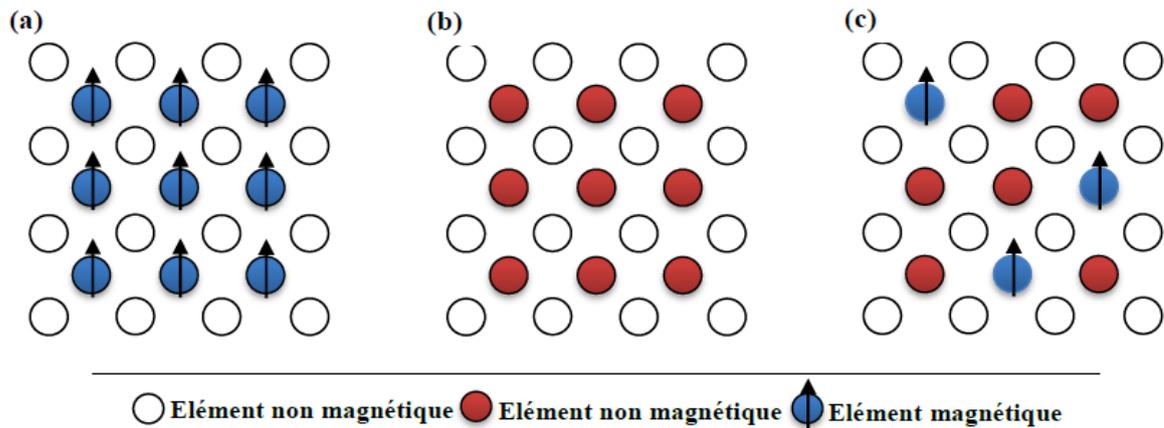


Figure I.8. (a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques (c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.

I.5.2.1. Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique

Cette classe est constituée de matériaux semi-conducteurs dans lesquels une grande quantité d'éléments magnétiques (métaux de transitions ou terres rares) est introduite de sorte que les atomes magnétiques s'ordonnent sur un réseau périodique formant avec les atomes de la matrice un réseau cristallin défini (**figure I.9.a**) et donc une phase parfaitement définie.

Ces matériaux sont parfois appelés CMS (Concentrated Magnetic Semiconductors). Les principaux représentants de cette famille sont des chalcogénures (CdCr_2Se_4 [36-37], FeCr_2S_4 [38], EuO [39] et certains manganites. Cependant, la structure cristalline de ces matériaux est très différente des semi-conducteurs « traditionnels », ce qui rend leur intérêt d'intégration dans les filières existantes de la microélectronique (Si, GaAs) limité.

I.5.2.2. Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations (DMS)

En fonction de la matrice semi-conductrice hôte nous distinguerons plusieurs types de DMS (**Figure I.7.c**). Le type III-V où l'on trouve entre autre le GaMnAs et le InMnAs, le type IV à base de Si ou de Ge dopés au Cr, Mn, Ni ou Fe, le type IV-VI comme le $\text{Pb}_{1-x}\text{y Sn}_x \text{Mn}_y \text{Te}$ et les II-VI, par exemple ZnTMO et CdTMTe (TM = ion de la série des métaux de transition). De nombreux autres oxydes semi-conducteurs sont également beaucoup étudiés tel que le TiO_2 , SnO_2 et HfO_2 .

➤ **Les DMS à base des semi-conducteurs IV-VI**

Ces matériaux ont une très grande densité de porteurs, suffisante pour que les interactions ferromagnétiques qu'ils véhiculent soient plus fortes que l'antiferromagnétisme. La possibilité de contrôler l'apparition d'une phase ferromagnétique par la densité de porteurs est connue dans $Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$ depuis 1986 [40]. Toutefois ces matériaux ne sont pas compatibles avec ceux constituant l'électronique moderne, car leur structure cristallographique est différente.

Tableau I.3. Les DMS à base des semi-conducteurs IV-VI

Material	Eg (eV)	Doping	μ_B	T _C (K)	Ref
SnO ₂	3.5	5% Fe	1.8	610	[41]
SnO ₂	3.5	5% Co	7.5	650	[42]
In _{1.8} Sn _{0.2} O ₃	3.8	5% Mn	0.8	> 300	[43]

➤ **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 couche mince fût l'arséniure d'indium dopé au Mn. Le groupe de H. Ohno a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène dans le In_{1-x}Mn_xAs ferromagnétique [44], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [45]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semi-conducteurs III-V dopés Mn et notamment le composé Ga_{1-x}Mn_xAs qui est l'objet, depuis 1996 [46], de nombreuses publications expérimentales et théoriques.

Dans les DMS III-V composés de manganèse, les ions magnétiques divalents Mn²⁺ 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.

Tableau I.4. Les DMS à base des semi-conducteurs III-V

Matériaux	E _g (eV)	Dopage	μ _B	T _C (K)	Ref
GaN	3.5	0.9% Mn	0.9	940	[47]
GaN	3.5	0.9% Cr	-	> 400	[48]
AlN	4.3	7% Cr	1.2	> 600	[49]
AlN	4.3	5% V	4.2	> 400	[50]

➤ **Les DMS à base des semi-conducteurs II-VI**

Les DMS II-VI, essentiellement tellurure et sélénure, dopés au manganèse, au fer ou au cobalt ont été intensivement étudiés au cours des années 70-80 [51]. Les propriétés magnétiques de ces DMS II-VI sont dominées par les interactions de super échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Les progrès des techniques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semi-conducteurs ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants [52,53].

Actuellement les études se concentrent prioritairement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétérostructures (par exemple puits quantiques, diodes p-i-n) et sur les semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante ($Zn_{1-x}Co_xO$, $Zn_{1-x}Cr_xTe$) [54,55]. Dans les DMS II-VI ($CdTe$, $ZnSe$, ...), les ions magnétiques sont isoélectriques. Donc, ils ne changent pas les propriétés électriques du semi-conducteur. Par conséquent, les propriétés magnétiques et le dopage sont alors découplés.

Tableau I.5. Les DMS à base des semi-conducteurs II-VI

Matériaux	E _g (ev)	Dopage	μ _B	T _C	Ref
ZnO	3.3	15% V	0.5	>350	[56]
ZnO	3.3	5% Fe, 1% Cu	0.75	550	[57]
ZnO	3.3	10% Co	2.0	280-330	[58]
ZnO	3.3	0.9% Ni	0.06	>300	[59]

➤ **Les DMS à base des semi-conducteurs IV**

Les semi-conducteurs IV (Si,Ge) ont été les derniers à investir le champ d'étude des semi-conducteurs magnétiques dilués. La compatibilité avec la technologie à base silicium on en fait des candidats privilégiés pour leur abondance et coûts d'exploitation bas. Leur sous-représentations dans le monde des DMS tient probablement aux difficultés à y étudier la polarisation en spin des porteurs par des moyens optiques à cause des gaps indirects du silicium et du germanium. De plus, l'utilisation des semi-conducteurs IV a généralement pour conséquence la formation de composés métalliques (siliciures, germaniures).

CHAPITRE II : METHODE DE CALCULS

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons), telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ... etc. C'est une méthode dite de premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience.

Les méthodes *ab initio* qui reposent sur la DFT permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante. Elles autorisent de ce fait la comparaison avec les résultats expérimentaux.

II.1. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité " DFT "

Contrairement à la méthode de Hartree-Fock [60] où l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde Ψ , la DFT exprime l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ . Cette méthode permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger (II.1). Ici, les N électrons ($3N$ coordonnées spatiales) sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépend que de 3 variables spatiales. Le principe de la DFT consiste à reformuler un problème quantique à N corps, en un problème mono corps (fonction du spin) avec la densité électronique comme variable.

II .1.1. Equation de Schrödinger à un électron

Un système en mécanique quantique contient plusieurs particules 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 :

$$H\psi = E\psi \tag{II.1}$$

Où : E est l'énergie totale du système (sa valeur propre)

ψ Sa fonction d'onde propre et H l'Hamiltonien.

L'opérateur Hamiltonien non relativiste total, peut s'exprimer plus précisément selon l'expression :

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

Dans laquelle les termes $\hat{T}_n, \hat{T}_e, \hat{V}_{n-e}, \hat{V}_{e-e}, \hat{V}_{n-n}$ correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} : \text{Energie cinétique des N noyaux de masse } M_n.$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} : \text{Energie cinétique des M noyaux de masse } m_e.$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{Interaction coulombienne répulsive noyau-électron.}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{Interaction coulombienne répulsive électron-électron.}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.}$$

Soit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.3})$$

II.1.2 .Approximation de Born-Oppenheimer

D'après Born et Oppenheimer [61], tien compte de ce que le caractère du mouvement les particules légères (électrons) et lourdes (noyaux des atomes) est fort différent, on commence par négliger 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 et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.2) devient :

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

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.5})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer, appelée aussi approximation adiabatique [61] car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \phi(\vec{R}) \psi_R(\vec{r}) \quad (\text{II.6})$$

Ou : $\phi(\vec{R})$ est la fonction d'onde nucléaire.

ψ_R est la fonction d'onde électronique.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II.4) dont les premières sont celles de Hartree [62] et Hartree-Fock [63] 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. Approximation de Hartree

Cette approximation est due à Douglas Hartree en 1928 [64,65], qui consiste à supposer que chaque électron du système poly-électronique peut être décrit par sa propre fonction d'onde. Il en ressort que chaque électron est soumis à un potentiel global, issu du potentiel de confinement, d'une part et des autres électrons, d'autre part. La fonction d'onde globale $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ est ainsi décomposée en un produit de fonctions d'onde élémentaires décrivant l'état d'un électron particulier [66]:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II.7})$$

Dans cette approximation, les électrons sont considérés comme étant indépendants, chacun d'eux se meut dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux.

L'équation de Schrödinger relative à une particule, appelée équation de Hartree [67], s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (\text{II.8})$$

Ou :

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \quad (\text{II.9})$$

$V_{ext}(\vec{r})$ Représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système, $V_i(\vec{r})$ est le potentiel de Hartree pour le $i^{\text{ème}}$ électrons – électrons avec tous les autres électrons [68], ce potentiel est calculé en supposant qu'il existe une densité des électrons $\tilde{\rho}_j$ associée à chaque électron. cette densité n'est autre que la probabilité de présence de l'électron.

$$V_i(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{\tilde{\rho}_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II.10})$$

La densité d'électrons $\tilde{\rho}_i(\vec{r})$ dans l'équation (II.10) est donnée par

$$\tilde{\rho}_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^{N_e} |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.11})$$

Somme étendue aux N_e états mono-électroniques occupés.

En substituant les équations (II.9), (II.10) et (II.11) dans (II.8), s'obtient l'équation de Hartree pour un système mono- électrique :

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \int d^3\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.12})$$

Le potentiel de Hartree $V_i(\vec{r})$, donné par la relation (II.10), qui en détermine les fonctions

d'onde mono électroniques $\psi_i(\vec{r})$ est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'onde selon l'équation de (II.11) .c'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ auto cohérent [66].

Pour trouver une solution auto cohérente avec la formulation de Hartree, et si le nombre d'états mono électroniques occupés N_e mis en jeu est très grand, la densité mono électronique $\tilde{\rho}_i(\vec{r})$ est supposée égale à la densité électronique totale $\tilde{\rho}(\vec{r})$.

$$\tilde{\rho}_i(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^{N_e} |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.13})$$

II.1. 4. Approximation de Hartree-Fock

En 1930 Fock [69] a montré que les solutions de l'Hamiltonien de l'expression (II.9) sont contradictoires avec le principe d'exclusion de PAULI, car les fonctions correspondantes ne sont pas antisymétriques par l'échange de deux électrons quelconques .l'anti-symétrisations de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (\text{II.14})$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantique de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément l'état i .

Hartree et Fock [63] ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant, appelée « déterminant de Slate » [70].

$$\psi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_{N_e}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II.15})$$

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

La fonction ψ donnée par l'équation (II.15) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule [71] :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq 0}}^{N_e} \int d^3\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \psi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq 0}}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d^3\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.16})$$

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons. les interactions électrons – électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree –Fock (AHF) , qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon Wigner [72].

II.1.5. théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock [62,63]. En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique avec les travaux de Thomas [73] et Fermi [74] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [75]. Bien que son histoire remonte au début des années trente du 20ème siècle, DFT a été officiellement créé en 1964 par deux théorèmes dus à Hohenberg et Kohn [75].

II.1.6. 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 [75].

Théorème 1 :

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

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.17})$$

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 Hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur Hamiltonien peut être déterminé et à travers cet Hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

Théorème 2 :

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

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.18})$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II.19})$$

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

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (\text{II.20})$$

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

II.1.7. Les équations de Kohn et Sham

Les équations de Kohn et Sham [76] publiées en 1965 transforment la DFT en un outil pratique [77]. Ils sont basés sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.21})$$

Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.22})$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction,

V_H Désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),

V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation

V_{ext} Inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non

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

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_H(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho(\vec{r})) + V_{ext}(\rho(\vec{r})) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}), \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{II.23})$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\rho(\vec{r})) = \frac{\partial V_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.24})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière autocohérente, l'ensemble des équations (II.12), appelés équations de Kohn-Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de r . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

II.1.8. La fonctionnelle d'échange-corrélation

II.1.8.1. Approximation de la densité locale(LDA)

Le formalisme de la DFT présenté jusqu'ici traite le problème d'un système d'électrons en interaction exactement. Cependant, la présence du terme d'échange et de corrélation qui est inconnu a besoin d'être approximé afin de résoudre les équations de la DFT. L'approximation la plus utilisée couramment pour la fonctionnelle énergie d'échange et de corrélation est l'approximation de densité locale (LDA en anglais). Cette approximation est valide dans le cas où la densité de charge $\rho(\vec{r})$ varie lentement en fonction de r . L'énergie d'échange et de corrélation est donnée, dans l'approximation LDA [78], par :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.25})$$

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

L'énergie $E_{xc}^{LDA} [\rho(\vec{r})]$ peut être scindée en deux contributions :

$$E_{xc}^{LDA} [\rho(\vec{r})] = E_x^{LDA} [\rho(\vec{r})] + E_c^{LDA} [\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.26})$$

Avec $E_x^{LDA} [\rho(\vec{r})]$ l'énergie d'échange et $E_c^{LDA} [\rho(\vec{r})]$ l'énergie de corrélation.

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

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta \left(\int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA} [\rho(\vec{r})] \right)}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.27})$$

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 corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA} [\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc} [\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.28})$$

II.1.8.2. approximation du gradient généralisé (GGA) :

Pour aller au-delà de la LDA, on peut considérer un terme d'échange et de corrélation prenant en compte le gradient de la densité en r $|\nabla\rho(\vec{r})|$. C'est ce qu'on appelle l'approximation du gradient. Généralisé (Generalized Gradient Approximation ou GGA) [79]. La fonctionnelle d'échange et de corrélation s'exprime alors à partir d'une fonction ε_{xc} qui dépend de la densité en r , et du gradient de la densité en r :

$$E_{xc}^{GGA} [\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc} [\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II.29})$$

A nouveau, comme pour la LDA, il existe différentes paramétrisations de la GGA [62,80]. Il faut cependant noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

II.2. La méthode des ondes planes augmentées Linéarisées FP-LAPW

II.2.1. Présentation de la méthode des ondes planes augmentées LAPW

La méthode LAPW (Linearized Augmented plane Wave), développée par Andersen [81], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [82,83].

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [84] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\ell m} V_{\ell m}(\vec{r}) Y_{\ell m}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II .30})$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « Full-potential LAPW ». Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

II.2.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [82]. Au voisinage d'un 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 (**figure II.1**).

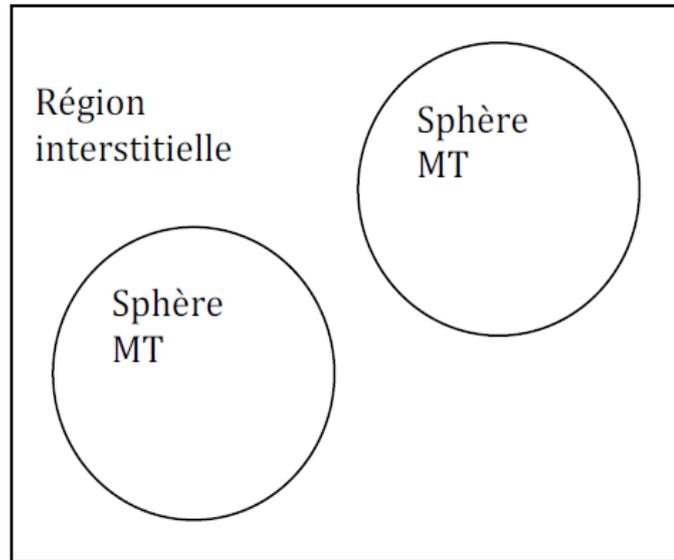


Figure II.1. Potentiel « Muffin-Tin »

Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_\ell(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II .31})$$

Où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et $A_{\ell m}$ les coefficients du développement en harmoniques sphériques $Y_{\ell m}$.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r U_\ell(r) = 0 \quad (\text{II .32})$$

$V(r)$ Représente le potentiel Muffin-Tin et E_ℓ l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II .32) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [80] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} + U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.33})$$

Ou U_1 et U_2 sont des solution radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.33) et en l'intégrant par parties.

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

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

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi i^\ell}{\Omega^{1/2} U_\ell(R_\alpha)} \sum_G C_G j_\ell(|K + g|R_\alpha) Y_{\ell m}^*(K + G) \quad (\text{II.34})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients $A_{\ell m}$ sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G .Les paramètres d'énergie E_ℓ sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères , et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs) .

Les fonction APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères , mais seulement pour l'énergie E_ℓ doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas etre 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 $U_\ell(R_\alpha)$ Que apparaît au dénominateur de (II.34). En effet , suivant la valeur du paramètre E_ℓ , la valeur de $U_\ell(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , entrainant 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 [93] et par Andersen [80]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_\ell(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_\ell(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.2.3.Principe de la méthode FP-LAPW [86]

Dans la méthode FP-LAPW [87,88,89], les fonction de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$ par rapport à l'énergie.

Les fonctions U_ℓ sont définies comme dans la méthode APW (II.32) et la fonction $U_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\ell \left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r \dot{U}_\ell(r) = r U_\ell(r) \quad (\text{II.35})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_\ell(r) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r)] Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.36})$$

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

$$U_\ell(E, r) = U_\ell(E_\ell, r) + (E - E_\ell) \dot{U}_\ell(E, r) + O((E - E_\ell)^2) \quad (\text{II .37})$$

Où $O((E - E_\ell)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

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

Takeda et Kubler [90] 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_{i_i} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour N=2 et E_{i_1} proche de E_{i_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 [91] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans notre travail, nous avons effectué, le semi-conducteur composé GaN et les résultats de dopage Fer (Fe) 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 [92].

Dans la première partie, nous étudions les propriétés structurales et électroniques de composés GaN.

Dans la deuxième partie, nous étudions l'effet du dopage par le Fer sur le composé GaN et nous déterminons les principales caractéristiques (structurales, électroniques) de semiconducteurs magnétiques dilués $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{N}$.

III.1. Méthode de calcul

Les calculs des propriétés structurales et électronique du composé GaN sont faites dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [75], dans notre travail, nous employons le code de WIEN2K basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéaires à potentiel total [93] (FP-LAPW). Dans cette méthode, les équations de Kohn–Shan [76], sont résolues par une approche variationnelle, on utilisant l'idée de l'approximation dite Muffin-Tin [89].

- Dans nos calculs, nous avons traité les états de Ga : $\text{Ar } 3d^{10}4s^24p^1$, N : $\text{He } 2s^22p^3$. Nous avons utilisé approximation de la densité locale standard (LSDA) pour le calcul de l'énergie d'échange-corrélation mis en œuvre dans le code WIEN2k [93].
- 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 $k_{\text{max}} = 8/\text{RMT}$ (où RMT est le rayon moyen des sphères de MT).
- On a pris 500 k-points particuliers dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ).
- Les valeurs des rayons muffin-tin utilisées sont : 1.74 au et 1.62 au pour l'atome de Gallium Ga et l'atome d'azote N respectivement.
- Le Nitrure de gallium GaN a une structure de zinc blende dans lequel l'atome de Ga se trouve à (0, 0, 0) et l'atome N à (0,25, 0,25, 0,25).

Le processus d'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie totale calculée du cristal en convergence à moins de 10^{-4} Ry.

Les structures de GaN, est zinc blende, la détermination de la structure de géométrie 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 (0.25, 0.25, 0.25)

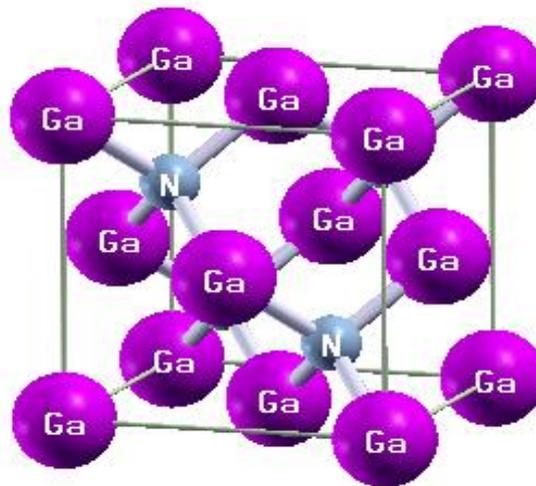


Figure III.1. Structure Zinc blende de GaN

III.2. Propriétés structurales et électronique du GaN

III.2.1. Les propriétés structurales de GaN

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la détermination des propriétés structurales de binaires GaN dans la structure zinc blende, ces propriétés nous permettent d'avoir des informations sur les propriétés des matériaux du point de vue microscopique. La **Figure III.2** représentent la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre du réseau pour GaN à savoir ses paramètres de maille, son module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') , en ajustant l'énergie totale en fonction du volume en fonction de l'équation de Murnaghan d'état [94] :

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

Où E_0 , B et V_0 sont respectivement: l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre.

Dans le **Tableau III.1** nos résultats d'optimisation de la structure de zincblende GaN avec le calcul LSDA sont résumés.

Tableau III.1. Le paramètre du réseau a , module de compressibilité(B), la dérivé module de compressibilité (B') de GaN.

Composé	a(A°)		B(GPa)		B'	
	GaN	4.4691	4.461[95]	205.938	202 [95]	3.9715

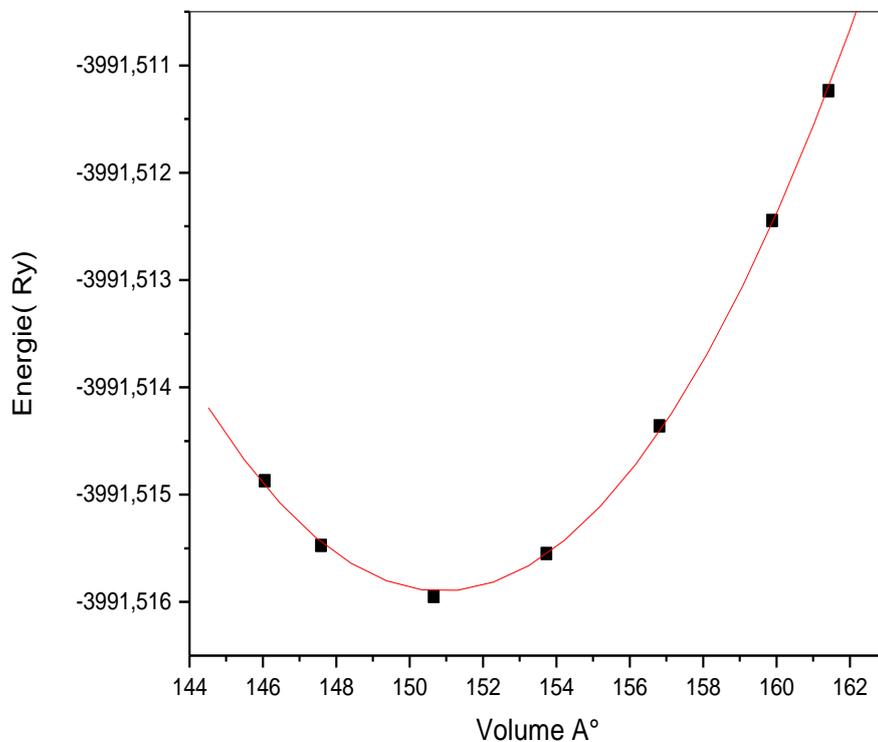


Figure III.2. L'énergie totale en fonction du volume

III.2.2. Les propriétés électroniques de GaN

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 et les densités d'états.

III.2.2.1. Structure de bande

Les structures de bandes électroniques de blende GaN la pression normale le long de principaux points de symétrie dans la zone de Brillouin sont présentées dans la **Figure III.3**. Pour le nitrure de gallium, nous notons que la bande interdite directe actuelle de la structure à Γ avec une valeur de 1.57eV avec l'approximation LSDA, le calcul de R. Ahmed et al [96] avec GGA approximation ont une valeur de 1.747 eV à Γ .

Tableau III.2. Bande interdite d'énergie en (eV) pour GaN

Composé	Methode	Exchange correlation XC	Energie de gap (eV)	Type de bande
GaN				
Ce travail	FP-LAPW	LSDA	$E_g (\Gamma^v - \Gamma^c)$ 1.57	Direct
	FP-LAPW	LDA	$E_g (\Gamma^v - \Gamma^c)$ 1.720 [97]	Direct
	FP-LAPW	GGA	$E_g (\Gamma^v - \Gamma^c)$ 1.747 [96]	Direct

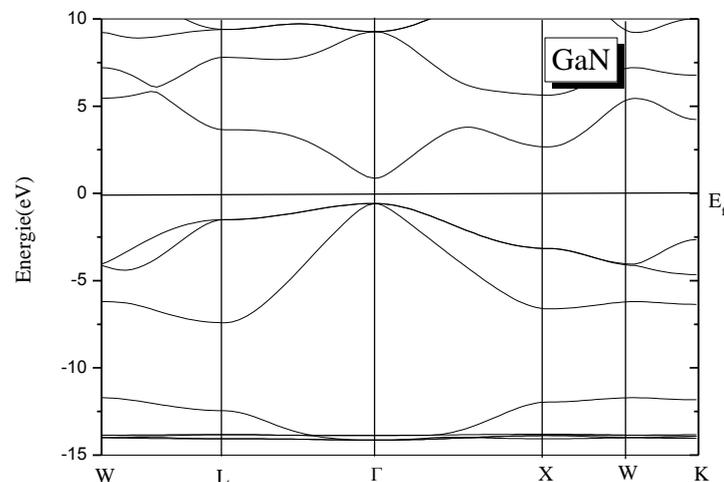


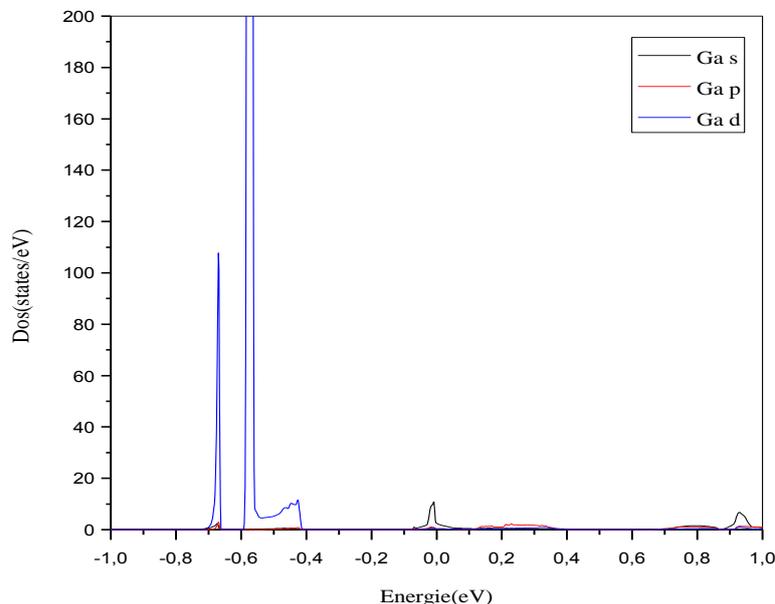
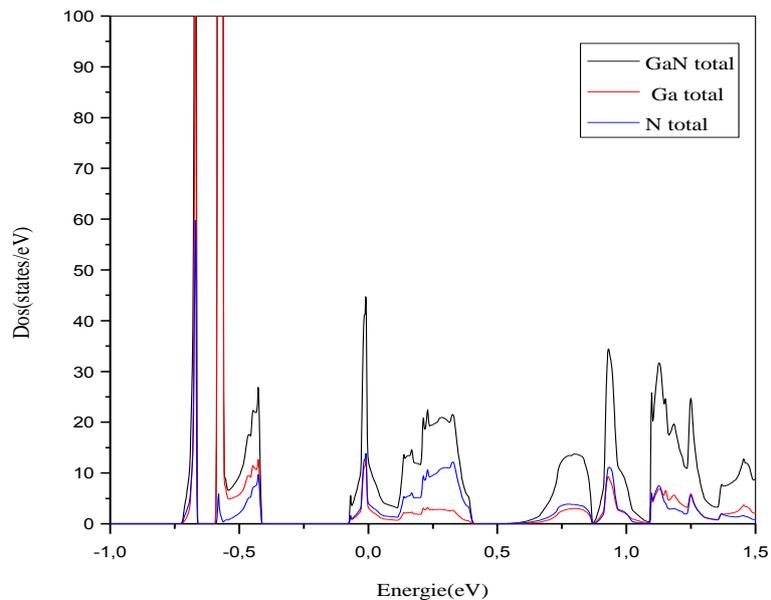
Figure III.3. La structure de bande de GaN

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.2.2.2. Densités d'états

La densité d'états DOS (Density Of States) apparaît dans de nombreux domaines de la physique. C'est un facteur essentiel dans la détermination des propriétés électroniques des solides est la distribution de l'énergie entre bande de conduction et bande de valence électrons Par exemple, l'analyse des fonctions diélectriques, les propriétés de transport ou encore le spectre de photoémission des solides qui exigent la connaissance de DOS. Du point de vue théorique, la densité d'état contribue à l'explication d'un certain nombre de phénomènes de mécanique quantique comme par exemple l'énergie électronique totale du solide et la position du niveau de Fermi.

Afin de vérifier la précision de nos résultats sur la structure de bande, nous présentons les DOS calculées de GaN, dans les structures de zinc blende.



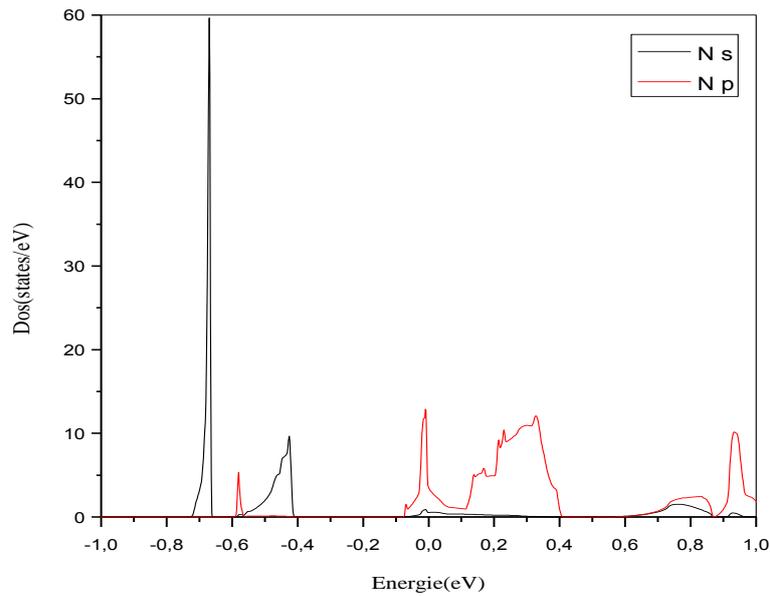


Figure III.4. La Dos totale et partielle de GaN

Dans la **Figure III.4** nous détaillons les TDOS et PDOS pour GaN. La structure de zinc blend du GaN présente trois régions, la partie inférieure de la bande de valence est dominée par l'état N 2s, et la partie supérieure par N 2p et Ga 4p. L'état 4s de Ga contribue aux bas de la bande de valence. La grande largeur de bande interdite directe de la structure ZB de GaN est due à l'interaction orbitale entre 4s de Ga et 2s de N qui constitue l'état de liaison à faible énergie. Les états liants et antiliants se poussent respectivement, par rapport aux N 2s et Ga 4s énergies orbitales par la même quantité d'interaction s-s.

III.3. Propriétés structurales et électronique du GaN dopé par Fe

Dans cette section, nous présentons une étude théorique des propriétés structurales, électroniques, pour zinc blende $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{N}$ en utilisant la méthode onde plane augmentée linéarisée (FP-APW) avec approximation de la densité locale (LSDA). Nous avons analysé la dépendance de la valeur des paramètres structuraux sur la composition x dans la gamme de $x=0.125$, $x=0.25$. En outre, le rôle de la hybridation p-d est analysé par la densité d'état partielle (PDOS) et la densité d'état totale (TDOS).

III.3.1. Méthode de calcul

Les propriétés structurales, électroniques de $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{N}$ peuvent être étudiés en utilisant l'énergie totale et calculs de structure électronique basé sur l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) et la théorie de la fonctionnelle de densité.

La configuration électronique est Ga : $\text{Ar } 3d^{10}4s^24p^1$, N : $\text{He}2s^22p^3$, et la configuration électronique de Fe est : $\text{Ar } 4s^23d^6$. Pour la configuration électronique des ions Fe^{+3} : $\text{Ar } 3d^5$ (avec par exemple 2 électrons à l'état e_g et 3 électrons au t_{2g}).

Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale standard (LSDA) pour le calcul de l'énergie d'échange-corrélation, mis en œuvre dans le code WIEN2k [93].

- Afin d'atteindre les valeurs propres convergence de l'énergie, les fonctions d'onde dans la région interstitielle ont été élargis en ondes planes avec un $\text{cut-off } k_{\text{max}} = 8/\text{RMT}$ (où RMT est le rayon moyen des sphères de MT).
- 64 k-points particuliers sont prises dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ).
- Les valeurs RMT pour GaN sont 1,74 ua et 1,62 ua au pour Ga et N, respectivement.
- Le GaN a une structure de zinc blende dans lequel l'atome de Ga se trouve à (0, 0, 0) et l'atome N à (0,25, 0,25, 0,25).
- Quand Fe est dopé avec une concentration, $x = 0.25$, les calculs sont réalisés avec une supercellule huit-atome, construit en prenant $1 \times 1 \times 1$ cellule unité standard de la structure de symétrie cubique, nous remplaçons un atome Ga à (0, 0, 0) par Fe.

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 Ga à (0,0,0) par Fe.

III.3.2. Les propriétés structurales

Une question importante est de savoir comment les propriétés électroniques structurales des alliages semi-conducteurs changement en fonction de la composition x du ternaire $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{N}$. L'optimisation structurale est effectuée par minimisation de l'énergie totale par rapport au volume de la cellule unitaire en utilisant l'équation de Murnaghan[94]. le paramètre du réseau a , module de compressibilité (B), la dérivé du module de compressibilité (B'), pour différentes concentrations de Fe en GaN sont résumés dans le **Tableau III.3**. Il est bien connu que les paramètres structurales

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

varient en fonction de la composition dans les alliages semi-conducteurs classiques, la variation du paramètre de maille suit la loi de Vegard, cependant, ce n'est pas un cas pour les alliages semi-conducteurs ayant une forte différence d'électronégativité et la taille des atomes.

Tableau III.3. Le paramètre du réseau a , module de compressibilité (B), la dérivée module de compressibilité (B') du $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{N}$

Composé		a (°Å)	B (GPa)	B'
$\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{N}$	0.00	4.4691	205.938	3.9715
	0.125	4.4653	205	4.65
		4.443 [98]	207.52 [98]	4.58 [98]
	0.25	4.4638	199.4842	4.6864
		4.41 [98]	214 [98]	4.54 [98]

III.3.3. Les propriétés électroniques

Pour les systèmes magnétiques, les calculs spin polarisés sont effectués en utilisant le concept de spin-up et de spin-down séparément. Nous étudions la structure électronique des composés et discuter la cause de la demi-métallicité ; l'atome Fe substitue à un site de cations dans GaN contribue trois électrons à l'anion, les électrons d sur le site atome dopé Fe sont responsables de son état magnétique, selon la théorie du champ cristallin, la sous couche d est divisée en deux parties la première avec une énergie élevée t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} et d_{zx}) et la deuxième e_g à une énergie faible (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$) [99], les énergies des états e_g sont inférieures de l'états t_{2g} à cause de l'interaction colombienne, une caractéristique importante d'un DMS est l'existence d'interactions $sp-d$ entre la bande s ; p de semi-conducteurs d'accueil et électrons d de l'ion du dopage TM [100]. Les structures des prototypes de GaN dopé par Fe est indiquée à la **Figure III.5**.

Plusieurs caractères importantes de la structure électronique de GaN dopé avec TM peuvent être vu de la DOS totale par unité supercell et la DOS partielle de l'atome d'impureté TM, ainsi que la structure de bande. A différentes compositions $x=0.125$, $x = 0,25$ sont présentés dans la **Figure III.6** et **Figure III.7** pour $\text{Ga}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{N}$. Et **Figure III.8** et **Figure III.9** pour $\text{Ga}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{N}$.

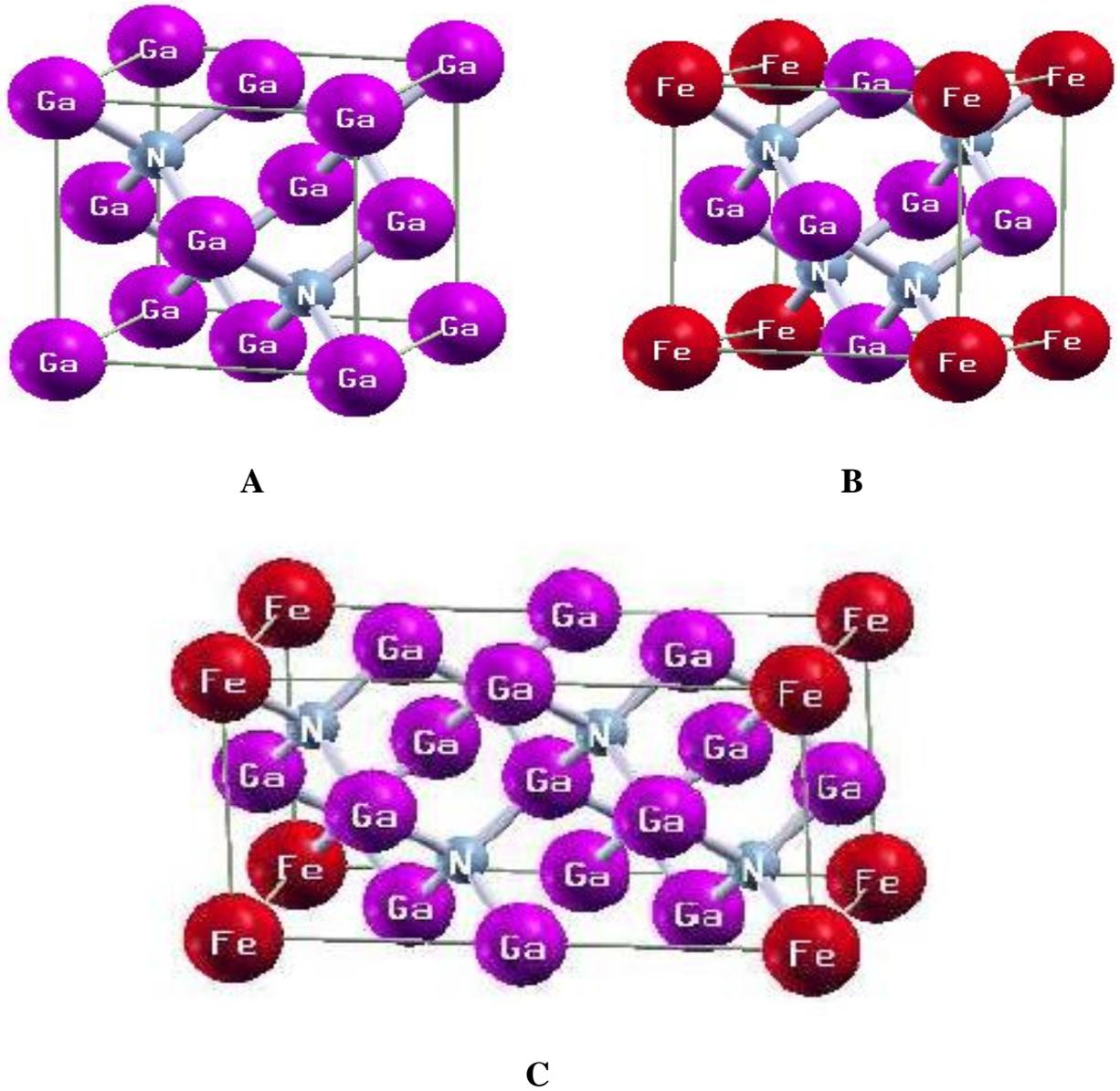


Figure III.5. Structures de GaN dopé Fe: (A) de GaN ($x = 0$), (B) $\text{Ga}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{N}$, (C) $\text{Ga}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{N}$

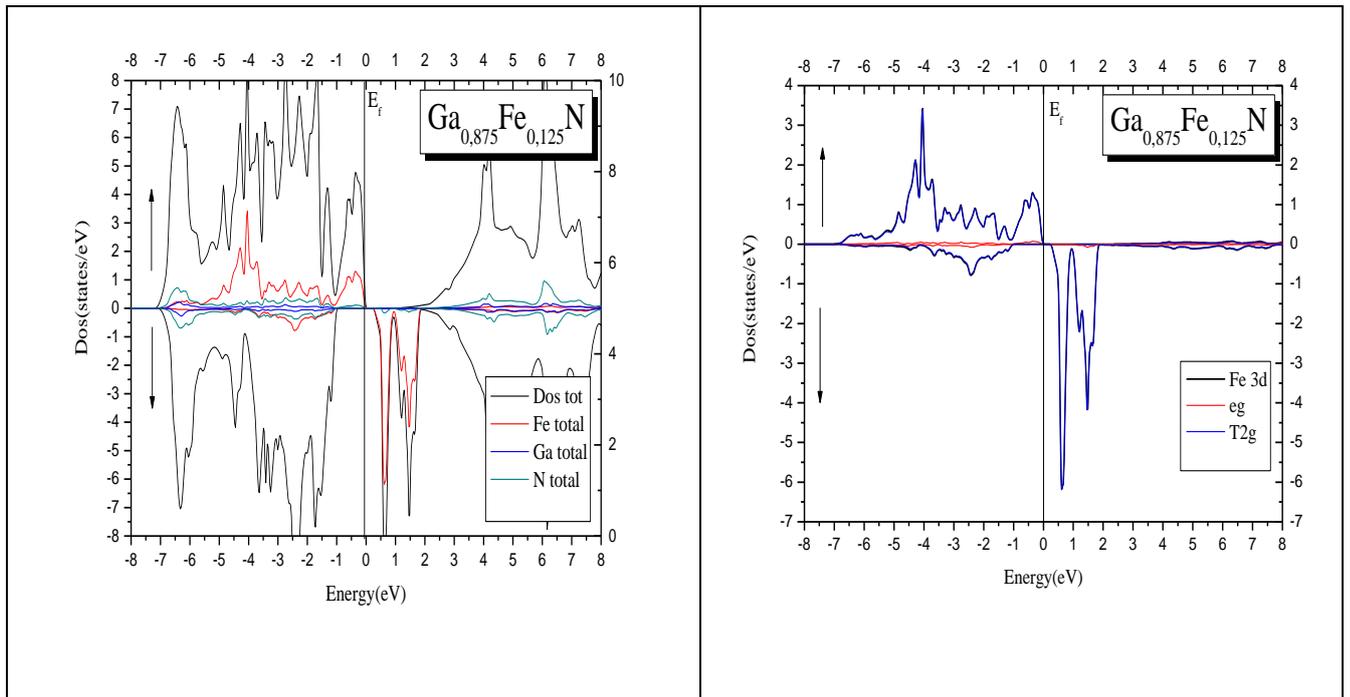


Figure III.6.Totales et partielles DOS pour la majorité et minoritaire spin pour $\text{Ga}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{N}$

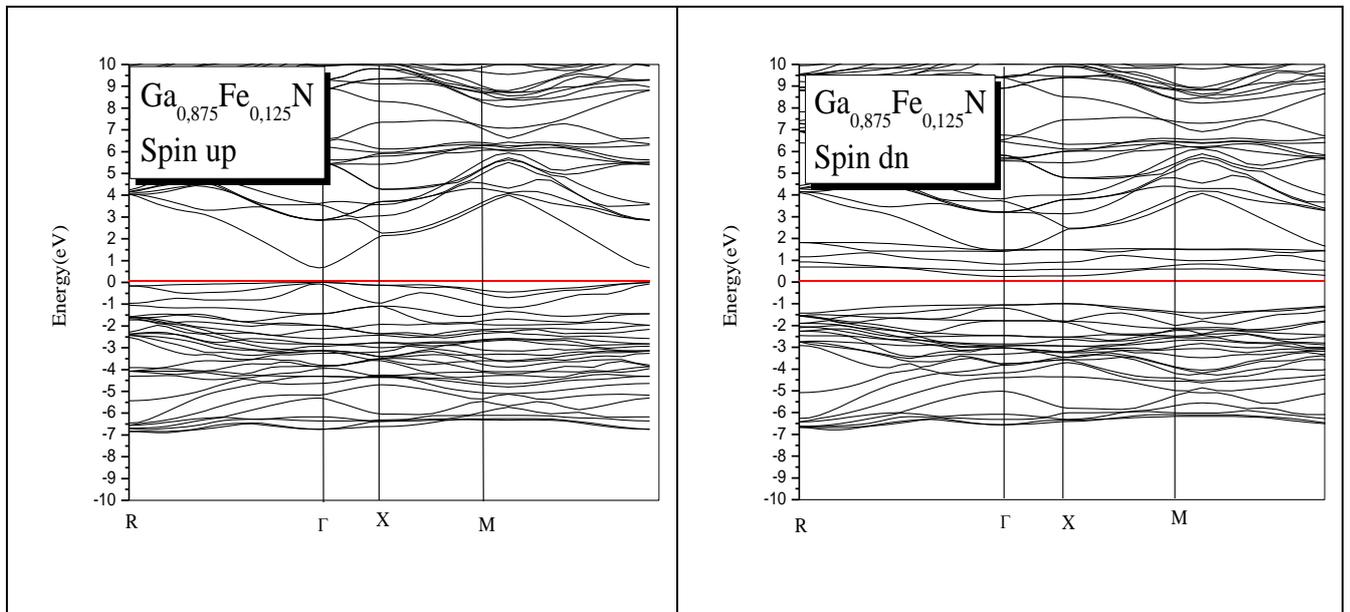


Figure III.7.La structure de bande pour la majorité spin et minorité spin pour le composé $\text{Ga}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{N}$

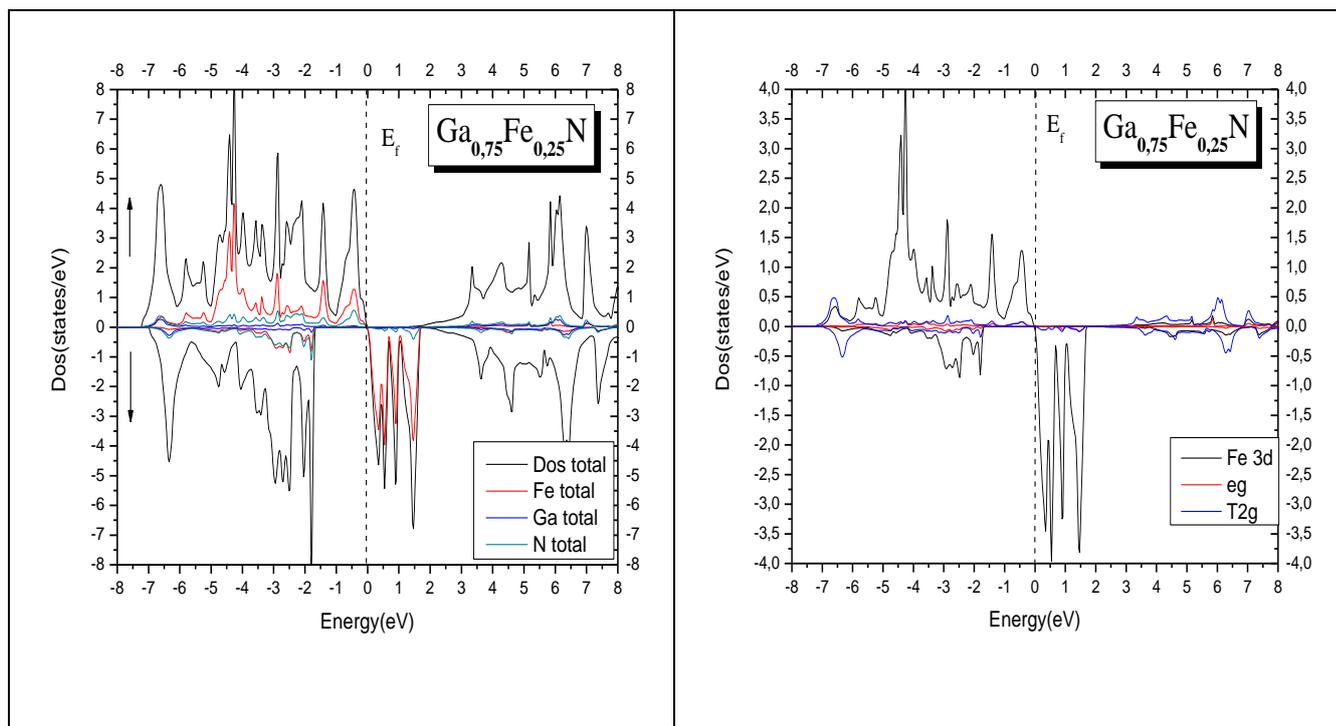


Figure III.8.Totales et partielles DOS pour la majorité et minoritaire spin pour $\text{Ga}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{N}$.

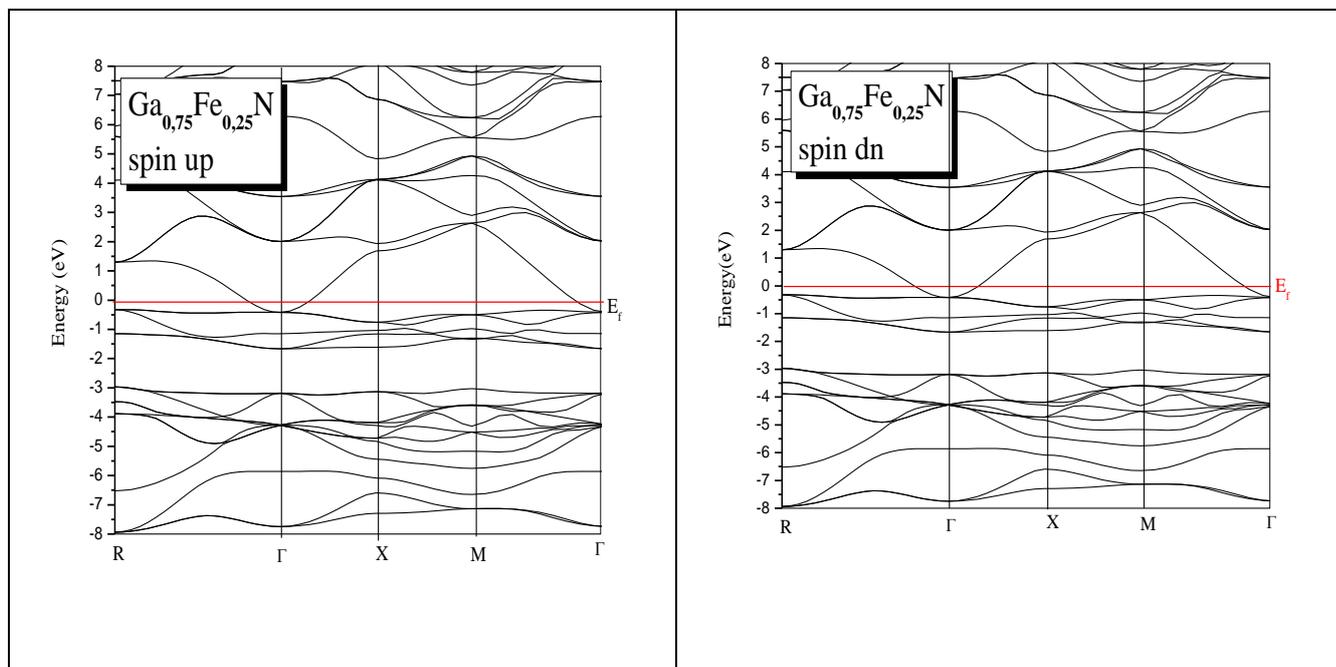


Figure III.9.La structure de bande pour la majorité spin et minorité spin pour les composé



Plusieurs caractères importants de la structure électronique de GaN dopé avec Fe peuvent être vu de la DOS totale par unité supercell et la DOS partielle de l'atome d'impureté Fe, ainsi que la structure de bande.

Pour le GaN dopé au Fe on peut voir la présence du comportement demi-métallique du type I et type II, pour $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{N}$ ($x=0.125$) il y a un comportement demi-métallique de type I en ce sens que la densité d'états au niveau de Fermi est finie pour le spin majoritaire (spin up) et à zéro pour le spin minoritaire (spin dn), la majorité de spin DOS est métallique mais la densité de spin minoritaire des états est semi-conducteur, mais il y a un comportement demi-métallique du type II pour $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{N}$ ($x=0.25$), c-à-d la densité d'états au niveau de Fermi est finie pour le spin majoritaire (spin up) et à proche du zéro pour le spin minoritaire (spin dn). Comme montré par la densité d'états, pour tous les composés $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{N}$ ($x=0.125, 0.25$) la bande de valence est dominée par le Fe d et N orbitale p.

CONCLUSION GENERALE

Dans cet approche qui est également explorées, l'études des propriétés structural, électronique, de nitrure semi-conducteur GaN dopé avec le métaux de transition (Fe) à des concentration de $x=0.125$, $x= 0.25$. le travail a été réalisé avec le calcul DFT ,le composé est étudiés avec la structure zinc blende.

Dans notre travail , nous tenons, à souligner les points essentiels suivants :

Tout d'abord nous avons étudier les propriétés des semi-conducteurs III-Nitruure, ensuite une généralité sur les métaux de transition, ainsi une brève description de la spintronique, et finalement nous avons donné une introduction sur les semi conducteur magnétique dilué (DMS). Dans le chapitre 2 reprend les idées de base derrière la DFT, aussi La méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées FP-LAPW .

Le dernier chapitre est divisé en deux parties. Dans la première partie, nous présentons les investigations numériques, des propriétés électroniques structurales de GaN . Dans la deuxième partie, nous étudions l'effet du dopage par le Fer sur le composé GaN et nous présentons une analyse des propriétés structurales, électroniques de semi conducteurs magnétiques dilués $Ga_{1-x}Fe_xN$ ($x= 0.125$, $x= 0.25$).

Les résultats de notre travail sont très satisfaisants et nous ne pouvons que témoigner de la fiabilité du code Wien2k et la puissance de la méthode FP-LAPW.

➤ Pour les propriétés structural :

On observe une diminution du paramètre de maille « a » en fonction de la concentration du Fer .

➤ Pour les propriétés électroniques :

Pour $Ga_{0.875}Fe_{0.125}N$ présente un caractère semi métallique de type I.

pour $Ga_{0.75}Fe_{0.25}N$ présente un caractère semi métallique de type II.

Chaque composé qui contient un caractère semi métallique sera utilisé dans les application de spintronique .

Les résultats obtenus nous encouragent à étudier le nitrure de galium (GaN) dopé avec d'autres éléments et avec des concentrations plus petites.

Bibliographie

- [1] H.Morkoc, Strite . In The Encyclopedia of Advanced Materials. : Pergamon Press,79-86 (1994).
- [2] Kanoun Mohammed Benali,First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN :Mn. Abou-Bakr Belkaid University, (2004).
- [3] Gordon E. Moore, Electronics, Volume 38, Number 8 (April 19, 1965).
- [4] Dietl, T.Semiconductor Spintronics. Lect. Notes Phys.712,1-46, (2007).
- [5] S. A. Wolf, et al., Science 294, 1488 (2001).
- [6] G. A. Prinz, Science, 282 (5394), 1660-1663 (1998).
- [7] 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).
- [8] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, W. Zinn. 4828,Phys.Rev.B39, (1989).
- [9] J. D. Boeck, W. Van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessein, and G. Borghs, Semicond. Sci. Technol, "Technology and materials issues in semiconductorbased magnetoelectronics".17, p. 342, (2002).
- [10] W.J. Gallagher and S. P. P. Parkin, "Development of the magnetic tunnel junction MRAM at IBM: From first junctions to a 16-Mb MRAM demonstrator chip", IBM J. Res. & Dev. 50 (2006), 1-5.
- [11] S. Das Sarma, American Scientist, "Spintronics".89, p. 516, (2001).
- [12] H. Ohno, Science 281, 951 (1998).
- [13] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, Rev. Mod. Phys. 76, 323 (2004).
- [14] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, G. Ohno, and D. D. Awschalom, Nature, 402 790 (1999).
- [15] Shiwu Gao, Computer Physics Communications 153, 190 (2003).
- [16] Henry Mathieu, « Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques », Masson, (1987).
- [17] Gerald Bastard, Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures, les éditions de physique, paris, (1988).
- [18] Y.Yu. Peter, Manuel Cardona. "Fundamentals of semiconductors Physics and materials properties". Springer (2001).
- [19] C. Kittel .Introduction à la physique de l'état solide, Dunode (1972)
- [20] J. S. Blakemore, J. Appl. Phys. 53, 520 (1982).
- [21] J. S. Blakemore, J. Appl. Phys. 53, R123 (1982).

Bibliographie

- [22] A. Blacha, H. Presting, and M. Cardona, *Phys. Status Solidi (b)* 126, 11 (1984).
- [23] W. A Harris, *Electronic Structure and Properties of Solids*, pp 174-179 Dover, NY,(1980).
- [24] S. Barbet, thèse de doctorat : « Etude par microscopie à champ proche de matériaux III-V pour émetteurs électronique planaire », Université de Lille , (2008) .
- [25] M. Petit, these doctorat :Etude par spectroscopie électronique de la nitruration de phosphore d'indium » (2004) .
- [26] W. Fan, M. Li, T. Chong, and J. Xia, “Electronic properties of zinc-blende GaN, AlN, and their alloys GaAlN,” *Journal of Applied Physics*, vol. 79, p. 188, (1996).
- [27] Y. Yeo, T. Chong, and M. Li, “Electronic band structures and effective-mass parameters of wurtzite GaN and InN,” *Journal of Applied Physics*, vol. 83, p. 1429, (1998).
- [28] SK Pugh, DJ Dugdale, S. Brand, and RA Abram. Electronic structure calculations on nitride semiconductors. *Semiconductor Science and Technology*, 14 :23–31, (1999).
- [29] Métaux de transition .Gerloch M, Constable EC. *Transition metal chemistry*. Editions VCH, Weinheim, New York, Tokyo, 211 p .(2000).
- [30] Chimie organométallique (1ère partie) Poly pp 219-233 et 240-243.
- [31] Lide David R. *Handbook of Chemistry and Physics*.CRC Press,(2003).
- [32] Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Vandau, F. N., Petroff, F., Etienne, P., Creuzer, G., Friederich, A., and Chazelas, J. Giant magnetoresistance of (001)fe/(001)cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.* 61, 21 (Nov 1988).
- [33] Binasch, G., Grunber, P., Saurenbach, F., And Zinn, W. Enhanced Magneto-resistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B* 4828–4830.39, 7 (Mar 1989).
- [34] Wikimedia commons, <http://commons.wikimedia.org/>.
- [35] Datta, S., And Das, B. Electronic analog of the electro-optic modulator. *Applied Physics Letters* 56, 7 ,665–667.(1990).
- [36] Y.D. Park, A.T. Hanbicki, J.E. Mattson, B.T. Jonker, “Epitaxial growth of an n-type ferromagnetic semiconductor CdCr₂Se₄ on GaAs (001) and GaP (001)”, *Appl. Phys. Lett.* 1471-1473.81(2002),
- [37] R. Goswami, G. Kioseoglou, A.T. Hanbicki, B.T. Jonker, G. Spanos, “Interfacial phase formation during growth of ferromagnetic CdCr₂Se₄ on AlGaAs and ZnSe/AlGaAs”, *Acta Materialia* 55 ,4625-4634.(2007).

- [38] V. Zestrea, V.Y. Kodash, V. Felea, P. Petrenco, D.V. Quach, Joanna R. Groza, Vladimir Tsurkan, “Structural and magnetic properties of FeCr_2S_4 spinel prepared by field-activated sintering and conventional solid-state synthesis”, *J Mater Sci* 660-664,43 (2008),
- [39] P.G. Steeneken, L.H. Tjeng, I. Elfimov, G.A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, N.B. Brookes, D.J.Huang, “Exchange Splitting and Charge Carrier Spin Polarization in EuO ” *Phys. Rev. Lett*, 047201-047204.88 (2002)
- [40] T.Story, R.R.Galazk, R.B.Frankel, and et al. *Phys.Rev.Lett*, 56:777, (1986).
- [41] J. M. D. Coey, A. P. Douvalis, C. B. Fitzgerald, and M. Venkatesan, *Appl. Phys.*
- [42] S. B. Ogale et al, *Phys. Rev. Lett.* 91, p. 077205 (2003).
- [43] J. Philip, N. Theodoropoulou, G. Berera, J. S. Moodera, and B. Satpati, *Appl.*
- [44] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmüller, L. L. Chang, and L. Esaki, *Phys. "Diluted magnetic III-V semiconductors "*, *Rev. Lett.*, 63, p. 1849, (1989).
- [45]] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, and L. L. Chang, *Phys. "Magneto transport Properties of p-type (In, Mn) As Diluted Magnetic III-V semiconductors". Lett.* 68, p. 2664(1992).
- [46] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, *Appl. Phys. "(Ga,Mn)As : A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs."* *Lett.*, 69, p. 363, (1996).
- [47] S. Sonoda, S. Shimizu, T. Sasaki, T. Yamamoto, and H. Hori, *J. Cryst. Growth* 237, p.13581362 (2002).
- [48] M. Hashimoto, Y. K. Zhou, M. Kanamura, H. Asahi, *Solid State Commun.* 122,p. 3739 (2002).
- [49] S. Y. Wu et al, *Appl. Phys. Lett.* 82, p. 30473049 (2003).
- [50] N. Y. H. Hong, J. Sakai, and A. Hassini, *Appl. Phys. Lett.* 84, p. 2602-2604(2004).
- [51] J. Kossuth, W. Dobrowolski, “Diluted Magnetic Semiconductors”, *Handbook of Magnetic Materials* 7 ,231-305, (1993).
- [52] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y.M. D’aubigne, S. Tatarenko, “Observation of ferromagnetic transition induced by two dimensionnal hole gas in modulation doped CdMnTe quantum wells”, *Phys. Rev. Lett.* 79 , 511-514, (1997).
- [53] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgoignon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, T. Dietl, B. Barbara, D. Dufeu, “Carrier-induced ferromagnetism in $\text{p-Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{Te}$ ”, *Phys. 085201-085213. Rev. B*, 63 (2001),

Bibliographie

- [54] D. Soundararajan, D.Mangalaraj, D.Nataraj, L.Dorosinskii, J.Santoyo-Salazar, M.J.Riley, “Magnetic and magneto-optical studies on $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ($x = 0.05$) films grown on glass substrate”, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 4108-4114.
- [55] Yu-hong Huang, Wan-qi Jie, Gang-qiang Zha “First principle study on the electronic and magnetic properties in $Zn_{0.75}Cr_{0.25}M$ ($M=S, Se, Te$) semiconductors”, *J. Alloys. Compd.* 539, 271-275.(2012),
- [56] H. Saeki, H. Tabata, and T. Kawai, *Solid State Commun.* 120, p.439443 (2001).
- [57] S. J. Han et al, *Appl.Phys. Lett.* 83, p. 920922 (2003).
- [58] K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* 79, p. 988990 (2001).
- [59] P. V. Radovanovic, and D. R. Gamelin, *Phys. Rev. Lett.* 91, p. 157202 (2003).
- [60] D.R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts I,II,III”, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24 ,89, 111, 426.(1928).
- [61] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [62] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [63] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [64] Hans A. Bethe. *Intermediate Quantum Mechanics* . W .A.Benjamin , (1964).
- [65] John C. Slater.*Quantum Theory of Atomic Structure Volume 1.*Mc Graw Hill , (1960).
- [66] M. Lannoo , *J. Phys* , 44 1355 .
- [67] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 328 (1928).
- [68] J . L .Basdevant , *Mécanique Quantique* , edition ellipse , Paris (1986).
- [69] V.A.Fock , *Z. Phys.*,15,126 (1930).
- [70] J.C Slater , *Phys . Rev* ,34 , 1293(1929) ,38 (1931).
- [71] J.C.Slater, *phys .Rev.* 51 , 846 (1937).
- [72] E .P.Winger, *Trans.Faraday Soc* ,34,678 (1938).
- [73] L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 26, 376 (1930).
- [74] E. Fermi, *Z. Phys.*, 48, 73 (1928)
- [75] P. Hohenberg , W. Kohn. *Phys. Rev.* 136, B864, (1964).
- [76] W. Kohn, L.J. Sham “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects” , *Phys*, A1133-A1138. *Rev.* 140 (1965).
- [77] Sham, W. Kohn L. 1133, *Phys. Rev* 140(4A), (1965).
- [78] G. Kioseoglou, A. Hanbicki, C. Li, S. Erwin, R. Goswami, and B. Jonker, *condmat/0302231* (submitted to *Appl. Phys*"Epitaxial Growth of the Diluted Magnetic Semiconductors $CryGe_{1-y}$ and $CryMnxGe_{1-x-y}$ ". *Lett* (2003).

Bibliographie

- [79] M. Lannoo , J. Phys , 44 1355 .
- [80] A.D . Bercke , J.Chem .Phys .98, 5648,(1993)
- [81] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [82] J. L. Basdevant, Mécanique Quantique, edition ellipse, Paris (1986).
- [38] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [84] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman, Phys. Rev B 24, 864 (1981)
- [85] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [86] D. J. Singh. Plane waves, pseudo potentials and the LAPW method, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1994).
- [87] M. Weinert, E. Wimmer, A. J. Freeman, phys. Rev. B 26, 4571 (1982).
- [88] H. J. F. Jansen, A. J. Freeman, Phys. Rev. B 30, 561 (1984).
- [89] A. Canning, W. Mannstadt, A. J. Freeman, Computer Physics Communications 130, 233-243 (2000).
- [90] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F5, 661 (1979).
- [91] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [92] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, an Augmented Plane Wave Plus Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria (2001).
- [93] 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).
- [94] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 ,244(1994) .
- [95] Kanoun Mohammed Benali, First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN :Mn. Abou-Bakr Belkaid University, (2004).
- [96] Rashid Ahmed, H. Akbarzadeh.Physica B 370 52-60, (2005).
- [97] S.H. Wei, X. Nie, I.G. Batyrev, S.B. Zhang,165209,Phys.Rev.B 67, (2003).
- [98] B. Doumi, A. Tadjer , F. Dahmane , D. Mesri ,H. Aourag,J Supercond Nov Magn26,515-525,(2013).
- [99] X.Y. Cui, B. Delley, A.J. Freeman, C. Stamp,016402,Phys.Rev. Lett.97, (2006).
- [100] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye,. 363,Appl Phys. Lett.69, (1996).