

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBES

# THESE DE DOCTORAT

Présentée par **MILOUD BOUTALEB**

Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : **PHYSIQUE DES MATERIAUX**

*Intitulé*

*Investigations des Propriétés Structurales, Electroniques et  
Magnétiques de BP, GaP, AlP et InP dopés par V, Cr, Mn et  
Fe.*

*Soutenue le .....*

*Devant le jury composé de :*

<b>Président :</b>	M <sup>r</sup> . YAKOUBI Abdelkader	Pr.	UDL de Sidi Bel-Abbès
<b>Encadreur :</b>	M <sup>r</sup> . TADJER Abdelkader	Pr.	UDL de Sidi Bel-Abbès
<b>Examineurs :</b>	M <sup>r</sup> . KHENATA Rabeh	Pr.	Université de Mascara
	M <sup>r</sup> . ZANOUN Yahia	Pr.	Université d'Oran
	M <sup>r</sup> . KHACHAI Houari	Pr.	UDL de Sidi Bel-Abbès
	M <sup>r</sup> . DOUMI Bendouma	MCA.	Université de Saida



## *DEDICACE*

Je dédie ce travail :

*A mes adorables enfants : Khedidja Abir, Ali et Rudaina Sérine*

*A la mémoire de mon père*

*A ma chère mère*

*A mes frères, mes sœurs et ma femme.*

*A tous qui m'ont soutenu*

## REMERCIEMENTS

*Mes vifs remerciements vont à mon directeur de thèse Monsieur Abdelkader TADJER professeur à l'université Djellali LIABES de Sidi Bel Abbes pour la confiance qu'il m'a témoigné, pour leur disponibilité et le suivi constant de ce travail. Je lui exprime toute ma gratitude et mon estime.*

*J'exprime également mes remerciements à Monsieur Abdelkader YAKOUBI, Professeur de l'université Djellali LIABES de Sidi Bel Abbes, qui m'a fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et de présider le jury d'examen.*

*Je tiens également à présenter ma profonde gratitude à Monsieur Houari KHACHAI Professeur de l'université Djellali LIABES de Sidi Bel Abbes, qui a accepté d'examiner ce travail.*

*Que Messieurs, Yahia ZANOON, Professeur de l'université d'Oran et Rabeih KHENATA, Professeur de l'université de Mascara, trouvent ici toute ma reconnaissance de m'avoir honoré en acceptant d'examiner ce modeste travail.*

*Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à Monsieur Bendouma DOUMI, maîtres de conférences à l'université Dr. Taher MOULAY de SAIDA pour son aide efficace, son encouragement, son soutien moral et les conseils amicaux. Je le souhaite une bonne réussite, et à tous mes amis de l'Université Dr. Taher MOULAY de SAIDA.*

*Que Monsieur le professeur Adlane SAYAD de l'université d'Artois trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude pour avoir bien m'accueilli dans son laboratoire.*

*Les mots ne suffiront pas pour remercier mes frères et mes sœurs, sans eux je ne serais jamais arrivé jusque là. Sans oublier ma femme, ma source de bonheur et d'énergie, pour son sacrifice, sa patience et son soutien affectif continu durant la période de la thèse.*

# Table des matières

Introduction générale ..... 1

## **Chapitre I : Descriptions des semi-conducteurs III-P**

I-1 Introduction .....4

I-2 Semi-conducteurs III-V .....4

I-3 La structure cristalline des semi-conducteurs III-V .....5

I-3.1 La structure sphalérite zinc blende .....6

I-3.2 La structure wurtzite .....7

I-4 Les propriétés électroniques des semi-conducteurs III-V .....8

I-5 Le réseau réciproque et la zone de Brillouin .....9

I-6 Structure de bande d'énergie électronique .....11

1-7 Les alliages semi-conducteurs .....13

1-8 Références .....15

## **Chapitre II : La spintronique et les matériaux DMS**

II-1 Introduction .....17

II-2 L'électronique de spin (spintronique) .....17

II-3 Les quatre principes de base de la spintronique .....18

II-3.1 Le premier principe : Asymétrie de spin des porteurs du courant .....18

II-3.2 Le deuxième principe : l'approximation de Mott .....19

II-3.3 Le troisième principe : diffusion dépendant du spin .....19

II-3.4 Le quatrième principe : Accumulation de spin .....19

II-4 La magnétorésistance géante des spins .....20

II-4.1 La magnétorésistance (MR) .....20

II-4.2 La magnétorésistance géante (GMR) .....21

II-5 Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) .....25

II-6 Les avantages des DMS III-V à base de phosphore .....	26
II-7 Interactions magnétiques dans les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) .....	27
II-7.1 L'interaction d'échange sp-d .....	27
II-7.2 Double échange .....	28
II-7.3 Super échange .....	29
II-7.4 Le couplage RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida) .....	29
II-8 Définition d'un matériau demi-métallique .....	30
II-9 Référence .....	32

<b>Chapitre III :                    Méthodes de calcul</b>
---

III-1 Les approximations de base .....	34
III-1.1 Hamiltonien exact du cristal .....	34
III-1.2 Approximation de Born-Oppenheimer .....	35
III-1.3 Approximation de Hartree .....	36
III-1.4 Approximation de Hartree-Fock .....	38
III-2 Présentations de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	39
III-2.1 Introduction .....	39
III-2.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	40
Théorème1 .....	40
Théorème2 .....	41
III-2.3 L'idée de Kohn et Sham .....	42
III-2.4 Equations de Kohn et Sham .....	43
III-2.5 Approximation de la densité locale (LDA) .....	45
III-2.6 Approximation du gradient généralisé (GGA) .....	47
III-3 Procédure d'auto-cohérence du calcul du potentiel .....	48
III-4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées(FP-LAPW) .....	51
III-4.1 La méthode des ondes planes augmentées(APW) .....	51
III-4.2 Principe de la méthode (FP-LAPW) .....	54

---

III-4.3 Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_i$ ) .....	56
III-4.4 Construction des fonctions radiales .....	57
III-5 Description du code WIEN2k .....	57
III-6 Référence .....	62

<b>Chapitre IV : Présentations des résultats et interprétations</b>
---

IV-1 Propriétés structurales .....	67
IV-1.1 Paramètres de réseaux .....	68
IV-1.2 Les phosphures d'Aluminium $Al_{1-x}TM_xP$ avec (TM= V, Cr, Mn) .....	69
IV-1.3 Les phosphures de galium $Ga_{1-x}TM_xP$ avec (TM= V, Cr, Mn) .....	70
IV-1.4 Les phosphures d'Indium $In_{1-x}TM_xP$ avec (TM= Cr, Mn) .....	70
IV-1.5 Les phosphures de Bore $B_{1-x}TM_xP$ avec (TM= V, Cr, Mn) .....	71
IV-2 Propriétés électroniques .....	72
IV-3 Propriétés magnétiques .....	107
IV-4 Dopage par le fer .....	112
IV-4 Références .....	114
Conclusions .....	116

# Liste des figures

## Chapitre I

Figure-1 : La maille sphalérite Zinc blende.....	page 7
Figure-2 : La maille Wurtzite .....	page 8
Figure-3 : Première zone de Brillouin de la structure Zinc blende.....	page 9
Figure-4 : Structure de bandes du phosphore d'indium au centre de la Zone Brillouin .....	page 11
Figure-5 : Largeur de bande interdite en fonction paramètre cristallin les S/C III-V .....	page 13

## Chapitre II

Figure-1 : Représentation de la magnétorésistance géante .....	page 21
Figure-2 : La magnétorésistance tunnel .....	page 24
Figure-3 : Double échange cas de deux ions $Mn^{+4}$ et $Mn^{+3}$ .....	page 29
Figure-4 : Représentation de l'interaction d'échange indirect RKKY isotrope.....	page 30
Figure-5 : Schéma d'un matériau demi-métallique ferromagnétique .....	page 31

## Chapitre III

Figure-1 : Procédure d'autocoherence de calcul de la densité de charge.....	page 49
Figure-2 : Potentiel Muffin-Tin .....	page 52
Figure-3 : Cycle de l'organigramme du code WIEN2k .....	page 59
Figure-4 : Schéma du cycle SCF de WIEN2k .....	page 60

## Chapitre IV

Figure-1 : Les structures prototypes des supermailles.....	page 68
Figure-2 : Représentation des cinq orbitales du métal de transition .....	page 73
Figure-3 : Eclatement des orbitales d dans la symétrie tétraédrique .....	page 73
Figure-4 : Répartition des électrons sur les deux niveaux e et $t_2$ .....	page 74
Figure-5 : Structure de bande des spins pour $Al_{0.9375}Mn_{0.0625}P$ .....	page 75
Figure-6 : Structure de bande des spins pour $Al_{0.875}Mn_{0.125}P$ .....	page 75
Figure-7 : Structure de bande des spins pour $Al_{0.75}Mn_{0.25}P$ .....	page 76
Figure-8 : Structure de bande des spins pour $Al_{0.9375}Cr_{0.0625}P$ .....	page 76
Figure-9 : Structure de bande des spins pour $Al_{0.875}Cr_{0.125}P$ .....	page 77
Figure-10 : Structure de bande des spins pour $Al_{0.75}Cr_{0.25}P$ .....	page 77
Figure-11 : Structure de bande des spins pour $Al_{0.9375}V_{0.0625}P$ .....	page 78
Figure-12: Structure de bande des spins pour $Al_{0.875}V_{0.125}P$ .....	page 78
Figure-13 : Structure de bande des spins pour $Al_{0.75}V_{0.25}P$ .....	page 79
Figure-14: Structure de bande des spins pour $Ga_{0.9375}V_{0.0625}P$ .....	page 79
Figure-15: Structure de bande des spins pour $Ga_{0.875}V_{0.125}P$ .....	page 80
Figure-16 : Structure de bande des spins pour $Ga_{0.75}V_{0.25}P$ .....	page 80
Figure-17: Structure de bande des spins pour $Ga_{0.9375}Cr_{0.0625}P$ .....	page 81



Figure-18: Structure de bande des spins pour $\text{Ga}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{P}$ .....	page 81
Figure-19: Structure de bande des spins pour $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{P}$ .....	page 82
Figure-20: Structure de bande des spins pour $\text{Ga}_{0.9375}\text{Mn}_{0.0625}\text{P}$ .....	page 82
Figure-21: Structure de bande des spins pour $\text{Ga}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{P}$ .....	page 83
Figure-22: Structure de bande des spins pour $\text{Ga}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$ .....	page 83
Figure-23: Structure de bande des spins pour $\text{In}_{0.9375}\text{Mn}_{0.0625}\text{P}$ .....	page 84
Figure-24: Structure de bande des spins pour $\text{In}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{P}$ .....	page 84
Figure-25: Structure de bande des spins pour $\text{In}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$ .....	page 85
Figure-26: Structure de bande des spins pour $\text{In}_{0.9375}\text{Cr}_{0.0625}\text{P}$ .....	page 85
Figure-27: Structure de bande des spins pour $\text{In}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{P}$ .....	page 86
Figure-28: Structure de bande des spins pour $\text{In}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{P}$ .....	page 86
Figure-29: Structure de bande des spins pour $\text{B}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{P}$ .....	page 87
Figure-30: Structure de bande des spins pour $\text{B}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$ .....	page 87
Figure-31 : Structure de bande des spins pour $\text{B}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ .....	page 88
Figure-32 : Structure de bande des spins pour $\text{B}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{P}$ .....	page 88
Figure-33: Structure de bande des spins pour $\text{B}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{P}$ .....	page 89
Figure-34: Structure de bande des spins pour $\text{B}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{P}$ .....	page 89
Figure-35: Structure de bande des spins pour $\text{B}_{0.9375}\text{Cr}_{0.0625}\text{P}$ .....	page 90
Figure-36: Structure de bande des spins pour $\text{B}_{0.9375}\text{Mn}_{0.0625}\text{P}$ .....	page 90
Figure-37: Structure de bande des spins pour $\text{B}_{0.9375}\text{V}_{0.0625}\text{P}$ .....	page 91
Figure-38: Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{Al}_{0.9375}\text{Mn}_{0.0625}\text{P}$ .....	page 95
Figure-39: Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{Al}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{P}$ .....	page 95
Figure-40: Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$ .....	page 95
Figure-41 : Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{Al}_{0.9375}\text{Cr}_{0.0625}\text{P}$ .....	page 96
Figure-42 : Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{Al}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{P}$ .....	page 96
Figure-43 : Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{P}$ .....	page 96
Figure-44 : Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{Al}_{0.9375}\text{V}_{0.0625}\text{P}$ .....	page 97
Figure-45 : Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{Al}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{P}$ .....	page 97
Figure-46 : Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ .....	page 97
Figure-47 : Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{Ga}_{0.9375}\text{V}_{0.0625}\text{P}$ .....	page 98
Figure-48 : Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{Ga}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{P}$ .....	page 98
Figure-49 : Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{Ga}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ .....	page 98
Figure-50 : Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{Ga}_{0.9375}\text{Cr}_{0.0625}\text{P}$ .....	page 99
Figure-51: Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{Ga}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{P}$ .....	page 99
Figure-52 : Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{P}$ .....	page 99
Figure-53: Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{Ga}_{0.9375}\text{Mn}_{0.0625}\text{P}$ .....	page 100
Figure-54 : Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{Ga}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{P}$ .....	page 100
Figure-55: Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{Ga}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$ .....	page 100
Figure-56 : Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{In}_{0.9375}\text{Mn}_{0.0625}\text{P}$ .....	page 101
Figure-57 : Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{In}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{P}$ .....	page 101
Figure-58: Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{In}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$ .....	page 101
Figure-59: Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{In}_{0.9375}\text{Cr}_{0.0625}\text{P}$ .....	page 102
Figure-60: Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{In}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{P}$ .....	page 102
Figure-61: Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{In}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{P}$ .....	page 102
Figure-62: Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{In}_{0.9375}\text{V}_{0.0625}\text{P}$ .....	page 103
Figure-63 : Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{In}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{P}$ .....	page 103
Figure-64 : Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{In}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ .....	page 103
Figure-65 : Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $\text{B}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{P}$ .....	page 104

Figure-66: Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $B_{0.75}Mn_{0.25}P$ .....	page 104
Figure-67: Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $B_{0.75}V_{0.25}P$ .....	page 104
Figure-68: Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $B_{0.875}Cr_{0.125}P$ .....	page 105
Figure-69: Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $B_{0.875}Mn_{0.125}P$ .....	page 105
Figure-70: Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $B_{0.875}V_{0.125}P$ .....	page 105
Figure-71: Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $B_{0.9375}Cr_{0.0625}P$ .....	page 106
Figure-72: Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $B_{0.9375}Mn_{0.0625}P$ .....	page 106
Figure-73: Les DOS totales et partielles en spin polarisé pour $B_{0.9375}V_{0.0625}P$ .....	page 106

# *Liste des tableaux*

Tableau I-1 : Paramètres des deux mailles structurales ZnS blende et wurtzite.....	page 8
Tableau I-2 : Propriétés structurales et électroniques de la classe III-P.....	page 10
Tableau I-3 : Propriétés des principaux composés binaires des III-P.....	page 12
Tableau IV-1 : Propriétés Structurales des composés AlP et $Al_{1-x}TM_xP$ .....	page 69
Tableau IV-2 : Propriétés Structurales des composés GaP et $Ga_{1-x}TM_xP$ .....	page 70
Tableau IV-3 : Propriétés Structurales des composés InP et $In_{1-x}TM_xP$ .....	page 70
Tableau IV-4 : Propriétés Structurales des composés BP et $B_{1-x}TM_xP$ .....	page 71
Tableau IV-5 : Calcul des gaps $E_g$ (eV) et $G_h$ (eV) pour les composés $Al_{1-x}TM_xP$ .....	page 93
Tableau IV-6 : Calcul des gaps $E_g$ (eV) et $G_h$ (eV) pour les composés $Ga_{1-x}TM_xP$ .....	page 94
Tableau IV-7 : Calcul des gaps $E_g$ (eV) et $G_h$ (eV) pour les composés $In_{1-x}TM_xP$ .....	page 94
Tableau IV-8 : Moment magnétique total et local des composés $Al_{1-x}TM_xP$ .....	page 108
Tableau IV-9 : Moment magnétique total et local des composés $Ga_{1-x}TM_xP$ .....	page 109
Tableau IV-10 : Moment magnétique total et local des composés $In_{1-x}TM_xP$ .....	page 109
Tableau IV-11 : Moment magnétique total et local des composés $B_{1-x}TM_xP$ .....	page 110
Tableau IV-12 : Calcul des constantes d'échanges, $\Delta E_c$ et $\Delta E_v$ des composés $Al_{1-x}TM_xP$ ..	page 111
Tableau IV-13 : Calcul des constantes d'échanges, $\Delta E_c$ et $\Delta E_v$ des composés $Ga_{1-x}TM_xP$ ..	page 112
Tableau IV-14 : Calcul des constantes d'échanges, $\Delta E_c$ et $\Delta E_v$ des composés $In_{1-x}TM_xP$ ..	page 112

# *Liste des symboles*

$\hat{H}_T$	Hamiltonien total d'un système de particules en interaction possédant (N noyaux + M électrons)
$\hat{T}_T$	L'opérateur énergie cinétique total.
$\hat{V}_T$	L'opérateur de l'ensemble des interactions coulombiennes.
$\hat{T}_n$	L'opérateur énergie cinétique des $N$ noyaux.
$\hat{T}_e$	L'opérateur énergie cinétique des $M$ électrons.
$\hat{V}_{n-e}$	L'opérateur interaction coulombienne attractive noyau-électron.
$\hat{V}_{e-e}$	L'opérateur interaction coulombienne répulsive électron-électron.
$\hat{V}_{n-n}$	L'opérateur interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.
$\psi_R(\vec{R}, \vec{r})$	La fonction d'onde totale du système.
$\Phi(\vec{R})$	La fonction d'onde des noyaux.
$\psi_R(\vec{r})$	La fonction d'onde des électrons.
$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$	La fonction d'onde globale des électrons.
$\psi_i$	La fonction d'onde du $i^{\text{ème}}$ électron.
$\hat{H}_i$	Hamiltonien du $i^{\text{ème}}$ électron.
$E_i$	L'énergie du $i^{\text{ème}}$ électron.
$V_{ext}(\vec{r})$	Le potentiel d'interactions noyaux-noyaux et électrons-noyaux dans le système.
$V_i(\vec{r})$	Le potentiel de Hartree pour du $i^{\text{ème}}$ électron.
$\tilde{\rho}_i(\vec{r})$	La densité d'électrons.
$\vec{\sigma}$	Le spin de l'électron.
$\rho(r)$	La densité électronique du système dans son état fondamental non dégénéré.
$\Psi_{GS}$	La fonction d'onde du système dans l'état fondamental ( <i>ground-state</i> ) <i>GS</i> .
$F[\rho]$	La fonctionnelle universelle de la densité du système.
$T[\rho]$	La fonctionnelle de la densité de l'énergie cinétique du système.
$T_s(r)$	La fonctionnelle de la densité de l'énergie cinétique d'une seule particule.

$V_{ee}[\rho]$	La fonctionnelle de la densité de l'énergie d'interaction électron-électron du système.
$E_H[\rho]$	La fonctionnelle relative à l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree).
$E_{xc}[\rho]$	L'énergie d'échange et de corrélation.
$V^{eff}(r)$	Le potentiel de Kohn-Sham.
$E_{GS}$	l'énergie totale du système dans son état fondamental.
$V_{xc}(r)$	Le potentiel d'échange et de corrélation.
$E_{xc}^{LDA}[\rho]$	l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation LDA.
$\varepsilon_{xc}(\rho)$	L'énergie d'échange et de corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons.
$E_{xc}^{GGA}[\rho]$	l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation GGA.
$V(r)$	Le potentiel Muffin-Tin.
$E_\ell$	L'énergie de linéarisation.
$U_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$	Les fonctions radiales.
$a$	Le paramètre du réseau.
$B$	Le module de compressibilité.
$B'$	La première dérivée du module de compressibilité.
$E_F$	L'énergie du niveau de Fermi.

## *Liste des abréviations*

APW	La méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Wave).
FP-LAPW	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Linearized Augmented Plane Wave).
DFT	la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)
LDA	L'approximation de la densité locale. (Local Density Approximation)
GGA	L'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation).
WIEN2k	Le code de calcul.
SCF	Le cycle self consistant (Self Consistent Field).
DOS	La densité des états électronique (Density Of States).
$R_{MT}$	Rayon de Muffin-Tin.
S/C	Semi-conducteur
Spin dn	Spin down (en bas)
Spin up	Spin up (en haut)
DMS	Diluted magnetic semiconductor (semi-conducteur magnétique dilué)
CMS	Concentrated magnetic semiconductor (semi-conducteur magnétique concentré)
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
ZB	Zinc Blende

# ***Introduction Générale***

**A**u début de l'électronique, la plupart des fonctions qui permettaient la réalisation des dispositifs compliqués sont basées sur l'utilisation de champs électriques dans le silicium et sur la fabrication par lithographie, la fonction de stockage reste toujours physiquement et technologiquement séparée, et utilise principalement les champs magnétiques.

**D**epuis une vingtaine d'années, on assiste à la naissance de nouvelle discipline : c'est l'électronique de spin ou spintronique. En effet, cette discipline se fixe pour but la réalisation de dispositifs dans lesquels sont utilisées à la fois les propriétés de charge et de spin des porteurs. L'impact de cette nouvelle branche de l'électronique est déjà considérable, dans la mesure où toutes les têtes de lecture des disques durs actuels sont constituées de vannes de spin, l'un des premiers dispositifs appliqués issu de la spintronique. De plus, l'attribution en 2007 du prix Nobel de physique à Albert Fert et Peter Grünberg pour la découverte de l'effet GMR (la magnétorésistance géante), effet sur lequel sont basées les vannes de spin, montre également l'intérêt croissant porté par la communauté scientifique à l'électronique de spin.

**L'**industrie actuelle de l'électronique rapide et l'optoélectronique, est à la recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et/ou chimiques spécifiques. C'est parce que les propriétés du silicium sont insuffisantes (mobilités des porteurs relativement petites et transitions électroniques indirectes au seuil d'absorption optique). Le développement des composés semi-conducteurs III-V a été spectaculaire. En effet, ces composés présentent des performances bien supérieures à celles des semi-conducteurs plus classiques. Ce sont des matériaux de choix pour toutes les applications micro-électroniques et optoélectroniques. Or les caractéristiques de ces matériaux et des composants sont sensibles à l'état de surface et à l'interface. L'étude du fonctionnement des différents types de composants électroniques passe par une maîtrise préalable des phénomènes physiques régissant les propriétés des électrons dans les semi-conducteurs et leurs alliages.



**É**laborer des semi-conducteurs de choix pour répondre aux exigences de la spintronique, et présentant en outre des propriétés magnétiques très couplées aux propriétés électroniques. C'est cette piste qu'ouvre le ferromagnétisme induit par les porteurs dans les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs). Cette terminologie désigne un semi-conducteur dans lequel ont été substituée une quantité faible d'ions de la matrice hôte par un ion magnétique, souvent un ion de la série des métaux de transition. En effet, le dopage d'un semi-conducteur avec un élément magnétique est susceptible de lui conférer les propriétés d'un matériau ferromagnétique, tout en conservant le caractère semi-conducteur. Cela permet de manipuler l'état de spin des porteurs ainsi que la densité de porteurs, par l'intermédiaire de champs magnétiques et électriques.

**C**e travail de thèse contribue à l'étude des propriétés structurales, des propriétés électroniques et magnétiques d'une classe bien spécifique de la famille des semi-conducteurs à wide gap (large bande interdite) dite les phosphures semi-conducteurs III-P à leurs états binaires et ternaires. La majorité du travail est numérique, on utilise la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW implémentées sur le programme Wien2K. Nous essayons de montrer que ces semi-conducteurs sont très utilisés dans les applications et les technologiques de la spintronique à travers ces caractères demi-métalliques ferromagnétiques plus stables. On essayera de faire une comparaison avec d'autres travaux réalisés.

**L'**intérêt particulier que porte ce travail est d'introduire l'impureté de métal de transition de la classe 3d du tableau de Mendeleïev dans la structure des phosphures semi-conducteurs  $\text{III}_{1-x}\text{TM}_x\text{P}$  à des faibles concentrations (allons jusqu'au  $x=0.0625$ ). Ceci dans le but d'ajuster les propriétés structurales en point de vue de compressibilité et de conservé les facteurs de symétries et de ne pas détruire le comportement magnétique de ces matériaux. Notre intérêt réside aussi dans l'analyse et l'interprétation des résultats du calcul a fin de permette les confronter à l'expérience. Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres.

**D**ans le premier chapitre nous présentons un rappel descriptif général sur les semi-conducteurs, spécialement la classe des phosphures semi-conducteurs III-P.

**L**e deuxième chapitre est consacré à l'impact des matériaux semi-conducteurs dilués dans le domaine de la spintronique. Nous donnons une présentation des applications les plus répandues de la spintronique et le problème lié à l'injection de courants polarisés en spin dans des semi-conducteurs et des différentes familles de semi-conducteurs magnétiques. Les différents types d'interactions magnétiques existants dans les DMSs et les modèles établis pour expliquer le phénomène de ferromagnétisme dans les DMSs.

**U**n rappel sur le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi des aperçus sur les méthodes de premier principe APW et FP-LAPW et les approximations du gradient généralisé (GGA) implémentés sur le code Wien2K seront réservées au troisième chapitre.

**L**e quatrième chapitre expose l'ensemble des calculs effectués sur les différentes structures de nos matériaux à diverses concentrations. Ces calculs comportent les propriétés structurales, électroniques et magnétiques. Nous essayons de donner toutes les explications et les interprétations possibles a fin de présenter les propriétés des phosphures semi-conducteurs pour des applications au domaine du spintronique.

**E**nfin, la conclusion générale reviendra sur les différents acquis de ce travail, et ce que les calculs de premiers principes, auront apporté à la connaissance des divers matériaux étudiés.

# ***CHAPITRE I***



***Descriptions des semi-conducteurs III-P***

**I-1 Introduction :**

Dans l'ensemble des matériaux, il existe une famille particulière dite les semi-conducteurs, Les matériaux de cette famille constituent une classe bien définie qui possède un ajustement des propriétés physiques. Cette particularité donne à ces matériaux une grande source d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications différentes aux plusieurs domaines. Ces deux facteurs indissociables font beaucoup d'importance de ces composés sous leurs diverses structures, et les confèrent une mérite distinctive malgré le nombre limité d'éléments et de composés semiconducteurs. [1]

Les semi-conducteurs interviennent dans presque tous les équipements électriques et optiques en vus leurs remarquables propriétés électroniques. La plus grande partie des composants (transistors, diodes, et ce qu'on appelle puce en générale) sont réalisés à base de silicium qui joue un rôle prépondérant, sa technologie et sa connaissance théorique ont atteint des niveaux inégalés. [2]

En électronique rapide et en optoélectronique, les propriétés du silicium sont insuffisantes (mobilités des porteurs relativement petites et transitions électroniques indirectes au seuil d'absorption optique) [3]. Dans de telles applications, les composés semi-conducteurs III-V sont préférables. On citera pour exemple quelques composés binaires et ternaires, GaAs, InP, AlP, InGaAs,... Les propriétés de ces matériaux spécialement la classe des semiconducteurs à base de phosphore sont très intéressantes pour les performances de ces dispositifs.

**I-2 Semi-conducteurs III-V :**

Les semi-conducteurs **III-V** sont des matériaux composés d'un ou plusieurs éléments de la colonne **III** (bore, aluminium, gallium, indium, etc.) et de la colonne **V** des pnictogènes (azote, phosphore, arsenic, antimoine, etc.) du tableau périodique de Mendeleïev, tels que le phosphore d'indium, nitrure de gallium, antimoniure de gallium, phosphore de bore. Ils sont utilisés dans des applications opto-électroniques (diodes lasers, cellules solaires, etc.) ainsi qu'en électronique (transistors...). Après le Silicium, ce sont les deuxièmes matériaux semi-conducteurs les plus utilisés dans l'industrie.

Les semi-conducteurs III-V présentent un grand intérêt en raison de leurs propriétés :

- ils sont robustes,
- ils possèdent une conductivité thermique élevée
- ils possèdent une haute mobilité électronique
- leurs points de fusion sont élevés
- ils ont en général une bande interdite directe

Les composés semiconducteurs (binaires ou ternaires) possibles n'ont pas le même intérêt potentiel. L'étude de leurs propriétés, et en particulier la structure des bandes, montre notamment que les éléments les plus légers donnent des composés à large bande interdite, dont les propriétés se rapprochent de celles des isolants. Les composés incluant du bore, de l'aluminium, ou de l'azote, et le phosphore de gallium entrent dans cette catégorie, ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide qui demande des semi-conducteurs à forte mobilité de porteurs, ou pour l'opto-électronique où une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces. À l'autre extrémité, les éléments lourds, comme le thallium ou le bismuth, donnent des composés à caractère métallique. Pour des applications électroniques et opto-électroniques, on considérera donc essentiellement les composés à base de gallium (GaAs, GaSb), ou d'indium (InP, InAs, InSb), dont les propriétés sont les plus intéressantes.

La formation d'alliages ternaires comme  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ou  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  permet d'ajuster certaines propriétés comme la largeur de la bande interdite (pour les applications optoélectronique), la mobilité des porteurs (pour les applications électroniques) ou encore la constance de réseau, importante pour la croissance épitaxiale sur des substrats silicium par exemple.

### **I-3 La structure cristalline des semiconducteurs III-V :**

Les composés III-V massifs cristallisent généralement dans deux structures différentes en réseaux cristallins, la structure zinc-blende dite sphalérite généralement stable à température ambiante et la structure wurtzite qui devienne également stable pour certains matériaux III-V (GaAs, InAs) [4]. De ce fait, dans les matériaux III-V, les liaisons atomiques ne sont pas simplement covalentes comme dans le silicium. Elles reposent sur le transfert

d'électrons des atomes du groupe III sur ceux du groupe V. Dans le cas du phosphore d'indium, le phosphore possède cinq électrons périphériques et l'indium trois. Dans le cristal, chaque atome de phosphore est entouré de quatre atomes d'indium, et chaque atome d'indium est entouré de quatre atomes de phosphore. Il se produit alors un échange d'électrons, et le cristal se construit avec les ions  $P^{-3}$  et  $In^{+3}$ , c'est-à-dire une maille cubique à face centrée (C.F.C) de l'un des constituants dont quatre des huit sites tétraédriques sont occupés par l'autre constituant. Il possède donc une géométrie tétragonale où chaque ion indium est lié à quatre ions phosphore, et vice-versa. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement ionique et partiellement covalent des liaisons (semi-conducteurs polaires), qui sont orientées dans l'espace suivant les axes de symétrie d'un tétraèdre régulier hybridé  $SP^3$  [5].

Les deux structures cristallines sont proches; la principale différence entre les séquences d'empilement des plans cristallins suivant l'axe (0001) de la structure hexagonale de type ...ABABAB... et l'axe (111) de la structure cubique de type ...ABCABC.... Il en résulte que l'entourage cristallographique de chaque atome ne diffère, entre les deux structures, qu'à partir de la position du troisième voisin.

### **I-3.1 La structure sphalérite zinc blende :**

La plupart des matériaux III-V cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc Blende" présentée sur la figure I-1. Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant (C, Ge, Si, etc.), est constituée de deux sous-réseaux cubique face centrée (C.F.C), l'un d'éléments III et l'autre d'éléments V, décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale, c'est-à-dire de  $a\sqrt{3}/4$  [111], où  $a$  représente le paramètre de maille du matériau. La sphalérite est le polytype ZnS-3C stable dans les conditions ambiantes. Elle possède un réseau cubique, de groupe d'espace  $F43m$ . La classe des semiconducteurs à base de phosphures (BP, AlP, GaP et InP) sont stables dans cette structure.

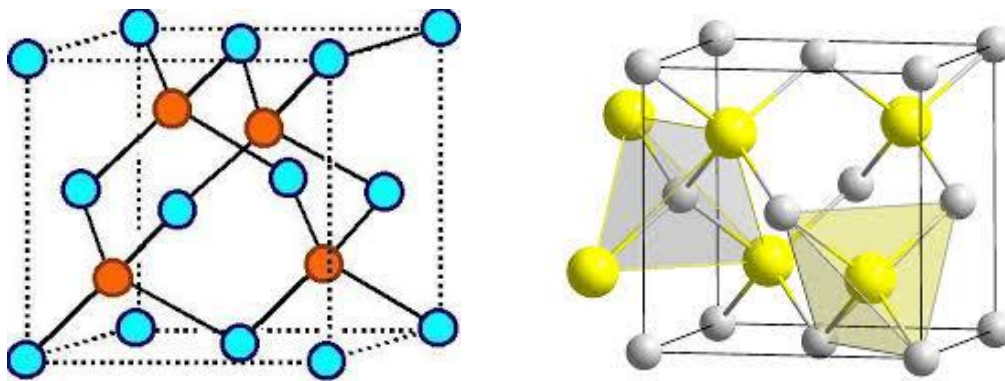


Figure I-1 : La maille sphalérite- Zinc blende.

### I-3.2 La structure wurtzite :

La wurtzite est le polytype  $\text{ZnS-2H}$  stable seulement à haute température, on la trouve toujours comme forme métastable à basse température dans la zone de réduction, où sa formation est influencée par le pH. La structure de la wurtzite est basée sur un empilement hexagonal de soufre, le zinc occupant la moitié des cavités tétraédriques ainsi formées. Cette structure est caractérisée par un groupe d'espace  $P 6mm$ . La classe des semiconducteurs à base de nitrures (BN, AlN, GaN) sont stables dans cette structure.

Dans le cas des matériaux qui ont plus d'une structure cristalline, le préfixe "w-" est parfois ajouté à la formule brute pour indiquer la structure cristalline wurtzite, comme pour le w-BN. La structure wurtzite est non-centro-symétrique. À cause de cela, les cristaux de type wurtzite peuvent posséder (et possèdent souvent) des propriétés telles que la piézoélectricité et la pyroélectricité, que les cristaux centro-symétriques n'ont pas.

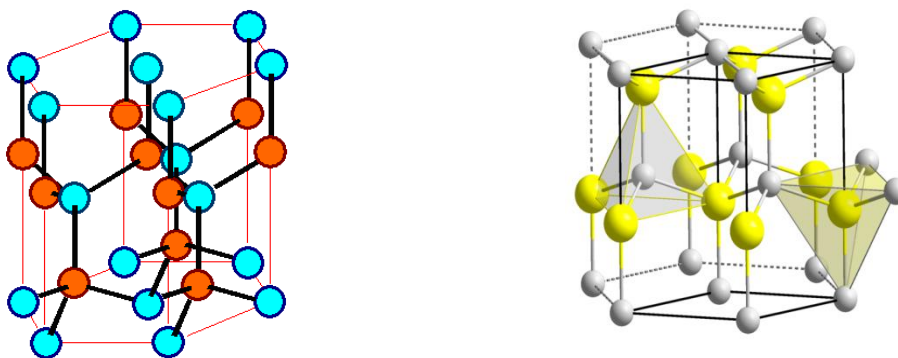


Figure I-2. La maille Wurtzite.

Tableau I-1. Paramètres des deux mailles structurales ZnS blende et wurtzite.

Structure	ZnS blende	ZnS wurtzite
Groupe d'espace	F43m	P63mc
Paramètre de maille	a=5.409 Å	a=3.82 Å, c = 6.26 Å
Nombre d'atome/maille	8 . 1/8 + 6 . 1 / 2 = 4 4 site tétraédriques	2 cations 2 anions
Coordination	tétraédrique 4-4	tétraédrique 4-4
Conditions de stabilité	0,225 < R <sup>+</sup> /R <sup>-</sup> < 0,413	0,225 < R <sup>+</sup> /R <sup>-</sup> < 0,413
Positions des anions	(0 0 0) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)	(0 0 0) (2/3 1/3 1/2) ou (0 0 5/8) (2/3 1/3 1/8)
Positions des cations	(3/4 1/4 1/4) (1/4 3/4 1/4) (1/4 1/4 3/4) (3/4 3/4 3/4)	(0 0 3/8) (2/3 1/3 7/8) ou (0 0 0) (2/3 1/3 1/2)
Nombres de voisins	2 voisins	3 voisins
Coordonnées respectives aux voisins	(1/4 1/4 1/4) (1/2 1/2 0)	(1/3 2/3 0) (1 0 0) (4/3 2/3 0)

#### I-4 Les propriétés électroniques des semiconducteurs III-V :

Les matériaux semi-conducteurs III-V à leurs états binaires ont huit électrons par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques. Les autres électrons n'interviennent pas dans les propriétés optiques des hétéro-structures. Les orbitales de type **s** et de type **p** de chaque atome (comme exemple l'aluminium Al s'hybrident avec les orbitales des atomes de phosphore P), et 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 semi-conducteur 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 semi-conducteurs à gap direct [6] le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au point de symétrie  $\Gamma$ .

En présence du couplage spin-orbite, l'hybridation des orbitales anti-liantes de type p donne naissance à une bande  $\Gamma_{8c}$  doublement dégénérée et une bande  $\Gamma_{7c}$  distante d'une énergie  $\Delta_0$ . La bande de conduction contient donc une bande  $\Gamma_{6c}$  qui résulte de l'hybridation des orbitales de type s, et les deux bandes  $\Gamma_{8c}$  et  $\Gamma_{7c}$ . De manière similaire, la bande de



valence contient une bande  $\Gamma$  8v doublement dégénérée et une bande split-off  $\Gamma$  7v distante d'une énergie  $\Delta_0$ . [7-11]

### I-5 Le réseau réciproque et la zone de Brillouin :

Les fonctions d'ondes électroniques et les énergies correspondantes sont fonction du vecteur d'onde de l'électron. Ainsi la structure de bandes d'énergie du semi-conducteur doit être représentée dans l'espace réciproque et dans les différentes directions des vecteurs d'onde K. Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc blende est cubique centré. Sa maille élémentaire qui correspond à la première zone de Brillouin à la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube figure I-3.

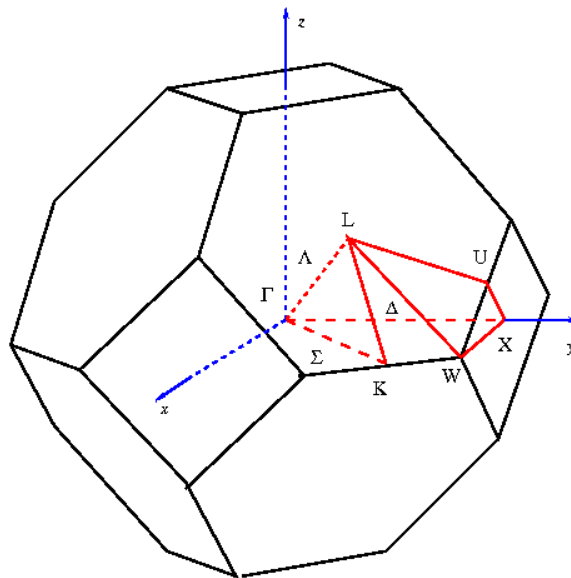


Figure I-3. Première zone de Brillouin de la structure Zinc blende [12-15].

Elle présente un centre symétrique à l'origine (noté  $\Gamma$ ) et des axes de symétrie:

Les axes  $\langle 100 \rangle$  à symétrie d'ordre 4( $\Delta$ )

Les axes  $\langle 111 \rangle$  à symétrie d'ordre 6( $\Lambda$ )

Les axes  $\langle 011 \rangle$  à symétrie d'ordre 2( $\Sigma$ )

Les points de rencontre de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin jouent un rôle essentiel dans la théorie des bandes. On les note généralement de la manière suivante:

Points X de coordonnées  $(2\pi/a, 0, 0)$  sur les axes  $\langle 100 \rangle$ .

Points L de coordonnées  $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$  sur les axes  $\langle 111 \rangle$ .

Points K de coordonnées  $(0, 3\pi/2a, 3\pi/2a)$  sur les axes  $\langle 011 \rangle$ .

La forme et le volume de la zone de Brillouin ne dépendent que de la géométrie du réseau de Bravais, sans égard à la composition chimique ou au nombre d'atomes dans la cellule unitaires. La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive de réseau réciproque d'importance fondamentale pour l'étude des propriétés électroniques des cristaux, en particulier dans les semi-conducteurs [16,17]. Le tableau I-2 englobe quelques propriétés structurales et électroniques de la classe phosphure III-P semi-conducteurs.

**Tableau I-2.** Propriétés structurales et électroniques de la classe phosphure III-P semi-conducteurs [18].

Propriété du matériau III-P	GaP	InP	AlP
Structure	Zinc Blende	Zinc Blende	Zinc Blende
Groupe d'espace	$F 4 3m$	$F 4 3m$	$F 4 3m$
Paramètre de maille $a_0$ à 300K	0.5451 nm	0.586 nm	0.54535 nm
Distance de premier voisin à 300K	0.2360 nm	0.254 nm	...
Densité à 300K	4.129 g.cm <sup>-3</sup>	4.81 g.cm <sup>-3</sup>	...
Nature de bande interdite	indirecte	directe	indirecte
Energie du gap à 300K	2.262 eV	1.348 eV	2.45 eV
Energie du gap à 0K	2.350 eV (à 0 K)	1.424 eV (à 1.6 K)	2.505 eV (à 4 K)

### **I-6 Structure de bande d'énergie électronique :**

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction. Ce sont la bande de valence la plus basse, la bande de conduction la plus haute, et la bande interdite qui les sépare

qui déterminent principalement les propriétés de transport du semi-conducteur. La structure des bandes dans les composés III-V, qui nous intéressent, présente l'allure typique de la figure I-4 représentant la structure de bandes du phosphore d'indium.

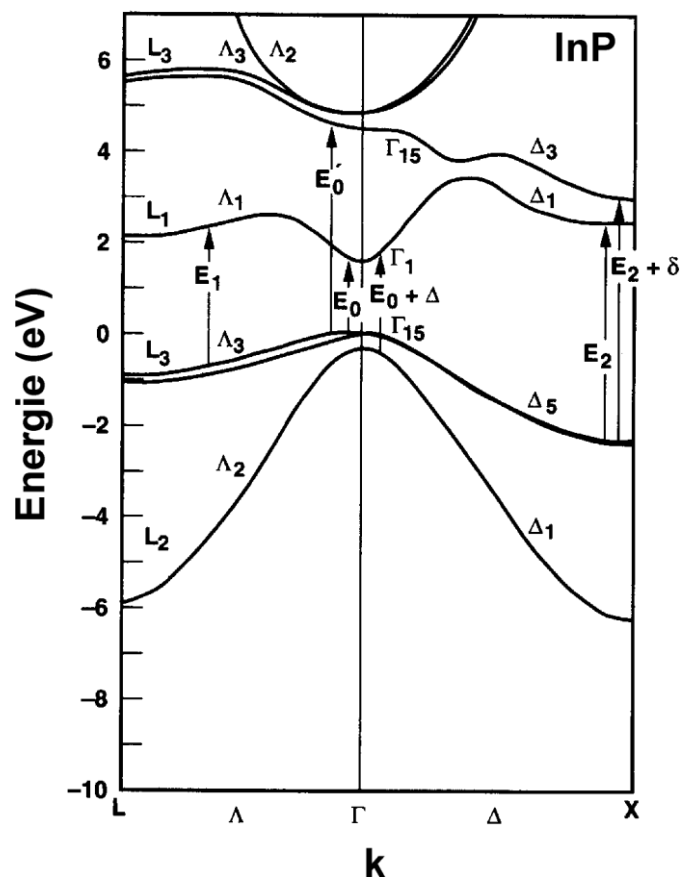


Figure I-4. Structure de bandes du phosphore d'indium au centre de la zone de Brillouin.

Les bandes de conduction et de valence sont multiples, mais les propriétés de transport électronique dépendent principalement de la structure de la bande de conduction la plus basse (BC) et de celle de la bande de valence la plus élevée (BV). Les semi-conducteurs III-V que nous utiliserons sont à "transitions directes". Cela signifie que l'énergie minimale  $\Gamma_1$  de la bande de conduction et l'énergie maximale  $\Gamma_{15}$  de la bande de valence sont localisées au centre de la zone de Brillouin. Ceci a des conséquences importantes du point de vue des propriétés électroniques et optiques. La bande de conduction présente par ailleurs une courbure généralement très accentuée au voisinage de son minimum  $\Gamma$ . La masse effective des

électrons étant inversement proportionnelle à cette courbure, ceci explique pourquoi, dans les semi-conducteurs III-V à bande interdite directe comme GaAs, InP, GaInAs, etc., la masse effective des électrons en  $\Gamma$  est très faible et, par conséquent, la mobilité électronique élevée.

On note également la présence de deux vallées latérales sur la bande de conduction, en bordure de la zone de Brillouin : vallée  $L$  dans la direction  $\langle 111 \rangle$  et vallée  $X$  dans la direction  $\langle 100 \rangle$ . Réparties dans l'espace, il existe quatre vallées de type  $L$  équivalentes et trois de type  $X$ . Ces vallées sont caractérisées par une courbure faible et, par conséquent, par des électrons ayant une masse effective élevée et une faible mobilité.

**Tableau I-3** : Propriétés des principaux composés binaires des phosphures III-V à 300 K. [19-20]

Composé III-V	Energie du gap $E_g$ (eV)	$m^*/m_0$	mobilité intrinsèque $\mu$ (cm <sup>2</sup> /V.s)	paramètre de maille $a$ (Å)
Al P	2,45	---	---	5,4510
B P	2,0	---	---	4,5380
Ga P	2,26	0,82	110	5,4512
In P	1,35	0,077	4600	5,8686

$m^*$  masse effective des électrons.

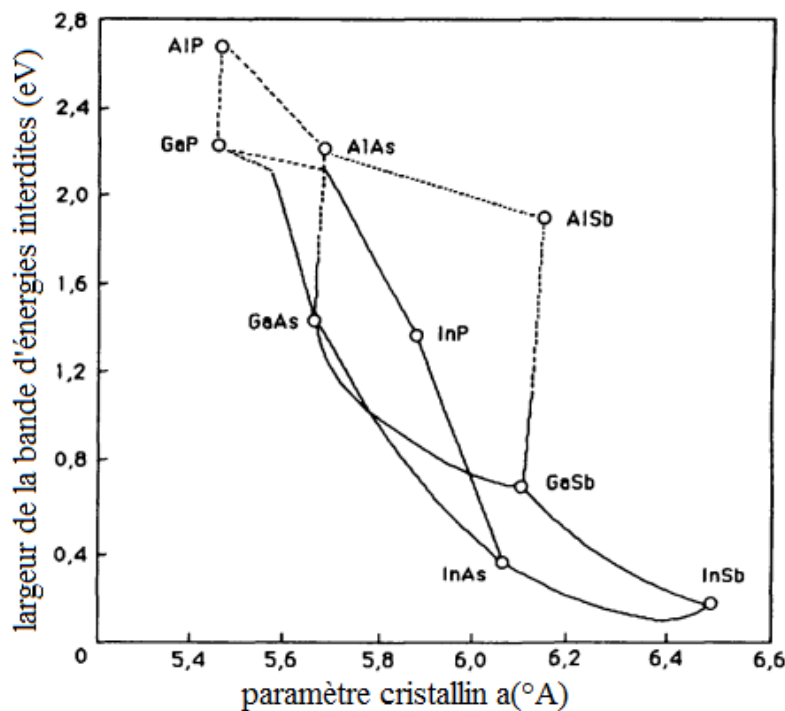


Figure I-5. Largeur de bande interdite en fonction du paramètre cristallin pour les S/C III-V.

### I-7 Les alliages semi-conducteurs :

Différentes méthodes ont été appliquées pour l'étude optique et électronique des alliages semi-conducteurs (III-V), ceci inclue les méthodes basées sur le modèle des liaisons fortes semi-empiriques [21], modèle semi-empirique pseudo-potentiel [22] et le modèle self-consistant de l'approximation de la densité locale (L.D.A) [23-27], Les alliages semi-conducteurs sont classés en plusieurs groupes suivant le nombre de constituants [28] :

**Alliage binaire** de la forme  $A^N B^{8-N}$  : on cite ici comme exemple la classe des semiconducteurs III-V :

Lorsque les éléments binaires  $A^N B^{8-N}$  et  $A^N C^{8-N}$  sont associés, l'alliage formé peut être soit :

- **Alliage ternaire anionique** :  $A^N B_x^{8-N} C_{1-x}^{8-N}$ .

- **Alliage ternaire cationique** :  $A_x^N B_{1-x}^N C^{8-N}$ .

Ces alliages sont caractérisés par la présence du coefficient stœchiométrique  $x$ .

Cependant, il existe également un autre type d'alliage semi-conducteur : il s'agit des matériaux "quaternaires". Ce type d'alliage semi-conducteur fait intervenir quatre composés binaires et est caractérisé par la présence de deux coefficients stœchiométriques  $x$  et  $y$ . Un intérêt particulier a été porté récemment aux alliages quaternaires principalement à cause de l'avantage qu'ils offrent de concevoir des dispositifs avec les propriétés physiques souhaitées. Ces alliages peuvent être divisés en deux classes [29] :

- *Les solutions quadratiques* : ces alliages ont la forme  $A_{1-x}^N B_x^N C_y^{8-N} D_{1-y}^{8-N}$ .

- *Les solutions triangulaires* : dans cette classe, deux cas se présentent, les solutions purement anioniques  $A^N B_x^{8-N} C_y^{8-N} D_{1-x-y}^{8-N}$  et les solutions purement cationiques  $A_x^N B_y^N C_{1-x-y}^{8-N} D^{8-N}$ .

Les alliages quaternaires quadratiques ont été les premiers et les plus recherchés et étudiés, particulièrement  $Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y}$ ,  $Ga_{1-x} In_x As_y Sb_{1-y}$ . Néanmoins, les alliages triangulaires semblent devenir tous aussi importants. Les critères concernant l'accord des paramètres de maille ainsi que l'identité des structures cristallines des éléments binaires parents restent toujours valables dans le cas des alliages quaternaires.

**I-8 Références :**

- [1]. H. Mathieu, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Masson, Paris, **1996**.
- [2]. S. M. SZE, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, **1981**.
- [3]. F.P. McCluskey et al, High Temperature Electronics, CRC Press, New York, **1997**.
- [4]. P. Y. Yu and M. Cardona, Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties, springer-Verlag, Berlin Heidelberg New-York **2001**.
- [5]. H. A. Bent, Chem. Rev.; 68, 587-648. **1968**.
- [6]. S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. 56, 665, **1990**.
- [7]. G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, H. Statz, «Properties of the thirty-two points groups», Massachusetts Institute of Technology, **1969**.
- [8]. C. Hermann and C. Weisbuch, Phys. Rev. B15, 823, **1977**.
- [9]. S. Adachi, Phys. Rev. B35, 7454, **1987**.
- [10]. S. Adachi, Phys. Rev. B41, 1003, **1990**.
- [11]. C. Ohler, C. Daniels, A. Förster and H. Lüth, Phys. Rev. B58, 7864, **1998**.
- [12]. Gerald Bastard, Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures, Les éditions de physique, paris, **1988**.
- [13]. Peter Y. YU, Manuel Cardona. Fundamentals of semiconductors Physics and materials properties. Springer, **2001**.
- [14]. C. Kittel. Introduction a la physique de l'état solide, Dunode, **1972**.
- [15]. J.S. Blakemore. Semiconducting and other major properties of gallium arsenide. J. Appl. phys. 53(10) .October **1982**.
- [16]. H. Beneking and H. Roehle, J. Crystal Growth 55, 79, **1981**.
- [17]. Francis Levy. Traité des matériaux (18). Physique et technologie des semi-conducteurs. Presses polytechniques et universitaires Romandes, **1995**.
- [18]. Henry Mathieu. Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Masson, **1987**.
- [19]. PANKOVE, J.L., Optical processes in semiconductors, Dover publications Inc. **1971**.
- [20]. CASTAGNE, R., DUCHEMIN, J.P., GLOANNEC, M., RUMELHARD, Ch., Collection technique et scientifique des telecommunications, Masson. **1989**.
- [21]. P. A. Fedders und C. W. Myles, Phys. Rev. 1129, 802, **1984**.
- [22]. T. Ito, J. Appl. Phys. 77, 4845, **1995**.

- [23]. P. Kiréev, « La Physique des semi-conducteurs », édition Mir, Moscou, **1975**.
- [24]. F. Aymerich, Phys. Rev. B26, 1968, **1982**.
- [25]. S. J. Lee, T. S. Kown, K. Nahm and C. K. Kim, J. Phys. Condens. Matter. 2,3253, **1990**.
- [26]. N. Bouarissa, N. Amrane and H. Aourag, Infrared Phys. Technol. 36, 755, **1995**.
- [27]. N. Bouarissa, H. Aourag, Infrared Phys. Technol. 36, 973, **1995**.
- [28]. J. E. Bernard, A. Zunger, Phys. Rev. B36, 3199, **1987**.
- [29]. A. N. Voloshinski, N. V. Ryzhanova, L. Yu. Vishnekov, A.G. Obukhov, Phys. Stat. Sol. (b) 133, 735, **1986**.



# ***CHAPITRE II***



***La Spintronique et les matériaux DMS***

**II-1 Introduction :**

L'électronique classique, qui a envahi notre quotidien, consiste à utiliser des charges électriques pour capter, transmettre et exploiter de l'information. Dans les semi-conducteurs qui étaient la matière première de l'industrie des composants électroniques, des plus simples (amplificateurs, filtres,...) aux plus complexes (mémoires, microprocesseurs), on s'intéresse à la charge négative des électrons, et à la charge positive de 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. D'après le théorème d'Ampère, les électrons, charges électriques en mouvement de rotation sur eux-mêmes, possèdent également un moment magnétique propre appelé moment de spin ou spin, quantifié selon deux valeurs opposées  $+1/2$  (up, vers le haut) et  $-1/2$  (down, vers le bas).

Dans les métaux usuels (cuivre, aluminium, ...), ce moment de spin ne joue aucun rôle. Dans les matériaux magnétiques, par contre, le spin des électrons peut être utilisé en plus de la charge électrique comme facteur discriminant des porteurs électriques. Il donne lieu à des phénomènes physiques nouveaux qui offrent des perspectives intéressantes en matière d'intégrabilité, de vitesse de commutation, de consommation et de non-volatilité de l'information. C'est en ce sens qu'une nouvelle discipline a suscité un vif intérêt dans la communauté scientifique dite l'électronique du spin ou bien la spintronique [1-3].

**II-2 L'électronique de spin (spintronique) :**

L'électronique de spin est une discipline récente née de la rencontre de l'électronique et du magnétisme [4]. Elle permet d'améliorer les performances des dispositifs électroniques actuels mais surtout d'ouvrir de nouvelles possibilités. Pour l'instant, les recherches dans ce domaine ont surtout permis d'améliorer les dispositifs de stockage informatique [5]. Les applications de l'électronique de spin nécessitent des matériaux combinant des propriétés magnétiques et des propriétés de transport électronique. Cette combinaison demande la plupart du temps d'associer plusieurs matériaux dans une seule structure ayant les propriétés désirées. C'est ainsi que la plupart des dispositifs fonctionnels en électronique de spin,

capteurs et mémoires pour l'essentiel reposent sur des hétéro-structures comportant des couches minces de métaux ferromagnétiques [6]. Donc le concept général est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux.

Ce domaine de l'électronique a émergé dans les années 1988-1989 (Baibich88-Binash89) avec la découverte d'un effet résistif dépendant de l'aimantation dans un système multicouche : la magnétorésistance géante (GMR) (giant magneto Resistance) [7]. L'intérêt pour ce phénomène physique a pris une ampleur considérable une dizaine d'années plus tard avec son exploitation progressive pour la réalisation de capteurs magnétiques dans les dispositifs commerciaux très courants comme les têtes de lecture des disques durs. D'autres voies sont possibles pour créer des matériaux aux propriétés utiles en électronique de spin. Par exemple, on pourrait développer des dispositifs fondés sur des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS).

Les premières études ont porté sur les semi-conducteurs II-VI comme le CdTe ou le HgTe dopés par du Mn. L'effort de recherche s'est ensuite orienté sur les matériaux III-V suite à l'observation du ferromagnétisme dans le  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  ( $x \approx 0,18$ ) et dans le  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  ( $0,015 \leq x \leq 0,07$ ) [8]. Depuis 1996, le  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  est le semi-conducteur ferromagnétique le plus étudié, son ferromagnétisme ainsi que celui des autres DMS III-V et II-VI est en grande partie compris. Beaucoup d'expérience d'injection d'un courant polarisé en spin à partir de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  dans GaAs ont été réalisées avec succès, démontrant l'intérêt des DMS pour l'électronique de spin.

### **II-3 Les quatre principes de base de la spintronique**

#### **II-3-1 Le premier principe : Asymétrie de spin des porteurs du courant.**

Dans un matériau non magnétique, qu'il soit métallique, isolant ou semi-conducteur, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est le même. Dans un matériau magnétique, par contre, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent, puisque c'est justement cette différence qui donne lieu à l'apparition d'un moment magnétique macroscopique non nul. Dans les métaux magnétiques usuels (fer, cobalt, nickel

et leurs alliages), les électrons responsables du magnétisme sont les mêmes que les électrons mis en jeu dans le transport électrique.

### **II-3-2 Le deuxième principe : l'approximation de Mott**

Dans un métal, le mouvement des électrons est freiné par la diffusion due aux impuretés du réseau, aux défauts (dislocations, joints de grain, ...) et aux excitations collectives (phonons, magnons): c'est l'origine de la résistance électrique. En première approximation, lors des collisions et autres diffusions subies par les électrons lors du passage du courant, la probabilité de diffusion avec retournement du spin est négligeable. En d'autres termes, le spin des électrons est, en première approximation, conservé. On peut donc considérer que les deux espèces électroniques (électrons de spin up et de spin down) conduisent le courant en parallèle [9].

### **II-3-3 Le troisième principe : diffusion dépendant du spin.**

Par ailleurs, tout phénomène de diffusion nécessitant un état final dans lequel la particule peut être diffusée, on comprend tout de suite que dans un métal magnétique, puisque le nombre d'électrons (et donc la densité d'états vides) est différent pour les électrons de spin up et de spin down, la probabilité de diffusion va être différente selon que le spin des électrons conducteurs du courant est parallèle (up) ou antiparallèle (down) par rapport à l'aimantation macroscopique locale.

### **II-3-4 Le quatrième principe : Accumulation de spin**

Enfin, lorsque le courant est injecté d'un matériau magnétique vers un matériau non magnétique, un désaccord apparaît à l'interface puisque le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent dans le métal magnétique alors qu'il est identique dans le métal non magnétique. Le système doit donc passer d'un état de déséquilibre de spin vers un état d'équilibre de spin, ce qui induit l'apparition d'une zone de transition dans laquelle l'asymétrie de spin décroît progressivement. La faible probabilité des diffusions avec renversement du spin, conduit à une longueur de transition, appelée longueur de diffusion de spin.

**II-4 La magnétorésistance géante des spins :****II-4-1 La magnétorésistance (MR) :**

La base de la magnétorésistance consiste à placer sur le parcours des électrons libres de très fines couches ferromagnétiques polarisées, tel le nickel ou le cobalt. La mobilité des électrons est alors très différente suivant que l'orientation de leur spin est identique ou opposée à celle de l'aimantation de ces couches.

Les électrons du courant qui ont une orientation de spin contraire à celle du matériau traversé vont être pour la plupart diffusés et ressentir une résistance magnétique élevée, tandis que les autres vont pouvoir circuler sans difficulté. Plus la polarisation de spin du matériau est forte, plus la magnétorésistance de la structure considérée est élevée.

On peut ainsi avoir des mobilités des électrons du courant vingt fois plus importantes suivant l'orientation de leur spin: c'est un peu comme si, sur une autoroute, la circulation se faisait sur deux files de voitures (ici les deux canaux indépendants de résistivité différente) dont l'une allait 20 fois plus vite que l'autre. La variation d'un champ magnétique extérieur qui va moduler la polarisation de spin des couches ferromagnétiques va donc directement pouvoir influencer sur la résistance du matériau. L'intérêt de la magnétorésistance est de pouvoir moduler la résistance dans un matériau suivant l'orientation des spins du matériau en question, qui eux varient sous l'effet d'un champ magnétique.

**II-4-2 La magnétorésistance géante (GMR) :**

La magnétorésistance géante est la chute considérable de la résistance électrique d'une multicouche magnétique provoquée par un champ magnétique. Elle consiste en un empilement alterné de couches de métal ferromagnétique et de métal non magnétique d'épaisseur individuelle de l'ordre du nanomètre [10-11]. Lorsque les électrons doivent traverser plusieurs matériaux aimantés, leur spin sera aligné ou pas avec les différents champs magnétiques, et la résistance électrique qu'ils subiront va changer. Si deux couches ferromagnétiques adjacentes sont aimantées dans des sens différents (on parle de configuration antiparallèle), alors les électrons ne pourront pas avoir un "bon spin" dans aucune des deux couches, et ils seront alternativement faiblement puis fortement diffusés dans l'un des matériaux : la résistance résultante sera grande [12].

Si au contraire, les ferromagnétiques sont aimantés dans le même sens (configuration parallèle), les électrons ayant la même orientation de spin que l'aimantation passent d'une couche à l'autre à travers l'épaisseur non magnétique sans être freinés, et il se crée un fort courant. Par exemple si les deux couches sont polarisées par des spins up, alors les électrons de même configuration ne verront qu'une très faible résistance électrique, tandis que ceux de spin down verront une très grande résistance dans les deux couches [13-14].

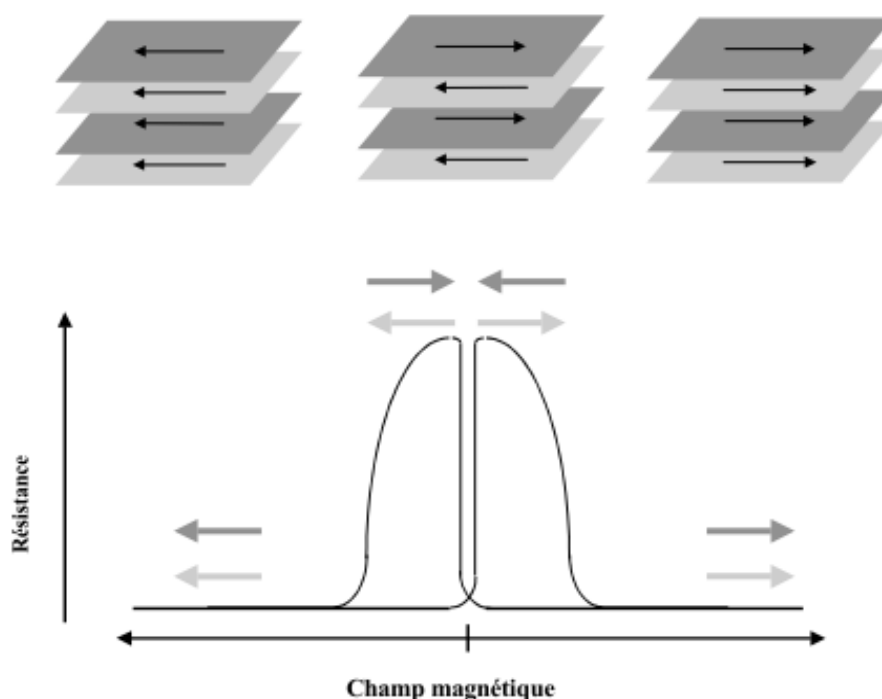


Figure II.1 : Représentation schématique de la Magnétorésistance Géante. [13-15]

*Sous l'application d'un champ magnétique, une diminution de la résistance accompagne le passage progressif d'un alignement antiparallèle des aimantations à champ nul à un alignement parallèle à fort champ. Pour plus de clarté seules les couches magnétiques sont représentées (les flèches indiquent leur direction d'aimantation).*

Un autre effet semblable à la magnétorésistance géante (*GMR*), appelé la magnétorésistance tunnel (*TMR*), qui est observé dans des jonctions tunnel (*métal ferromagnétique/isolant/métal ferromagnétique*). La structure caractéristique, associée à ces deux effets, est composée de deux matériaux ferromagnétiques séparés par un matériau non magnétique (*couche métallique pour la GMR ou isolante pour la TMR*).

### II.4.3 La magnétorésistance tunnel (TMR)

Un effet similaire à la magnétorésistance géante, appelé magnétorésistance tunnel (TMR) a été observé dans des systèmes constitués de deux électrodes ferromagnétiques (couche libre et couche piégée) séparées par une fine couche isolante (appelée barrière tunnel) dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre. La couche piégée joue le rôle de couche de référence, son aimantation étant figée soit par couplage avec une couche fortement antiferromagnétique, soit du fait de son caractère magnétique plus dur (champ coercitif plus élevé). L'autre couche ferromagnétique conserve la possibilité de changer son orientation selon celle du champ magnétique appliqué.

En 1975, après les premières expériences de Tedrow et al. sur le transport tunnel dépendant du spin [16], Jullière [17] observe la magnétorésistance tunnel dans une tricouche Fe/GeO<sub>x</sub>/Co (GeO<sub>x</sub>; oxyde de germanium amorphe) à basse température. L'effet disparaît par application d'une faible tension ou par élévation de la température.

S'inspirant du travail de ses prédécesseurs, Jullière a développé un modèle basé sur deux hypothèses pour rendre compte de cette TMR. La première hypothèse est que le spin de l'électron est conservé lors du transport tunnel. La seconde est que la probabilité de transmission des électrons à travers la barrière est proportionnelle à la densité d'états au niveau de Fermi dans l'électrode réceptrice. Le nombre d'électrons candidats au passage est proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi dans l'électrode émettrice. Le courant pour chaque canal de spin est donc proportionnel au produit des densités d'états au niveau de Fermi des deux électrodes.

Les densités d'états des électrons de spins majoritaire et minoritaire ( $n \downarrow$  et  $n \uparrow$ ) sont représentées par des paraboles décalées en énergie. Ce décalage en énergie induit ce que Jullière définit comme la polarisation  $P$  des matériaux ferromagnétiques :

$$p = \frac{n \downarrow - n \uparrow}{n \downarrow + n \uparrow} \quad (II-1)$$

Dans une configuration parallèle des aimantations des deux matériaux ferromagnétiques, la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire est importante dans l'électrode émettrice F1 et dans l'électrode réceptrice F2. La résistance correspondante est donc faible  $r \uparrow$  pour ce canal de spin, alors que la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin minoritaire est faible dans les deux électrodes, la résistance tunnel  $R \downarrow$  dans ce cas est importante. Par conséquent, le courant est principalement dû au canal de spin majoritaire. La résistance globale de la jonction tunnel magnétique dans l'état parallèle est donnée par :

$$R_{\uparrow\uparrow} = \frac{r \downarrow \cdot R \uparrow}{r \downarrow + R \uparrow} \quad (II-2)$$

Dans la configuration d'aimantations antiparallèles, la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire ou minoritaire est faible soit dans l'électrode émettrice F1 soit dans l'électrode réceptrice F2. Les deux canaux conduisent de façon équivalente et globalement plus faible que dans le cas d'aimantations parallèles. Par conséquent, les résistances tunnel des électrons de spins majoritaires  $R \uparrow$  et spins minoritaires  $R \downarrow$  sont moyennes. La résistance totale de la jonction tunnel magnétique dans l'état antiparallèle est :

$$R_{\uparrow\downarrow} = \frac{R \downarrow \cdot R \uparrow}{R \downarrow + R \uparrow} \quad (II-3)$$

La faible résistance  $r \uparrow$  rend  $R_{\uparrow\uparrow}$  plus faible que  $R_{\uparrow\downarrow}$ . Un changement de configuration des aimantations d'un état parallèle vers un état antiparallèle entraîne donc un changement de courant électrique à travers la barrière tunnel.



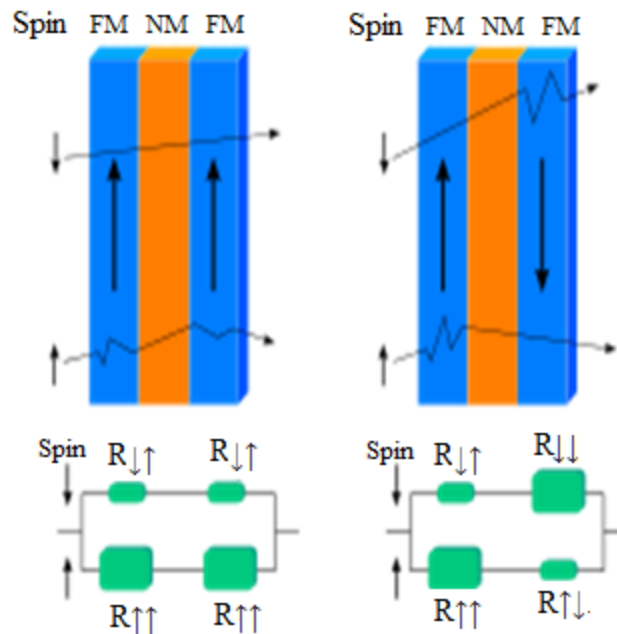


Figure II-2 La magnéto-résistance tunnel. [16]

La magnéto-résistance tunnel est définie comme la variation relative de la résistance du système entre ses deux valeurs extrêmes :

$$TMR = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \quad (II-4)$$

Après plusieurs tentatives, ce n'est que vingt ans plus tard, en 1995 que Moodera et al. [18] ont pu observer une TMR conséquente à température ambiante mesurée sur une jonction de type CoFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co ou NiFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co. La TMR atteinte est 11.8% à 295 K.

### II.5 Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) :

Les termes de semi-conducteur magnétique dilué (DMS pour Diluted Magnetic Semiconductor) ou de semi-conducteur semi magnétique ont été employés à partir des années soixante lorsque ces semi-conducteurs présentaient une phase magnétique (appelée verre de spin).

Les (DMS)s ont commencé à voir le jour dans les années 70 avec l'introduction d'impuretés magnétiques (Mn, Fe, Co) dans une matrice de semiconducteur à base de II-VI non dopés, ces (DMS)s sont paramagnétiques à faible concentration en impuretés magnétiques, et présentent des phases verre de spin ou antiferromagnétiques à forte concentration en raison des interactions de super échange entre les états d-d. Ce n'est qu'en 1997 que par modulation de dopage de type p de puits quantiques CdMnTe, que le ferromagnétisme induit par les porteurs a pu être obtenu [19]. Entre temps le premier DMS à base de semiconducteur III-V a pu être fabriqué en incorporant du Manganèse (Mn) dans une matrice InAs [20]. L'InMnAs a montré des propriétés ferromagnétiques car le Mn est un donneur des électrons dans un semi-conducteur III-V ce qui induit le ferromagnétisme à travers les trous. L'archétype de ces (DMS)s est le GaMnAs qui a certainement été le plus étudié, le plus demandé dans le marché et qui détient le record de la plus grande température de Curie avec  $TC = 173 \text{ K}$  [21].

Un semi-conducteur magnétique dilué est un matériau allié à la fois les propriétés magnétiques et semi-conductrices. L'idée de ces matériaux vient de la volonté de maîtriser les propriétés magnétiques du matériau, et donc les propriétés liées aux spins, au travers des propriétés semi-conductrices. La dénomination « dilué » provient du fait que les composants de la partie magnétique du matériau sont dilués dans la partie semi-conductrice, et que cette nouvelle structure est résulte essentiellement à partir de la structure mère d'un semi-conducteur binaire [22], dans lequel une certaine quantité d'atomes du semiconducteur hôte est substitué par des atomes portant un moment magnétique. La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques. C'est l'une des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin.

On peut distinguer deux grandes familles de semi-conducteurs magnétiques, la première est constituée de matériaux semi-conducteurs dans lesquels on introduit en grande quantité des éléments magnétiques (métaux de transitions ou terres rares) de sorte que les atomes magnétiques s'ordonnent sur un réseau périodique formant avec les atomes de la matrice un réseau cristallin défini et donc une phase parfaitement définie.

Ces matériaux sont parfois appelés (CMS)s (Concentrated Magnetic Semiconductors). Bien que certains de ces matériaux présentent des comportements ferromagnétiques et des températures de mise en ordre parfois supérieures à la température ambiante, la difficulté à les intégrer dans les filières existantes de la microélectronique rend leur intérêt limité.

C'est pour cette raison que l'approche consistant à utiliser des autres types des semi-conducteurs magnétiques dilués (Diluted Magnetic Semiconductors DMS) semble plus prometteuse. L'approche DMS est sensiblement différente de la précédente. Ici, on va encore introduire des ions magnétiques (principalement les métaux de transition légers) dans une matrice semiconductrice, mais dans des quantités suffisamment faibles pour ne pas modifier la structure cristalline de la matrice. Pour cela, on va travailler avec des concentrations de quelques dixièmes à quelques pourcents en général.

Des recherches continuent dans ce sens pour avoir un DMS dont la température de Curie soit plus grande que la température ambiante. Nous nous intéressons dans notre travail aux semi-conducteurs magnétiques dilués III-V à base de phosphore de type  $A_{1-x}MT_xP$ , ( $A=B, Al, Ga, In$ ) et MT représente le métal de transition est soit V, Cr, Mn et Fe.

## **II.6 Les avantages des (DMS)s III-V à base de phosphore :**

Ces matériaux sont très présents dans les recherches sur l'électronique de spin car ils possèdent quelques avantages intrinsèques : grands temps de vie, (jusqu'à 100 ans) des porteur polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres ; forte efficacité dans la polarisation et l'injection de spins ; localisation des porteurs au sein d'hétérostructures dans des puits quantiques ou des boites quantiques. Ajoutons à cela toutes

les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux : ajustement du gap, du paramètre de maille et des contraintes, en fonction des besoins.

Ces matériaux ont également quelques propriétés magnétiques intéressantes :

- L'existence, au-delà de la température ambiante d'une phase ferromagnétique.
- L'importance de leur facteur de Landé, qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, assure un *Splitting Zeeman* conséquent. Les propriétés dépendantes du spin, telles que la rotation de Faraday géante sont ainsi amplifiées et un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi.
- Possédant des températures de curie plus élevés que les semiconducteurs III-V à base de nitrure.

## **II-7 Interactions magnétiques dans les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)s**

### **II-7-1 L'interaction d'échange sp-d :**

Les propriétés intéressantes des (DMS)s viennent de la présence de deux systèmes de spin différents. D'une part un système de spin 1/2 lié aux porteurs de charge du semi-conducteur. D'autre part un système de spin 5/2 lié aux ions Mn. Ces 2 systèmes de spin se couplent par l'interaction d'échange sp-d. Dans l'Hamiltonien qui décrit le comportement des électrons dans le semi-conducteur il faut donc ajouter un terme qui décrit cette interaction. On écrit, d'après Bastard et Kossut [23], ce terme sous la forme d'un Hamiltonien d'Heisenberg :

$$H_{ech} = \sum_{R_j} J(R_i - r) S_i s \quad (\text{II.5})$$

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

Les ions des (MT) étant répartis aléatoirement, l'ordre cristallographique de la structure zinc-blende est brisé. En utilisant l'approximation du cristal virtuel qui consiste à

remplacer la somme sur les sites des  $MT$  par une moyenne sur tous les sites cations multipliée par la concentration de  $MT$  ( $x$ ), l'hamiltonien peut s'écrire sous la forme:

$$H_{ech} = \sum_R J(R-r) S s. \quad (\text{II.6})$$

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

$$H_{ech} = -xN_0 \alpha \langle S \rangle s. \quad (\text{II.7})$$

$$H_{ech} = -xN_0 \beta \langle S \rangle s. \quad (\text{II.8})$$

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

### II-7-2 Double échange :

Jonker et van Santen [24, 25] ont observé, dans les manganites substitués,  $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ , où D est un cation alcalino-terreux divalent, une forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique de certains de ces composés. Pour expliquer ceci, Zener [26], a proposé un mécanisme, appelé de le double échange, dans lequel il fait intervenir les ions oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse de charges +3 et +4, qui sont séparés par une distance trop grande et, pour lesquels, l'échange direct (cation-cation) est nul. La configuration du système (Figure II-3), avant et après le transfert électronique, peut être décrite par les fonctions d'onde dégénérées  $\psi_1: \text{Mn}^{+3} \text{O}^{-2} \text{Mn}^{+4}$  et  $\psi_2: \text{Mn}^{+4} \text{O}^{-2} \text{Mn}^{+3}$ . En raison de leur dégénérescence, ces fonctions peuvent être combinées pour obtenir deux autres fonctions d'onde, plus exactes:  $\psi_+ = \psi_1 + \psi_2$  et  $\psi_- = \psi_1 - \psi_2$ .

L'énergie du système sera minimale lorsque l'orientation des spins des cations de manganèse voisins sera parallèle, conduisant ainsi à des interactions ferromagnétiques et, en même temps, à une délocalisation des électrons

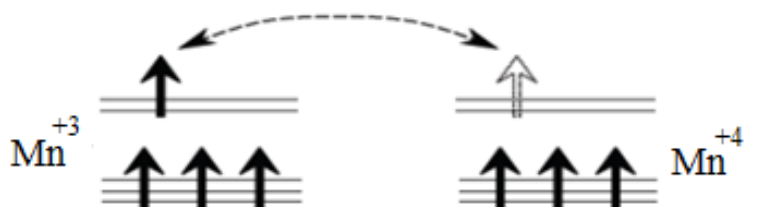


Figure II-3 : Double échange. Cas de deux ions  $Mn^{+4}$  et  $Mn^{+3}$ .  
 $Mn^{+3} : [Ar]4s^0 3d^4$  et  $Mn^{+4} : [Ar]4s^0 3d^3$

### II-7-3 Super échange :

Le super-échange est un processus où les deux ions magnétiques dans les semi-conducteurs ferromagnétiques de type p sont corrélés via une interaction d'échange cinétique entre ces ions et la bande de valence. Dans beaucoup d'oxydes de métaux de transition (MT), ou des matériaux proches, les interactions magnétiques entre les ions des (MT) sont régulées par un anion intermédiaire

### II-7-4 Le couplage RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida) :

Le mécanisme RKKY a été introduit pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares, et l'étude détaillée de Yoshida sur les différentes interactions [27]. En effet, dans ces matériaux, l'orbitale atomique non complètement pleine qui porte le moment magnétique est une orbitale profonde, et ainsi le modèle de ferromagnétisme pour les métaux de transition ne peut s'appliquer. L'interaction RKKY est une interaction d'échange indirecte très forte entre les moments localisés portés par les orbitales 4f des terres rares, réalisée par l'intermédiaire des électrons de conduction. Dans ce modèle, le signe du couplage J dépend de la distance entre deux ions magnétiques, alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique (figure I.2).

Ce modèle a ensuite été appliqué pour expliquer le couplage ferromagnétique/antiferromagnétique entre deux couches minces d'un métal ferromagnétique séparées par une couche mince d'un métal non-magnétique donnant lieu à un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches selon l'épaisseur de la couche non-magnétique.[28]

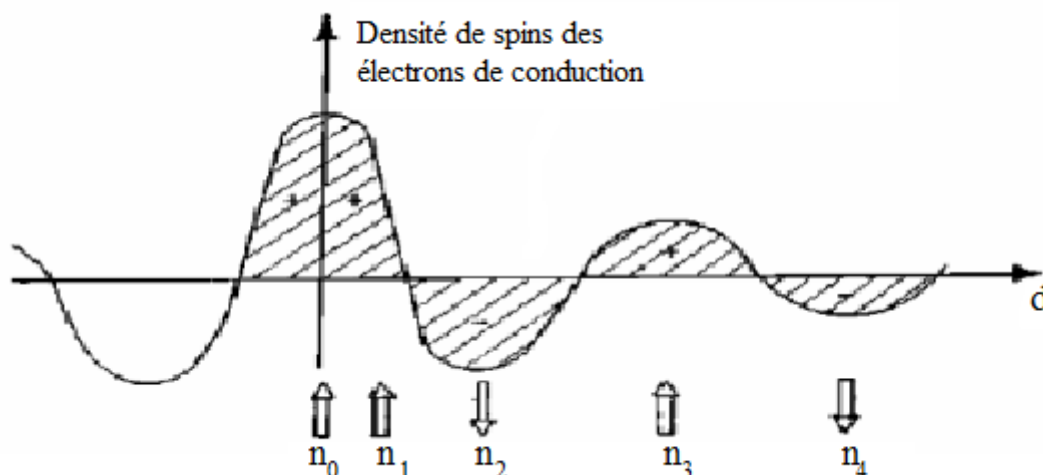


Figure II.4 : Représentation schématisée de l'interaction d'échange indirecte RKKY isotrope. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement  $d$  de l'ion magnétique situé en site  $n_0$ .  $\uparrow$  et  $\downarrow$  représentent l'orientation des moments magnétiques. [28]

### II-8 Définition d'un matériau demi-métallique :

Dans les années 1980 de Groot et al [29] sont les premiers qui ont postulé l'existence de ce nouveau type de matériau, un demi-métal. Par définition, de tels matériaux ont le niveau de Fermi à l'intérieur de l'intervalle d'énergie de la densité d'états pour une orientation de spin mais possèdent caractère métallique pour l'autre orientation de spin, cela signifie que une polarisation entre les spins se produit au niveau de Fermi. Cette polarisation ( $P$ ) peut être définie comme suit:

$$P = \frac{N^\downarrow(E_F) - N^\uparrow(E_F)}{N^\downarrow(E_F) + N^\uparrow(E_F)} \quad (\text{II.9})$$

Depuis son introduction par de Groot et ses collègues, la notion de demi-métallique ferromagnétisme a suscité un grand intérêt. La demi-métallique ferromagnétisme idéale n'ont

qu'une seule direction de spin pour la conduction: la structure de bande à spin polarisé présente un comportement métallique pour un canal de spin, tandis que l'autre présente un gap au niveau de Fermi. En raison du gap pour un sens de spin, théoriquement la densité d'états à une polarisation en spin égale à 100 % au niveau de Fermi. Ce gap est observé pour la densité d'états dans une direction des spins au niveau de Fermi, par exemple les spins majoritaires, de sorte que  $N^\downarrow(E_F) = 0$ , mais dans l'autre direction des spins minoritaires  $N^\uparrow(E_F) = 1$  (figure II.5). Cela provoque également une polarisation en spin égale à 100%.

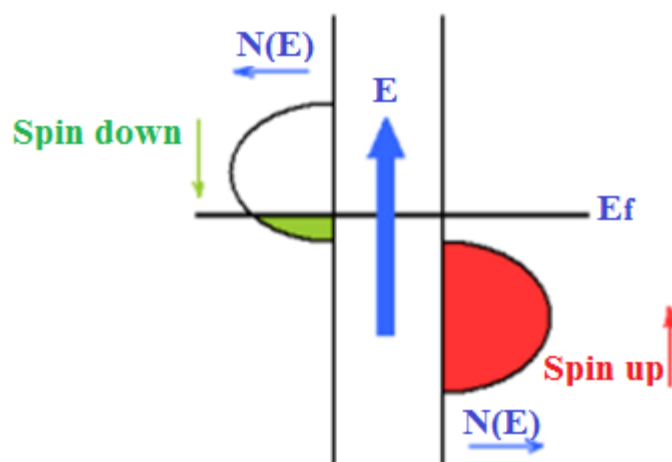


Figure II.5 : Schéma d'un matériau demi-métallique ferromagnétique.



**II-9. Référence :**

- [1]. S.A. Wolf, et al, Science 294, 1488, **2001**.
- [2]. Gary A. Prinz. Magnetoelectronics. Science, 282, (5394), 1660, **1998**.
- [3]. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friedrich, and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett, 61, 2472, **1988**.
- [4]. G.A. Prinz, Science, 282 (5394), 1660–1663, **1998**.
- [5]. S. Parkin, X. Jiang, C. Kaiser, A. Panchula, Proceedings of the IEEE, 91(5), 661– 680, **2003**.
- [6]. M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, Phys. Rev. Lett, 61(21), 2472–2475, **1988**.
- [7]. K. Fadel pour Science.gouv.fr novembre 2007 GMR magnétorésistance Géante, **2007**.
- [8]. A.E. Berkowitz, J.R. Mitchell, Phys. Rev. Lett, 68 (25), 3745–3748, **1992**.
- [9]. B. Dieny, V. S. Speriosu, S. Metin, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, P. Baumgart , and D. R. Wilhoit, Magnetotransport properties of magnetically soft spin-valve structures (invited), 35th annual conference on magnetism and magnetic materials, 69, pp. 4774-4779, **1991**.
- [10]. D.H. Mosca, F. Petroff, A. Fert, P.A. Schroeder, W.P. Pratt, et R. Loloee, J. Magn. Mag Mater. L1. 94. **1991**.
- [11]. G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, “Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange”. Phys. Rev. B 397, 4828-4830, **1989**.
- [12]. M. Marins de castro suza, “Commutation processionnelle de mémoire magnétique avec polariseur à anisotropie perpendiculaire”, Thèse de doctorat, Université de Grenoble . **2011**.
- [13]. P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, & H. Sowers, Physical Review Letters, **57** (19), 2442, novembre **1986**.
- [14]. C. Carbone and S. F. Alvarado, Physical Review B, '36 (4), 2433, août **1987**.
- [15]. L. L. Hinchey & D. L. Mills, Physical Review B, 33 (5), 3329, mars **1986**.
- [16]. P.M. Tedrow, R. Meservey, “Spin-dependent tunnelling into ferromagnetic nickel”, Phys. Rev. Lett. 26, 192-195, **1971**.
- [17]. M. Julliere. “Tunneling between ferromagnetic films”, Phys. Lett. A, 54 3, 225-226, **1975**.

- [18]. J.S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, R. Meservey, "Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions", *Phys. Rev. Lett.* 74, 3273-3276, **1995**.
- [19]. E. Arras, Étude théorique de la structure et de la stabilité des alliages GeMn dans le cadre de la spintronique Soutenance thèse doctorat, 22 avril **2010**.
- [20]. F. Cardarelli, *Materials Handbook : A Concise Desktop Reference*, Springer Verlag, 2e éd., 1340 p. **2008**.
- [21]. P. Cayez, « Négociier et survivre : La stratégie de Rhône-Poulenc pendant la Seconde Guerre mondiale » [archive], dans *Histoire, économie et société*, vol. 11, no 11-13, pp. 479-491
- [22]. F. Dagognet, *Tableaux et langages de la chimie : Essai sur la représentation*, Champ Vallon, 210 p, **2002**.
- [23]. G. Bastard, C. Rigaux, Y. Guldner, J. Mycielski, A. Mycielski. *J. Phys.*, 39, (1), 87, **1978**.
- [24]. G. H. Jonker et J. H. van Santen, *Physica*, 16, 337, **1950**.
- [25]. J. H. van Santen et G. H. Jonker, *Physica*, 16, 599, **1950**.
- [26]. C. Zener, *Phys. Rev.* 83, 299, **1951**.
- [27]. M. A. Rudermann and C. Kittel, *Phys. Rev.* 96, T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* 16 (1956); K. Yoshida, *Phys. Rev.* 106. **1958**.
- [28]. K. Sato, H. Katayama – Yoshida, *Physica E*, 10, 251, **2001**.
- [29]. R. A. de Groot and F. M. Mueller, *Phys. Rev. Lett.*, 50, 2024, **1983**.

# ***CHAPITRE III***



***Méthodes de calcul***

Les méthodes de calcul utilisées sont des techniques qui permettent de déterminer la structure électronique d'une association de particules élémentaires, les ions et les électrons en interaction. De nombreux théoriciens ont contribué à l'essor de ces méthodes de calcul, il y a eu parallèlement le développement de l'informatique qui a permis de faire de la simulation numérique avec comme point de départ l'équation de Schrödinger. Les solutions de cette équation reposent sur certain nombre d'approximations.

### III-1. Les approximations de base :

#### III-1.1. Hamiltonien exact du cristal: [1, 2]

On considère un système en mécanique quantique possédant plusieurs particules en interaction ( $N$  noyaux +  $M$  électrons), l'hamiltonien total ( $\hat{H}_T$ ) associé à ce système, est la somme de l'opérateur énergie cinétique total  $\hat{T}_T$ , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes  $\hat{V}_T$  :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T \quad (\text{III.1})$$

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

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

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 :

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

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}i}^2}{m_e} : \text{Énergie cinétique des } M \text{ électrons de masse } m_e$$

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

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

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

Soit :

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

### III-1.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [3], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, ceci est dû au rapport  $M_n/m_n \approx 1800$ , cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques. Dans ce cas, la fonction d'onde totale du système  $\psi_R(\vec{R}, \vec{r})$  peut, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux  $\Phi(\vec{R})$ , et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons  $\psi_R(\vec{r})$  [4].

$$\psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R}) \psi_R(\vec{r}) \quad (\text{III.4})$$

Dans le cadre de cette approximation nous pouvons alors considérer les électrons qui seront traités de façon adiabatique [3]. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couplés ( $i \neq j$ ) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique  $\psi_R(\vec{r})$ , et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient alors une

constante qu'on peut choisir comme une nouvelle référence des énergies. Les conséquences de cette double simplification peuvent mesurer l'évolution des termes contenus dans l'hamiltonien total du système (équation III.2 et III.3) et le nouvel hamiltonien issu de l'approximation de Born-Oppenheimer (équation III.5 et III .6) [2, 5, 6].

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{III.5})$$

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{III.6})$$

### III-1.3. Approximation de Hartree :

Cette approximation est due à *Douglas Hartree* en 1928 [7,8], 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 [9] :

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

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 [10], s'écrit sous la forme :

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

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

$V_{ext}(\vec{r})$  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  $i^{\text{ème}}$  électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons [11]. 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.

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

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

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

Somme étendue aux  $N_e$  états mono-électroniques occupés.

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

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

Le potentiel de Hartree  $V_i(\vec{r})$ , donné par la relation (III.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 (III.11). C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ auto-cohérent [9].

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  $\tilde{\rho}(\vec{r})$ .

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

#### III-1.4. Approximation de Hartree-Fock :

En 1930 Fock [12] a montré que les solutions de l'hamiltonien de l'expression (III.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'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

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

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques 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 [13] 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 Slater* » [14].

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

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



La fonction  $\psi$  donnée par l'équation (III.15) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule [15] :

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

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 [16].

## III-2. Présentations de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

### III-2.1. Introduction :

Une autre manière de formuler et de résoudre le problème de la structure électronique du solide est d'utiliser la théorie de fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) de Hohenberg et Kohn [17] qui consiste à écrire l'énergie totale du système des électrons en interactions comme une fonctionnelle de la densité électronique. La DFT est définie comme une théorie exacte permettant de déterminer l'état fondamental d'un système à  $N$  électrons [18].

La détermination des propriétés électroniques d'un système à  $N$  électrons revient en principe à la détermination de la fonction d'onde  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ , où  $r_i$  représente la position de chaque électron  $i$ . La fonction d'onde  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  est solution de l'équation de Schrödinger électronique :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{III.17})$$

Où l'hamiltonien  $H$  du système d'électrons (de masse  $m_e$  et charge  $e$ ) en interaction dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , les noyaux étant considérés comme fixes, est la somme de trois termes :

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2}_T + \underbrace{\sum_i^N V(r_i)}_{V_{ext}(r)} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|}}_{V_{ee}} \quad (\text{III.18})$$

Dans l'équation (III.18),  $T$  désigne l'énergie cinétique du système et  $V_{ee}$ , le potentiel d'interaction entre les électrons. Le potentiel externe,  $V_{ext}(r)$  est dans le cas présent le potentiel d'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux repérés par un indice  $\alpha$  :

$$V(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}}$$

La résolution de l'équation (III.17) devient très vite complexe en raison du terme d'interaction entre les électrons  $V_{ee}$ . La DFT constitue donc, en quelque sorte, une alternative à ce problème.

### III-2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [17], qui s'applique à tout système de  $N$  électrons interagissant dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  et dont l'état fondamental (appelé GS pour *ground-state*) est non dégénéré.

#### ***Théorème1:***

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

$$\rho(r) = N \int \Psi_{GS}^*(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \Psi_{GS}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) dr_1 dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (\text{III.19})$$

détermine de manière unique le potentiel externe  $V_{ext}(r)$ .

Dans le terme « unique » nous devons comprendre « unique à une constante additive près ». En effet, la fonction d'onde GS du système (*La fonction d'onde GS du système doit être normalisée dans III.19*), et par conséquent la densité de charge, n'est pas modifiée si une constante est ajoutée au potentiel externe [19].

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

### ***Théorème 2 :***

Le second théorème de Hohenberg et Kohn [20, 21] découle du premier théorème et reconsidère le principe variationnel d'énergie en fonction de la densité électronique. Il suppose l'existence d'une fonctionnelle universelle de la densité,  $F[\rho]$ , indépendante du potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , qui s'écrit :

$$F[\rho] = \langle \Psi_{GS}^{[\rho]} | T + V_{ee} | \Psi_{GS}^{[\rho]} \rangle = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{III.20})$$

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

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

$$E = E[\rho] = F[\rho] + \int dr V_{ext}(r) \rho(r) \quad (\text{III.21})$$

et dont les propriétés sont :

a) La valeur minimale de  $E[\rho]$ , où  $\rho(r)$  est normalisée par  $\int dr \rho(r) = N$ , est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental (Eq III.19). En d'autres termes, la vraie densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise  $F[\rho]$  [17, 22].

b) La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système.

Par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique (III.17). La DFT suppose que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle  $F[\rho]$ .

### III-2.3. L'idée de Kohn et Sham :

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [23], de considérer un système fictif de  $N$  électrons indépendants ( $V_{ee} = 0$ ), dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les  $N$  orbitales  $\psi_i$  des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales  $\psi_i$  :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{III.22})$$

L'intérêt de l'introduction de ce système fictif est que l'on peut désormais exprimer la fonctionnelle de l'énergie cinétique en fonction des orbitales  $\psi_i$  :

$$T_s(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \Delta \psi_i(r) dr \quad (\text{III.23})$$

(L'indice  $s$  fait référence à single particule)

A partir de la densité (III.22), on peut définir la fonctionnelle relative à l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree).

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{III.24})$$

Le lien avec le système en interaction se fait en définissant une énergie d'échange et de corrélation par

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + V_{ee}[\rho] - E_H[\rho] \quad (\text{III.25})$$

On notera que cette énergie d'échange et corrélation (III.25) contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction, que l'on avait négligé en considérant le système fictif d'électrons indépendants.

Avec cette définition de l'énergie d'échange et corrélation, le théorème de Hohenberg et Kohn exprime que l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle :

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(r)V^{ext}(r) dr \quad (\text{III.26})$$

Où la densité électronique est définie par l'expression (III.22).

#### III-2.4. Equations de Kohn et Sham :

Pour mener à bien le calcul de la minimisation de l'énergie totale, telle qu'elle est définie dans la relation (III.26), Kohn et Sham ont appliqué le principe variationnel, non pas par rapport à  $\rho(r)$ , mais par rapport aux orbitales [24]. Pourtant, les orbitales ne peuvent pas varier arbitrairement car elles doivent être orthonormales (car sinon la densité et l'énergie cinétique n'auraient pas la même forme). Il faut donc contraindre

$$\int \psi_i^*(r)\Delta\psi_j(r) dr = \delta_{ij} \quad (\text{III.27})$$

On définit alors la fonctionnelle

$$\Omega = E[\rho] - \sum_{ij} \epsilon_{ij} \int \psi_i^*(r)\psi_j(r) dr ,$$

Où les coefficients  $\mathcal{E}_{ij}$  sont des multiplicateurs de Lagrange. Le minimum de  $E(\rho)$  avec les contraintes (Eq. III.27) est ensuite donné par la solution :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{eff} \right) \psi_i = \sum_j \mathcal{E}_{ij} \psi_j \quad (\text{III.28})$$

Avec :

$$V^{eff}(r) = V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{III.29})$$

Comme le potentiel  $V^{eff}(r)$ , appelé aussi potentiel de Kohn-Sham, est réel (c'est la dérivée fonctionnelle d'une énergie par une densité, qui sont tous deux réels), le hamiltonien effectif de l'équation (III.28) est hermitique. Donc la matrice  $\mathcal{E}_{ij}$  est hermitique et on peut la diagonaliser. C'est ainsi que l'on obtient les fameuses équations de Kohn-Sham [25]:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{eff} \right) \psi_i = \mathcal{E}_{ij} \psi_i \quad (\text{III.30})$$

Dans les codes de calcul de structures électroniques reposant sur la DFT, la minimisation de l'énergie totale du système se fait donc en résolvant de façon autocohérente les équations de Kohn-Sham (Eq. III.30). Ce sont des équations de type Schrödinger, dont les solutions sont des orbitales monoélectroniques. Après résolution des équations (III.30), l'énergie totale du système dans son état fondamental est donnée par :

$$E_{GS} = \sum_i^N \mathcal{E}_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} dr$$

Le potentiel exprimé dans l'équation (III.29) qui apparaît sous la forme :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{III.31})$$

$V_{xc}(r)$  : est le potentiel d'échange et de corrélation

### III-2.5. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (connue sous le nom de LDA) permet de transformer la DFT, théorie à N corps exacte et inutile, en une théorie approchée mais très utile (et très utilisée). La LDA est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$  [9] (III.25 et III.29) :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr, \quad (\text{III.32})$$

Où  $\varepsilon_{xc}(\rho)$ , désigne l'énergie d'échange et de corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons, de densité  $\rho$ . Le potentiel d'échange et de corrélation correspondant (III.31) devient :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho}$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}^{LDA}(r) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (\text{III.33})$$

La résolution autocohérente des équations (III.33) est souvent connue dans la littérature sous le nom de méthode LDA.

La fonction  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [22]:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (\text{III.34})$$

Des valeurs précises de  $\varepsilon_c(\rho)$  sont disponibles par les calculs de Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [26]. Ces valeurs ont été interpolées pour avoir une forme analytique, de  $\varepsilon_c(\rho)$  [22]. Il existe ainsi différentes paramétrisations numériques ou analytiques, de  $\varepsilon_c(\rho)$ . L'une d'elles est plus connue des utilisateurs de programmes de diffusion multiple, il s'agit de la fonctionnelle d'échange et de corrélation de Hedin et Lundqvist (1971) [27].

Utiliser l'approximation de la densité locale (III.32) pour une molécule ou un solide revient à supposer que l'on peut obtenir l'énergie d'échange et de corrélation pour un système inhomogène en appliquant les résultats d'un gaz homogène d'électrons à des portions infinitésimales de la distribution électronique inhomogène, ayant chacune  $\varepsilon_c(\rho) dr$  électrons, puis étendue sur tout l'espace les contributions individuelles  $\varepsilon_c(\rho) \rho(r) dr$ . On peut appliquer la LDA à des systèmes dont la densité électronique ne varie pas trop mais, en réalité, il est difficile de justifier formellement son utilisation pour des systèmes très inhomogènes, telles que les molécules. L'impact de la LDA en physique des solides est resté limité jusqu'à la fin des années 1970, quand les travaux de Zunger et Freeman (1977) [28, 29] et ceux de Moruzzi et al. (1978) [30] ont montré la faisabilité de cette approche dans la détermination des propriétés des solides et ce avec une bonne précision.



N.B : Bien avant la méthode LDA, Slater (1951) [31] proposa la méthode  $X_\alpha$  comme une simplification de la méthode Hartree-Fock, en invoquant le modèle du gaz homogène d'électrons. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{x\alpha}(r) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (\text{III.35})$$

avec le potentiel local  $X_\alpha$

$$V_{x\alpha}(r) = -\frac{3}{2} \alpha \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (\text{III.36})$$

Dans l'expression (III.36),  $\alpha$  désigne un paramètre initialement égal à 1, qui par la suite, a été évalué de façon autocohérente pour tous les atomes neutres (Schwarz, 1972 [32]). Kohn et Sham ont réalisé que l'équation  $X_\alpha$  était équivalente à leur approximation de la densité locale, si la corrélation était ignorée et si  $\alpha = 2/3$ . La méthode  $X_\alpha$  peut donc être vue comme un formalisme de fonctionnelle de la densité, qui néglige la corrélation et qui utilise l'expression suivante pour l'énergie d'échange :

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8} \alpha \left( \frac{3}{4} \right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (\text{III.37})$$

La dérivée fonctionnelle de (III.37) donne le potentiel de l'équation (III.36).

### III-2.6. 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  $\mathcal{V}$ . C'est ce qu'on appelle l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation ou GGA) [10]. La fonctionnelle d'échange et de corrélation s'exprime alors à partir d'une fonction  $f_{xc}$  qui dépend de la densité en  $\mathcal{V}$ , et du gradient de la densité en  $\mathcal{V}$  :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r)) \quad (\text{III.38})$$

A nouveau, comme pour la LDA, il existe différentes paramétrisations de la GGA [21,9]. 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.

### **III-3. Procédure d'auto-cohérence du calcul du potentiel :**

Le calcul d'un potentiel auto-cohérent, ou d'une densité électronique auto-cohérente, consiste en fait à résoudre les équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente (*Self consistent field* « SCF ») [23]. La procédure habituelle est décrite sur le schéma de la figure (III.1).

Le point de départ du calcul est une structure cristalline, ou plus généralement des positions atomiques dans une cellule donnée (on peut donc traiter une structure désordonnée si l'on a des positions atomiques). Pour chaque type d'atome du système étudié, on calcule une densité de charge par un calcul atomique. Ensuite, compte tenu de la position des atomes dans le système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal qu'on appelle  $\rho_{in}$ , qui devient le point de départ du cycle d'auto-cohérence.

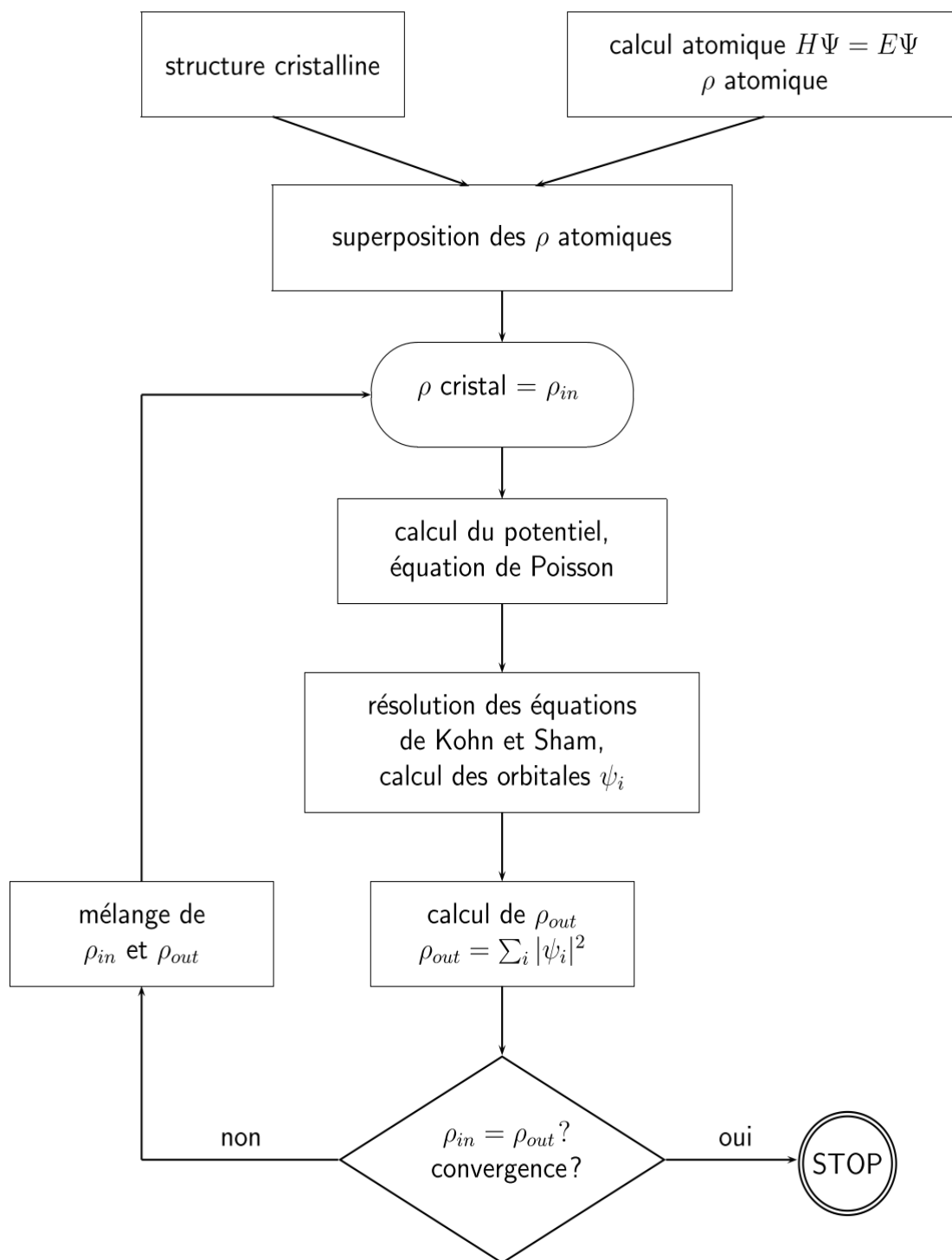


Figure III-1: schéma général de la procédure d'autocoherence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

Le cycle d'autocohérence se déroule alors comme suit. A partir de  $\rho_{in}$ , on calcule un potentiel en résolvant numériquement l'équation de Poisson. Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations de Kohn-Sham (III.30), que l'on résout par une technique de diagonalisation de système d'équations aux valeurs propres. Les vecteurs propres ainsi obtenus sont les fameuses orbitales  $\psi_i$  de Kohn et Sham, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique  $\rho_{out}$  (III.22). On compare ensuite  $\rho_{out}$  à  $\rho_{in}$ . Si elles sont différentes (ce qui est a priori le cas à l'issue de la première itération), on détermine un nouveau  $\rho_{in}$  en mélangeant  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  et on recommence le cycle. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer

$$\rho_{in}^{n+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^n + \alpha\rho_{out}^n,$$

Où l'exposant fait référence au numéro de l'itération et où  $\alpha$  est un paramètre de mélange, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. La procédure a de fait convergé quand  $\rho_{out}$  est égal à  $\rho_{in}$ . La densité de charge ainsi obtenue correspond au minimum de l'énergie totale du système.

**NB:** Lorsqu'on dit que le potentiel n'est pas auto-cohérent, cela signifie que l'on s'arrête à la première itération.

**III-4. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP – LAPW):**

La méthode LAPW (*linearized augmented plane wave*), développée par Andersen [33], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [34,35].

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [36] à 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:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{III.39})$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode « *Full – Potential LAPW* » (FP – LAPW).

Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

**III-4-1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :**

Slater expose la méthode APW (*Augmented Plane Wave*) dans son article [34]. 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  $R_\alpha$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère (MT) et ondes planes dans la région interstitielle (Figure III .2).

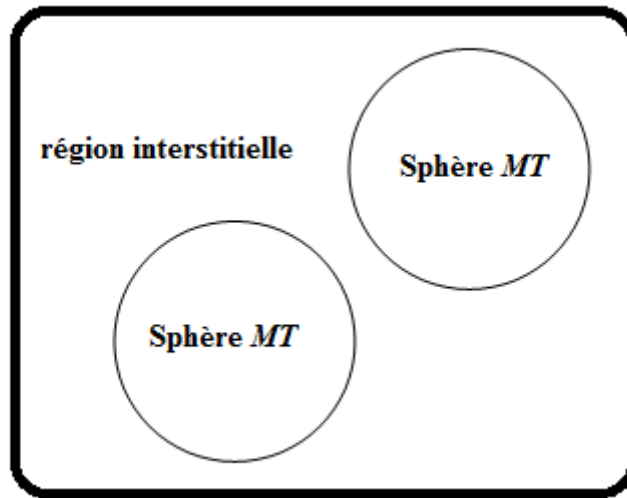


Figure III.2 : Potentiel « Muffin – Tin »

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_\ell(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III. 40})$$

Où  $R_\alpha$  représente le rayon de la sphère (MT),  $\Omega$  le volume de la maille,  $C_G$  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 :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r U_\ell(r) = 0 \quad (\text{III. 41})$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_\ell$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (III.3) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [33] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} + U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{III.42})$$

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

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_\ell$  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 :

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi i^\ell}{\Omega^{1/2} U_\ell(R_\alpha)} \sum_G C_G j_\ell(K + g|R_\alpha) Y_{\ell m}^*(K + G) \quad (\text{III.43})$$

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  $E_\ell$  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 fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_\ell$ . En conséquence, l'énergie  $E_\ell$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_\ell(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de (III.5). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_\ell$  la valeur de  $U_\ell(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère  $MT$ , entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [37] et par Andersen [33]. 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.

#### III-4-2. Principe de la méthode (FP – LAPW) : [38]

Dans la méthode FP-LAPW [39, 40, 41], les fonctions 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  $U_\ell$  sont définies comme dans la méthode APW (III .3) et la fonction  $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r\dot{U}_\ell(r) = rU_\ell(r) \quad (\text{III.44})$$



Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_\ell$  et  $\dot{U}_\ell$  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 (*LAPW*) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_\ell(r) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r)] Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.45})$$

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

$$U_\ell(E, r) = U_\ell(E_\ell, r) + (E - E_\ell) \dot{U}_\ell(E, r) + O((E - E_\ell)^2) \quad (\text{III.46})$$

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  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec 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  $U_\ell$  est nulle à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_\ell$  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 [42] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N - 1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour  $N = 2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour  $N > 2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [43] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

### III-4-3. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) : [38]

Les fonctions  $U_\ell$  et  $\dot{U}_\ell$  sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-coeur avec les états de valence [41]. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

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

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

**III-4-4. Construction des fonctions radiales : [38]**

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères  $MT$  à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère  $MT$ . Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW consiste à déterminer :

- Les fonctions radiales  $U_\ell(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_\ell(r)$ .
- Les coefficients  $a_{lm}$  et  $b_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire  $l_{\max}$  et pour la représentation du cutoff  $G_{\max}$  des ondes planes dans la sphère de  $MT$  pour un rayon  $R_\alpha$ . Un choix judicieux consiste à prendre ce cutoff, tels que  $R_\alpha G_{\max} = l_{\max}$ , ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour  $R_\alpha G_{\max}$  compris entre 7 et 9.

**III-5. Description du code WIEN2k :**

Le code WIEN2k développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz et leurs collaborateurs [44], représente une application réussie de la méthode des ondes planes augmentée linéarisée ( $FP - LAPW$ ) [45], il est un des codes les plus exacts disponible pour les calculs de propriétés électroniques des matériaux, et il est utilisé par plus de 900 groupes mondiaux [46]. Ce code est appliqué avec succès à de grands problèmes, tel que le gradient du champ électrique [47], les systèmes supraconducteurs à haute température [48], les surfaces des métaux de transition [49], les oxydes non ferromagnétiques [50], et les molécules [51].

Le code WIEN2k comprend différents programmes indépendants (**Figure III.3**) [52], qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Le calcul avec WIEN2k consiste en deux parties essentielles [46]:

- 1) – Une phase de l'initialisation selon différents paramètres auxquels on accède, où une densité de charge initiale sera calculée.
- 2) – L'exécution du cycle self consistant (*SCF*) où une dernière densité de charge électronique sera calculée itérativement.

La première partie de l'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires qui génèrent [52]:

**NN** : Un programme qui calcule les distances entre proches voisins, afin de déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : un programme produit les densités atomiques, et détermine comment les différents orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme les états du cœur avec ou sans orbitales locales.

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

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

**DSTART**: génère une densité de départ pour le cycle SCF, par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

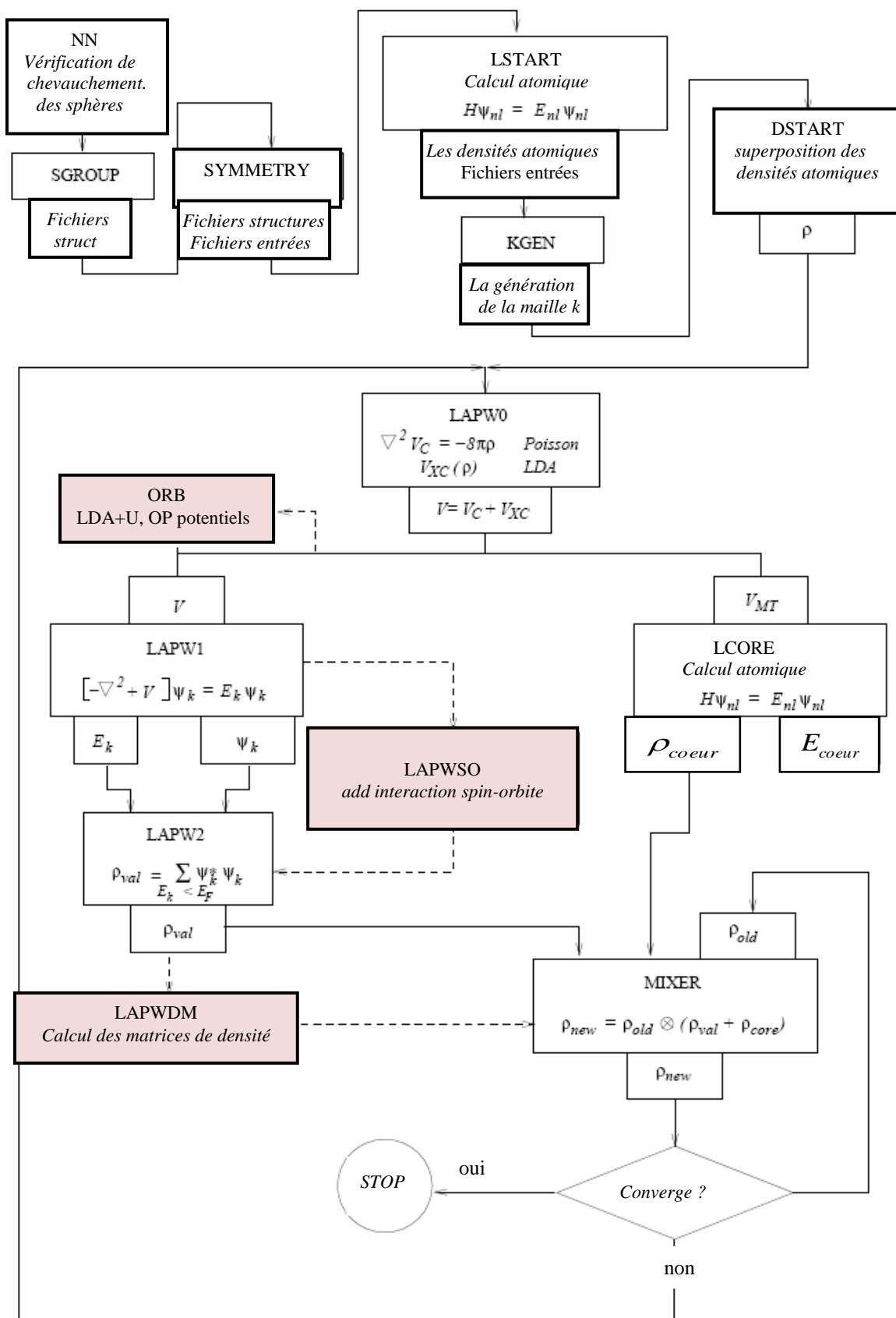


Figure III.3: Cycle utilise par l'organigramme du code WIEN2k [52].

La deuxième partie est consacrée au calcul du cycle (*SCF*) illustré par la figure III.4 [53], qui est composé de cinq programmes indépendants [54]:

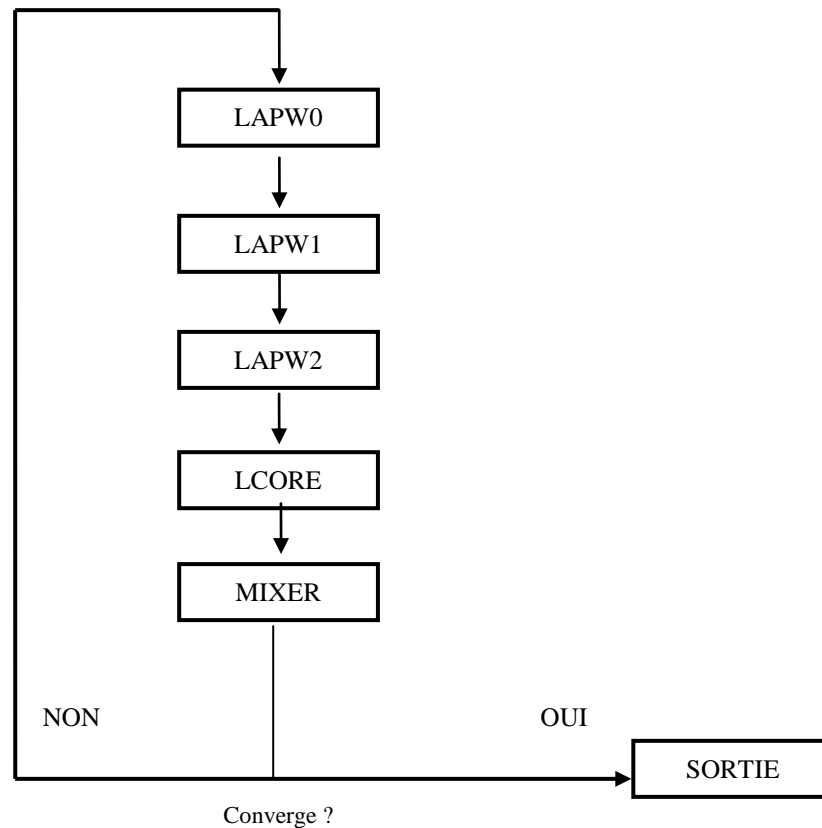


Figure III.4: Le schéma du cycle SCF de WIEN2K [53]

- (1) *LAPW0*: Génère le potentiel d'une densité de charge donné.
- (2) *LAPW1*: Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et vecteurs propres.
- (3) *LAPW2*: Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
- (4) *CORE*: Calcul les états du cœur et les densités.
- (5) *MIXER*: mélange les densités générées par *LAPW2* et *CORE* avec la densité l'itération antérieure pour produire une nouvelle densité de charge.

LPW0, LPW1, et LPW2 s'exécutent d'une manière itérative jusqu'à ce qu'ils atteignent un état cohérent. Ils commencent par une densité de départ, déduite de la superposition des densités électroniques de tous les atomes de la maille élémentaire (clmsum). LAPW0 calcule «le potentiel externe» comme la somme du potentiel de coulomb et d'échange et corrélation en utilisant toute la densité comme entrée, et renvoie les composants sphériques (vsp) et non-sphériques (vns) comme entrée dans LAPW1 afin de résoudre les équations de Kohn-Sham pour le calcul des valeurs propres des énergies des orbitales et les vecteur propres, ces derniers sont utilisés pour calculer la densité électronique de valence (clmval) par LAPW2. Cette densité trouvée ainsi que la densité des états du cœur (clmcor) calculée par LCORE sont ajoutées et mélangées à la densité du cycle précédent par MIXER qui va produire une nouvelle densité de charge, cette dernière est utilisée comme nouvelle entrée dans LAPW0 dans le cycle suivant. Ce cycle est répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint.

Le rajout d'autres programmes dans le code WIEN2k, permet de calculer d'autres propriétés telles que la densité de charge, structure de bande, densité d'états, ...etc.

**III-6. Référence :**

- [1]. J. Sólyom, “ Fundamentals of the Physics of Solids” , Volume 1 Structure and Dynamics, Translated by Attila Piróth, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. **2007**.
- [2]. U. Rössler, Solid State Theory “An Introduction”, Springer. **2004**.
- [3]. M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457, **1927**.
- [4]. Q. Yves, physique des matériaux, paris. edition. **1988**.
- [5]. P. Jens Dahl, Introduction to the Quantum World of Atoms and Molecules, World Scientific . **2001**.
- [6]. M. Tinkham, “Group Theory and Quantum Mechanics”, Dover Publications, **2003**.
- [7]. A. Hans BETHE. Intermediate Quantum Mechanics. W. A. Benjamin, **1964**.
- [8]. J. C. SLATER. Quantum Theory of Atomic Structure Vol 1 Mc Graw Hill, **1960**.
- [9]. M. Lannoo, J. Phys, 44, 1355. **1983**.
- [10]. D.R. Hartree, Proc. Cambridge. Philos. Soc., **24**, 328, **1928**.
- [11]. J. L. Basdevant, Mécanique Quantique, edition ellipse, Paris, **1986**.
- [12]. V.A. Fock, Z. Phys., 15, 126, **1930**.
- [13]. V. Fock, Z. Phys.Rev, 61, 126, **1930**; 62, 795, **1930**.
- [14]. J. C Slater, Phys. Rev, 34, 1293, **1929**; 38, 38, **1931**.
- [15]. J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846, **1937**.
- [16]. E.P. Wigner, Trans. Faraday Soc, 34, 678, **1938**.
- [17]. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B 864, **1964**.
- [18]. L. Vitos, Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers, “The EMTO Method and Applications”, Springer London, **2007**.
- [19]. J. Callaway and N. H. March. Density functional methods: theory and applications. Solid State Physics, 38:135-221, **19840**.
- [20]. J. P. Perdew Y.Wang, in Electronic Structure of Solid 91 ed. P. Ziesche, H. Eschrig, Academia Verlag, Berlin, p11, **1991**.
- [21]. A. D. Bercke, J. Chem. Phys.98, 5648, **1993**.
- [22]. R. G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford university press New-York, **1989**.
- [23]. W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev, 140: A1133-A1138, **1965**.
- [24]. W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev, 137, N°6, **1965**.
- [25]. D. J. Singh. Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academie Publishers, Boston, **1994**.



- [26]. D. M. Ceperley and B. J. Alder. Phys. Rev. Lett., 45:566-569, **1980**.
- [27]. L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C: Solid state Phys, 4:2064-2083, **1971**.
- [28]. A. Zunger and A. J. Freeman. Ground- and excited-state properties of LiF in the local-density formalism. Phys. Rev. B, 16:2901-2926, **1977**.
- [29]. A. Zunger and A. J. Freeman. Ground-state electronic properties of diamond in the local-density formalism. Phys. Rev. B, 15:5049-5065, **1977**.
- [30]. V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams. Calculated Electronic Properties of Metals. Pergamon, New York, **1978**.
- [31]. J. C. Slater. A simplification of the Hartree-Fock method. Phys. Rev, 81,385-390,**1951**.
- [32]. K. Schwarz. Optimization of the statistical exchange parameter  $\alpha$  for the free atoms H to Nb. Phys. Rev. B, 5:2466-2468, **1972**.
- [33]. O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060, **1975**.
- [34]. J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846, **1937**.
- [35]. J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35, **1964**.
- [36]. E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev B 24, 864, **1981**.
- [37]. D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041, **1975**.
- [38]. D. J. Singh. Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academic Publishers, Boston, **1994**.
- [39]. M. Weinert, E.Wimmer, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 26, 4571, **1982**.
- [40]. H.J.F. Jansen, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 30, 561, **1984**.
- [41] A. Canning , W. Mannstadt , A.J. Freeman, Computer Physics Communications 130, 233 , **2000**.
- [42]. T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661, **1979**.
- [43]. D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388, **1991**.
- [44]. K. Schwarz, P. Blaha, Comput. Mater. Sci. 28, 259, **2003**.
- [45]. K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comp. Phys. Commun.147, 71, **2002**.
- [46]. C. Hébert, Micron 38, 12–28, **2007**.
- [47]. P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, phys. Rev. Lett. 75, 3545, **1995**.
- [48]. K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B42, 2051, **1990**.
- [49]. B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387, **1995**.
- [50]. X. G. Wang, W. Weiss, S. K Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler Phys. Rev. Lett. 81, 1038, **1998**.
- [51]. B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, C. Ambrosch-Draxl, Comp. Phys. Commun.94, 31, **1996**.

[52]. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Vienna University of Technology, Vienna, Austria, **2001**.

[53]. S. Gao, Computer Physics Communications 153, 190, **2003**.

[54]. Max Petersen, Frank Wagner, Lars Hufnagel, Matthias Scheffler, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Computer Physics Communications 126, 294, **2000**.

# ***CHAPITRE IV***



***Présentations des résultats et interprétations***

Le développement de l'électronique des semi-conducteurs modernes pour le traitement de l'information devient l'objet de recherches approfondies et a attiré une grande attention dans la dernière décennie. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs) présentent la célèbre propriété demi-métallique; ils sont conducteurs dans un état de spin (la direction des spins majoritaires) et semi-conducteurs dans l'autre état de spin (la direction des spins minoritaires).

Plusieurs études ont été réalisées sur différents matériaux (DMSs), les plus célèbres sont connus par la famille de grand énergie de gap dite wide gap. Cependant, les températures de Curie (TC) de la dite famille ne sont pas assez élevées pour des applications réelles. C'est pourquoi les chercheurs sont orientés vers des matériaux stables en caractère ferromagnétique et ont des températures de Curie supérieures à la température ambiante. Le développement de matériaux semi-conducteurs avec ces nouvelles propriétés a fait la révolution dans le marché économique, en particulier dans les technologies de traitement et de stockage des données.

Dans ce modeste travail, nous avons étudié la famille des DMSs  $A_{1-x}TM_xP$  ( $A = B, Al, Ga, In$  et  $TM = Cr, V, Mn, Fe$ ) issues des phosphures semi-conducteurs BP, AlP, GaP et InP. L'introduction de l'impureté de métal de transition dans ces composés induit la propriété particulière demi-métallique avec une polarisation de spin à 100%.

Ces matériaux cristallisent dans la structure Zinc blende (ZB) (B3), ils possèdent généralement des gaps directs. Les DMSs réalisés à partir de ces composés sont caractérisés par une phase ferromagnétique plus stable et ont des températures de Curie plus élevées que la famille wide gap des nitrures semi-conducteurs III-N. Sato et al ; ont prédit que le phosphure d'aluminium AlP dopé par Mn possède une phase ferromagnétique plus stable que le nitrure d'aluminium AlN dopé par Mn [1]. En utilisant le modèle classique de Heisenberg avec l'approximation de champ moyen (mean-field approximation), et en tenant compte le AlN dopé par Cr comme référence, la température de Curie de AlP dopé par Cr est estimée supérieure à 600 K [2].

Dans ce contexte, nous avons développé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des phosphures semi-conducteurs III-P dopés par les éléments de métaux de transitions légères de la classe 3d (V, Cr, Mn et Fe). Les investigations sont faites dans le

cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) [3]. Nous employons le code de WIEN2k [4] basé sur la méthode des ondes planes augmentée linéarisée (*FP – LAPW*). Dans cette méthode, les équations de Kohn–Sham [5] sont résolues par une approche variationnelle, en utilisant l'idée de l'approximation dite Muffin-tin (*MT*) [6]. Cette approximation consiste à diviser la maille élémentaire en deux types de régions, les sphères (sans recouvrement) dites sphères de *MT*, centrées sur les différents sites atomiques, et la région interstitielle [7]. Dans chaque sphère le potentiel est remplacé par sa moyenne sphérique. Dans la zone interstitielle entre les sphères, le potentiel est supposé constant, égal à sa valeur moyenne. C'est-à-dire que dans la sphère *MT*, la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle, elle est décrite par des ondes planes [8]. Ceci veut dire d'un point de vue physique, que tous les électrons de cœur et de valence sont considérés dans le calcul. Il s'agit donc d'une méthode dite « *tout électron* » (potentiel complet). C'est pour cette raison que cette approche est l'une des méthodes les plus précises à ce jour.

Nous utilisons dans nos calculs l'approximation du gradient généralisé *Wu-Cohen* (*WC – GGA*) [9] implémentée dans le code WIEN2k. Les rayons de muffin-tin de (*B, Al, Ga, In*) et (*M = V, Cr et Mn*) sont pris pour être aussi grands que possible de telle sorte que les sphères ne se chevauchent pas. Les fonctions de base, et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire les sphères atomiques avec une coupure  $l_{\max} = 10$ , et en série de Fourier dans la région interstitielle sont développées en ondes planes avec un rayon de coupure  $R_{MT}k_{\max} = 8$  (où  $R_{MT}$  est le rayon moyen des sphères de muffin-tin) [10].

Les intégrations de la zone de Brillouin sont effectuées avec le maillage Monkhorst-Pack [11, 12] de  $(4 \times 4 \times 4)$  pour (*B, Al, Ga, In*)*P*, et de  $(2 \times 2 \times 5)$ ,  $(4 \times 4 \times 2)$  et  $(4 \times 4 \times 4)$  pour les supermailles de 32, 16 et 8 atomes, respectivement.

**IV-1. Propriétés structurales :**

Cette étape nous permettra d'optimiser les paramètres des réseaux nécessaires aux calculs des autres propriétés, pour cela nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale (« self consistent field », SCF) pour plusieurs valeurs du paramètre de maille (valeurs voisines de la valeur expérimentale). Les paramètres des réseaux d'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'équation de Murnaghan [13] donnée par l'expression:

$$V = V_0 \left( 1 + \frac{B'P}{B} \right) \quad (\text{IV .1})$$

La constante du réseau d'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E_{total}(a)$  et le module de compressibilité  $B$  est déterminé par la relation :

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

La dérivée du module de compressibilité  $B'$  est déterminée par l'expression suivante :

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

Notre étude est basée sur la structure Zinc blende des composés binaires (BP, AlP, GaP et InP) où les atomes (B, Al, Ga et In) sont situés à la position (0, 0, 0) et l'atome de phosphore P à (0.25, 0.25, 0.25) avec le groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ . On construit les supermailles (B, Al, Ga, In)<sub>3</sub>TMP<sub>4</sub>, (B, Al, Ga, In)<sub>7</sub>TMP<sub>8</sub> et (B, Al, Ga, In)<sub>15</sub>TMP<sub>16</sub>, avec (TM= V, Cr, Mn) de 8, 16 et 32 atomes respectivement, ceci par substitution d'un cation B, Al, Ga ou In par un atome de Cr, V ou Mn à la position (0, 0, 0). On obtient respectivement les supercelles (B, Al, Ga, In)<sub>0.75</sub>TM<sub>0.25</sub>P, (B, Al, Ga, In)<sub>0.875</sub>TM<sub>0.125</sub>P et (B, Al, Ga, In)<sub>0.9375</sub>TM<sub>0.0625</sub>P, avec (TM= V, Cr, Mn), soient (1x1x1), (2x1x1) et (2x2x1) supermailles de 8, 16, 32 atomes avec les concentrations x = 0.25, 0.125 et 0.0625 respectivement, et les groupes d'espace  $P\bar{4}3m$ ,  $P\bar{4}2m$  (voir figure IV.1)

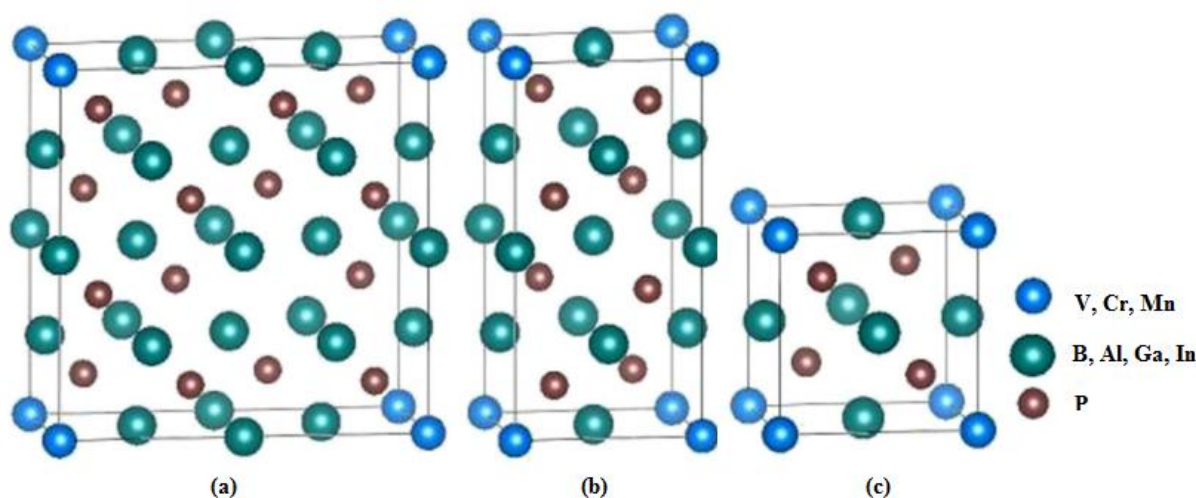


Figure IV-1. Les structures prototypes des supermailles  $(B, Al, Ga, In)_{1-x}TM_xP$  avec  $(TM = V, Cr, Mn)$ , (a) supercelle de 32 atomes avec  $x = 0.0625$ , (b) supercelle de 16 atomes avec  $x = 0.125$  et (c) supercelle de 8 atomes avec  $x = 0.25$ .

#### IV-1.1 Paramètres de réseaux :

La variation de l'énergie en fonction de volume avec l'ajustement par l'équation de Murnaghan nous donne les paramètres de volume suivants :

**a** : paramètre de la maille à l'équilibre

**B** : le module de compressibilité

**B'** : la première dérivée de module de compressibilité

Le paramètre de maille **a** est calculé à partir de volume de la maille utilisée tout dépend la maille mise en jeu, ou les volumes des mailles unitaires des structures  $(B, Al, Ga, In)_{1-x}TM_xP$  avec  $(TM = V, Cr, Mn \text{ et } Fe)$  sont donnés par les relations :  $V = a^3$ ,  $V = 2a^3$  et  $V = 4a^3$  pour  $x = 0.25$ ,  $0.125$  et  $0.0625$  respectivement pour les super-mailles de 8, 16 et 32 atomes. Les résultats de calcul des paramètres structurales sont classés dans les tableaux **IV-1** jusqu'au **IV-4**, ces tableaux contiennent aussi des paramètres expérimentaux et d'autres théoriques calculés par diverses méthodes afin de comparer nos résultats avec ces travaux publiés. Les calculs sont réalisés à différentes concentrations ( $x = 0.0625, 0.125, 0.25$ ), en variant à chaque fois l'impureté dopée V, Cr ou Mn.

IV-1.2 Les phosphures d'Alumium  $Al_{1-x}TM_xP$  avec (TM= V, Cr, Mn)**Tableau IV-1:** Le paramètre de maille ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ), la première dérivée de module de compressibilité ( $B'$ ) des structures AIP et  $Al_{1-x}TM_xP$  aux concentrations ( $x = 0.0625, 0.125, 0.25$ ) avec (TM = V, Cr et Mn).

Composé	Concentration ( $x$ )	$a$ ( $\text{\AA}$ )	$B$ (GPa)	$B'$	méthode
Ce travail					
AIP	0.00	5.474	87.03	4.33	WC-GGA
$Al_{1-x}Cr_xP$	0.0625	5.458	87.70	4.11	WC-GGA
	0.125	5.443	88.81	4.19	WC-GGA
	0.25	5.412	91.69	4.28	WC-GGA
$Al_{1-x}V_xP$	0.0625	5.468	87.20	4.01	WC-GGA
	0.125	5.463	87.60	4.02	WC-GGA
	0.25	5.451	88.81	4.26	WC-GGA
$Al_{1-x}Mn_xP$	0.0625	5.4519	88.33	4.10	WC-GGA
	0.125	5.4305	89.68	4.12	WC-GGA
	0.25	5.3847	92.56	4.20	WC-GGA
Autres résultats théoriques					
AIP	0.00	5.474 [15]	87.100 [15]		WC-GGA
		5.507 [16]	82.620 [16]	4.054 [16]	PW-GGA
		5.511 [16]	82.097 [16]	4.080 [16]	PBE-GGA
$Al_{1-x}Cr_xP$	0.125	5.419 [14]	88.620 [14]	4.100 [14]	
	0.25	5.404 [14]	89.400 [14]	4.250 [14]	
Résultats expérimentales					
AIP	0.00	5.463 [17]	86.000 [19]		
		5.470 [18]	86.000 [18]		

Nous proposons d'autres résultats des travaux théoriques effectués sur les mêmes matériaux semi-conducteurs, en se basons d'abord sur des calculs expérimentaux réalisés sur cette série des matériaux, nous signalons ici le choix de la méthode utilisée. D'après les résultats de nos calculs théoriques sur la famille des phosphures DMSs III-P à différentes concentrations, nous pouvons remarquer que les paramètres des mailles calculés pour la structure binaire optimisée (5.474, 5.446 et 5.893 $\text{\AA}$ ) respectivement d'AIP, GaP et InP sont en bon accord avec les données expérimentales, nous signalons une erreur qui ne dépasse pas les deux pourcent 02%. Les résultats des composés ternaires sont en bon accord avec d'autres calculs réalisés sur les mêmes matériaux par différentes méthodes.



IV-1.3 Les phosphures de galium  $\text{Ga}_{1-x}\text{TM}_x\text{P}$  avec (TM= V, Cr, Mn)

**Tableau IV-2:** Le paramètre de maille ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ), la première dérivée module de compressibilité ( $B'$ ) des structures GaP et  $\text{Ga}_{1-x}\text{TM}_x\text{P}$  at concentrations ( $x = 0.0625, 0.125, 0.25$ ) avec (TM = Cr, V et Mn).

Composé	Concentration ( $x$ )	$a$ ( $\text{Å}^0$ )	$B$ (GPa)	$B'$	Méthode	
Ce travail						
GaP	0.00	5.446	85.96	455	WC-GGA	
$\text{Ga}_{1-x}\text{V}_x\text{P}$	0.0625	5.436	86.31	4.89		
	0.125	5.434	87.80	4.09		
	0.25	5.429	88.04	4.22		
$\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{P}$	0.0625	5.423	87.306	4.83		
	0.125	5.413	88.36	4.29		
	0.25	5.382	91.78	4.28		
$\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$	0.0625	5.416	87.20	4.55		
	0.125	5.397	89.40	4.47		
	0.25	5.351	93.55	4.68		
Autres résultats théoriques						
$\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{P}$	0.125	5.512 [20]	-----	-----		WC-GGA
	0.25	5.439 [21]	-----	-----		
	$\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$	0.125	5.501 [20]			WC-GGA
0.25		5.435 [21]				
$\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$	0.125	5.47 [22]				
Résultats expérimentaux						
GaP	0.00	5.451 [17]	88 [19]			

IV-1.4 Les phosphures d'Indium  $\text{In}_{1-x}\text{TM}_x\text{P}$  avec (TM= Cr, Mn)

**Tableau IV-3:** Le paramètre de maille ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ), la première dérivée module de compressibilité ( $B'$ ) des structures InP et  $\text{In}_{1-x}\text{TM}_x\text{P}$  aux concentrations ( $x = 0.0625, 0.125, 0.25$ ) avec (TM = V, Cr et Mn).

Composé	Concentration ( $x$ )	$a$ ( $\text{Å}^0$ )	$B$ (GPa)	$B'$	Méthode	
Ce travail						
InP	0.00	5.893	66.55	4.86	WC-GGA	
$\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{P}$	0.0625	5.847	68.19	5.00		
	0.125	5.811	70.77	4.79		
	0.25	5.734	75.99	4.72		
$\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$	0.0625	5.841	68.72	4.99		
	0.125	5.801	70.89	4.91		
	0.25	5.714	76.78	5.07		
$\text{In}_{1-x}\text{V}_x\text{P}$	0.0625	5.850	67.84	5.19		
	0.125	5.826	70.42	4.62		
	0.25	5.751	74.61	4.77		
Autres calculs théoriques						
InP	0.00	5.890 [15]	67.40 [15]			WC-GGA
		5.869 [17]	72.00 [19]		WC-GGA	
$\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$	0.25	5.888 [23]	61.14 [23]	5.11 [23]	WC-GGA	

Quand un atome de Al, Ga ou In est substitué par un atome d'impureté de V, Cr ou Mn, dans les supercellules de 8, 16 et 32 atomes comme le montre la figure IV-1, on observe que la constante de réseau de chaque composé diminue quand la concentration  $x$  en métal de transition augmente, cette légère variation est faibles dans le cas de vanadium par rapport aux deux autres dopants. On peut conclure que les rayons des cations de chrome, vanadium et manganèse sont plus petits que ceux des cations d'aluminium, galium et indium, ce qui signifie que les anions P se rapprochent aux cations de métaux de transition, et donne une structure légèrement compressée.

En outre, les valeurs calculées des modules de compressibilités augmentent avec la concentration  $x$  de l'impureté dopée en métal de transition dans les composés ternaires. Ceci suggère que la compressibilité de ces alliages ternaires diminue avec l'augmentation de la concentration de V, Cr et Mn, ceci signifie que l'intérêt d'alliage devient plus difficile et les matériaux sont beaucoup plus durs lorsque la dose de métal de transition augmente.

#### IV-1.5 Les phosphures de Bore $B_{1-x}TM_xP$ avec (TM= V, Cr, Mn)

**Tableau IV-4:** Le paramètre de maille ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ), la première dérivée module de compressibilité ( $B'$ ) des structures BP et  $B_{1-x}TM_xP$  at concentrations ( $x = 0.0625, 0.125, 0.25$ ) avec (TM = Cr, V et Mn).

Composé	Concentration ( $x$ )	$a$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$	méthode
Ce travail					WC-GGA
BP	0.00	4.533	167.99	3.89	
$B_{1-x}V_xP$	0.0625	4.608	158.40	3.57	
	0.125	4.657	149.92	3.50	
	0.25	4.785	145.40	3.01	
$B_{1-x}Cr_xP$	0.0625	4.585	161.39	3.67	
	0.125	4.639	157.81	3.45	
	0.25	4.750	150.93	3.29	
$B_{1-x}Mn_xP$	0.0625	4.570	164.31	3.67	
	0.125	4.607	161.10	3.61	
	0.25	4.708	155.66	3.51	
Résultats expérimentaux					
BP	0.00	4.538 [24]		Ref	

Le phosphure de bore BP est caractérisé par une liaison de nature covalente forte et présente un comportement inhabituel dû au petit noyau et à l'absence des électrons p dans le noyau de l'atome de bore par rapport aux autres composés III-P. Le phosphure de bore BP possède un module de compressibilité beaucoup plus élevé en raison de la liaison covalente

forte entre les atomes B et P, cette liaison est formée essentiellement par la mise en commun des électrons à l'inverse de la liaison ionique qui nécessite un transfert des électrons entre le côté cationique donneur des électrons et l'autre côté anionique accepteur des électrons. Ceci justifie la tendance inversée par rapport aux trois autres semi-conducteurs III-P concernant les paramètres de maille et les modules de compressibilité quand la concentration de l'atome de transition augmente.

#### **IV-2. Propriétés électroniques :**

Dans cette partie, nous allons aborder une étude des propriétés électroniques relative à nos matériaux dans leurs états binaires et ternaires. Ces propriétés électroniques proviennent des structures et des densités des états électroniques, dont la description de la structure de bande est la relation qui lie l'énergie de la particule à son vecteur d'onde. Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs, le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou un gap.

Nos matériaux semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs) sont constitués par substitution d'un atome de la colonne III (B, Al, Ga, In) par un atome de métal de transition de la classe 3d (soit  $TM=V, Cr, Mn$ ), la structure de nos composés semi-conducteurs magnétiques dilués est définie sous la forme suivante :  $(B, Al, Ga, In)_{1-x}TM_xP$ . En général, les atomes 3d du métal de transition occupent le site cationique qui est le site de substitution tétraédrique. En raison de la symétrie tétraédrique, et sous l'effet du champ appliqué par les quatre ligands phosphore, les états 3d de l'impureté initialement dégénérés (qui ne se différencient que par leur nombre quantique magnétique  $m$ ), répartis dans les états triples dégénérés  $t_2$  ( $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ ) possédant la symétrie par rapport aux plans (xy), (xz) et (yz) respectivement, ces trois orbitales sont bien placées dans l'espace pour un recouvrement maximal que les états double dégénérés  $e$  ( $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ ) qui possèdent la symétrie par rapport aux axes X, Y et Z. voir figure IV-2

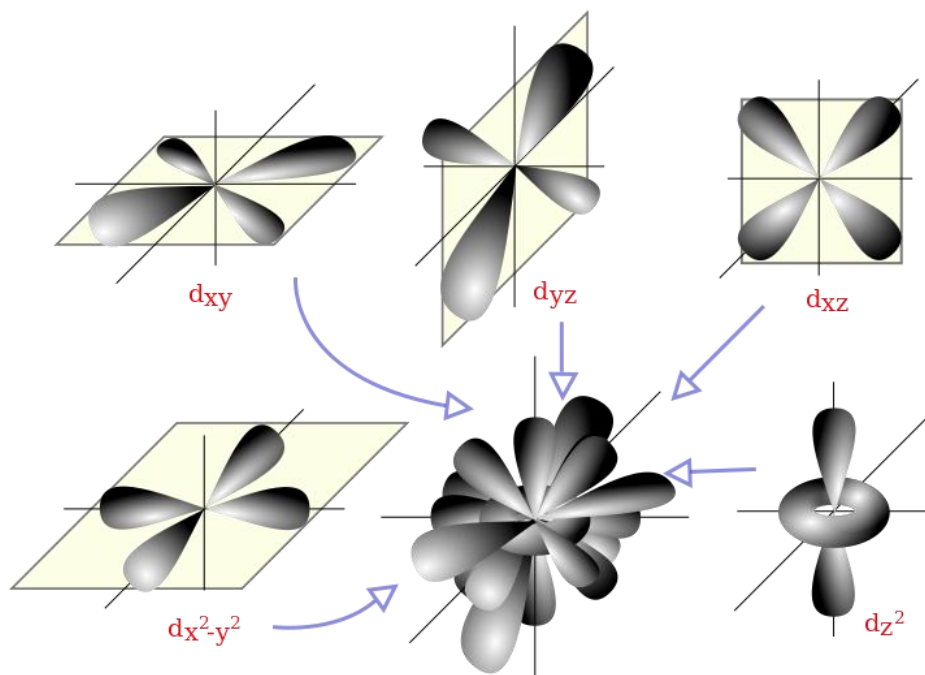


Figure IV-2. Représentation des cinq orbitales du métal de transition.

La levée de dégénérescence des cinq orbitales **d** est due à l'abaissement de la symétrie entre un état formel de l'ion métallique considéré sans ligand, donc de symétrie sphérique, ce qui s'appelle l'ion libre, et l'état complexé de symétrie octaédrique, tétraédrique, etc. En symétrie sphérique, la symétrie tétraédrique est une symétrie cubique, mais qui ne possède pas un centre d'inversion [25]. La situation entre les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  et les orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  est inversée car ce sont les orbitales  $t_2$  qui sont déstabilisées en occupant une énergie supérieure que les orbitales **e**, alors ils pointent vers les ligands pour former un recouvrement maximale. Les charges étant moins proches des lobes des orbitales, le champ cristallin est plus faible en géométrie tétraédrique que celui de la géométrie octaédrique soit  $\Delta_t = (4/9)\Delta_o$  (voire la figure IV-3).[26]

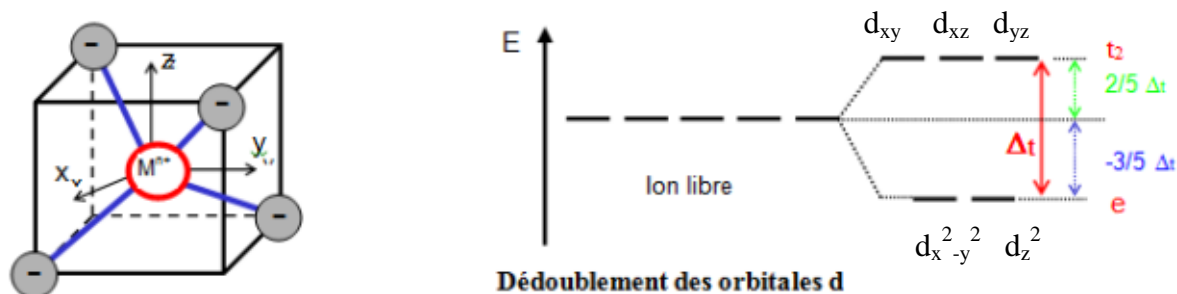


Figure IV-3. Eclatement des orbitales d dans la symétrie tétraédrique.

Les métaux de transition introduits dans notre cas sont :  ${}_{23}\text{V}=[\text{Ar}]4s^23d^3$ ,  ${}_{24}\text{Cr}=[\text{Ar}]4s^23d^4$  soit à moitié remplie semi-satble  ${}_{24}\text{Cr}=[\text{Ar}]4s^13d^5$  et  ${}_{25}\text{Mn}=[\text{Ar}]4s^23d^5$ , ils participent dans le système de liaison comme étant des cations positifs et ils engagent chacun trois électrons, soient :  $\text{V}^{+3}=[\text{Ar}]3d^24s^0$ ,  $\text{Cr}^{+3}=[\text{Ar}]3d^34s^0$ ,  $\text{Mn}^{+3}=[\text{Ar}]3d^44s^0$ . La répartition des électrons en respectant la règle de Hund sur les deux niveaux  $e$  et  $t_2$  est représentée dans la figure IV-4.

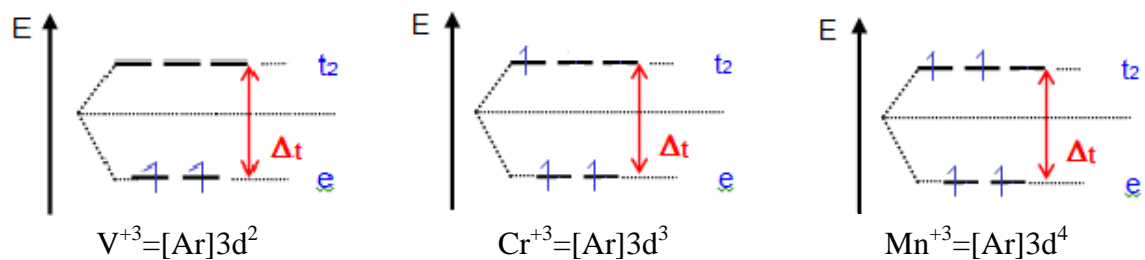
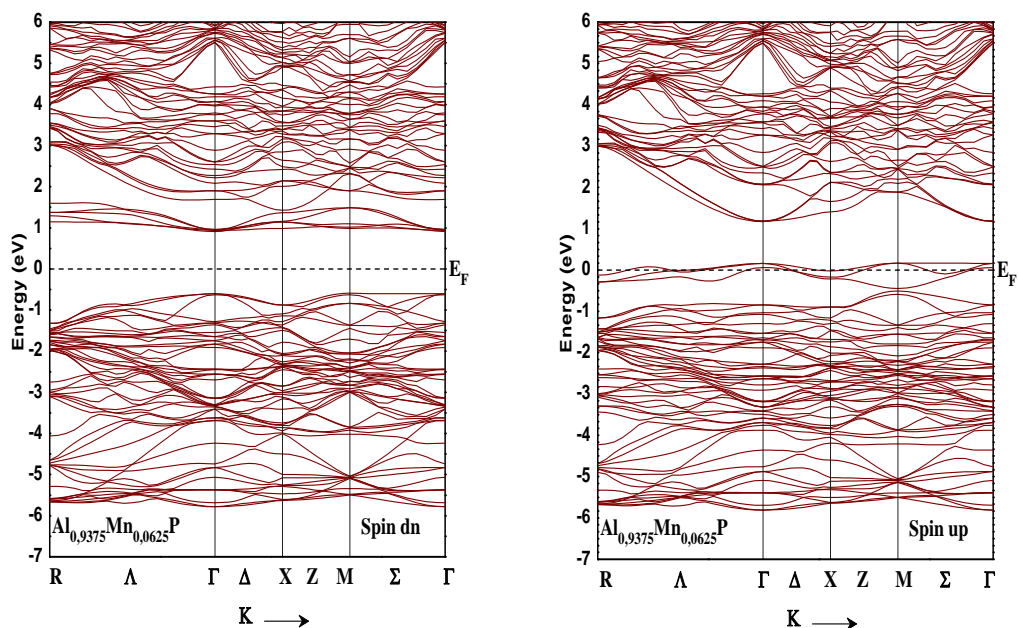


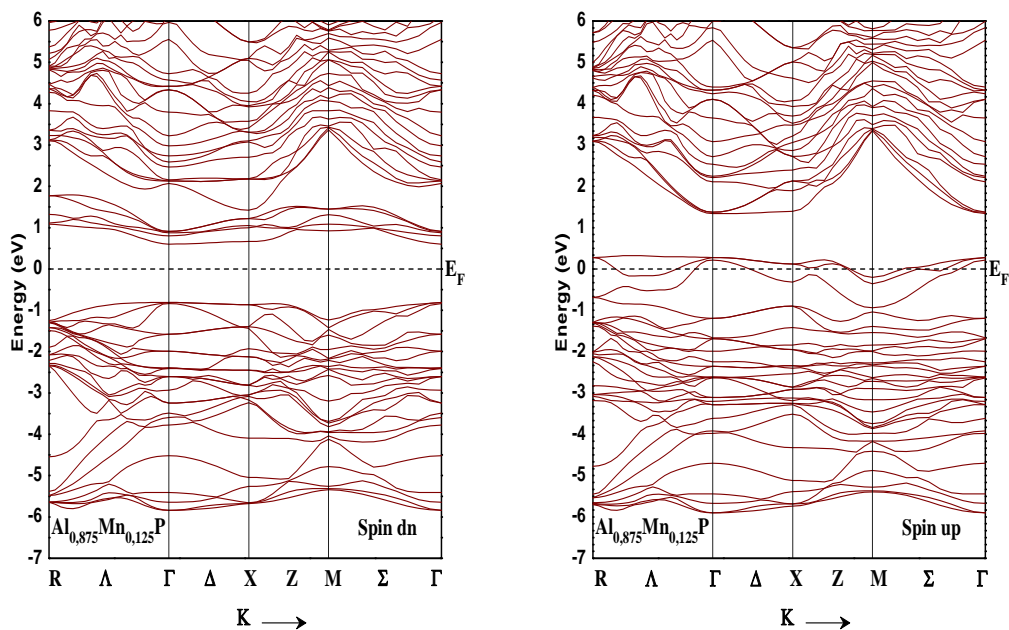
Figure IV-4. Répartition des électrons sur les deux niveaux  $e$  et  $t_2$ .

Le calcul des structures de bandes des composés de phosphures semi-conducteurs III-P binaires (AlP, GaP, InP et BP) et leurs alliages ternaires (Al, Ga, In et B) $_{1-x}$ TM $_x$ P avec (TM= V, Cr et Mn) le long des directions de haute symétrie dans la zone irréductible de Brillouin a été effectué par l'utilisation de l'approximation WC-GGA [9]. Les courbes obtenues sont illustrées sur les figures IV.5 jusqu'au IV.37. Nous pouvons remarquer à travers ces courbes que les composés ternaires (Al, Ga, In) $_{1-x}$ TM $_x$ P à différentes concentrations possèdent un gap direct dans la direction  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  qui est défini par l'écart entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Ou le maximum de la bande de valence se situe au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction se situe sur le même point de symétrie. Les résultats obtenus pour les gaps énergétiques sont donnés dans les tableaux IV-5, 6, 7 et 8.

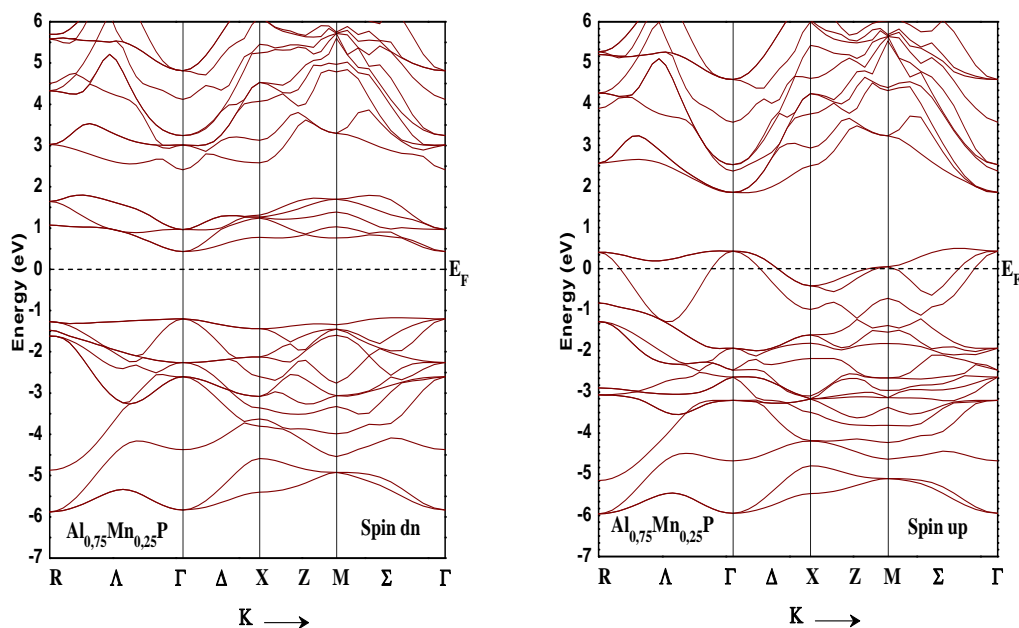
Les structures de bandes des alliages (Al, Ga, In et B) $_{1-x}$ TM $_x$ P et les densités des états électroniques totales TDOS et partielles PDOS aux concentrations  $x=0.25$ ,  $0.125$  et  $0.0625$  sont calculées en introduisant les paramètres des supermailles optimisés à l'équilibre, elles sont représentées dans les figures IV.38-73.



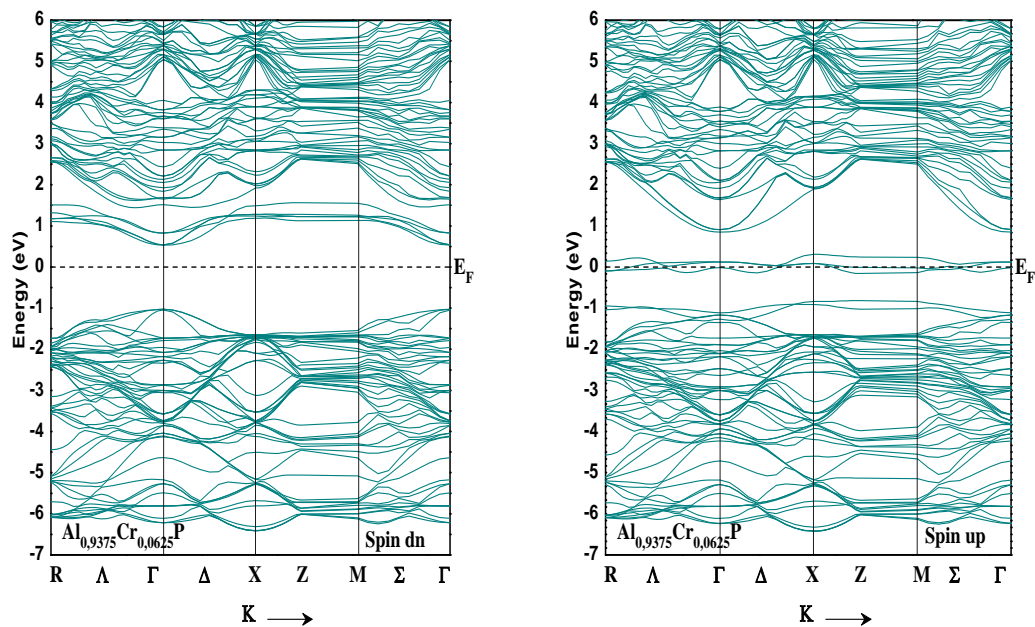
**Fig. IV.5 :** Les structures de bande des spins minoritaires (dn) et des spins majoritaires (up) pour  $\text{Al}_{0.9375}\text{Mn}_{0.0625}\text{P}$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).



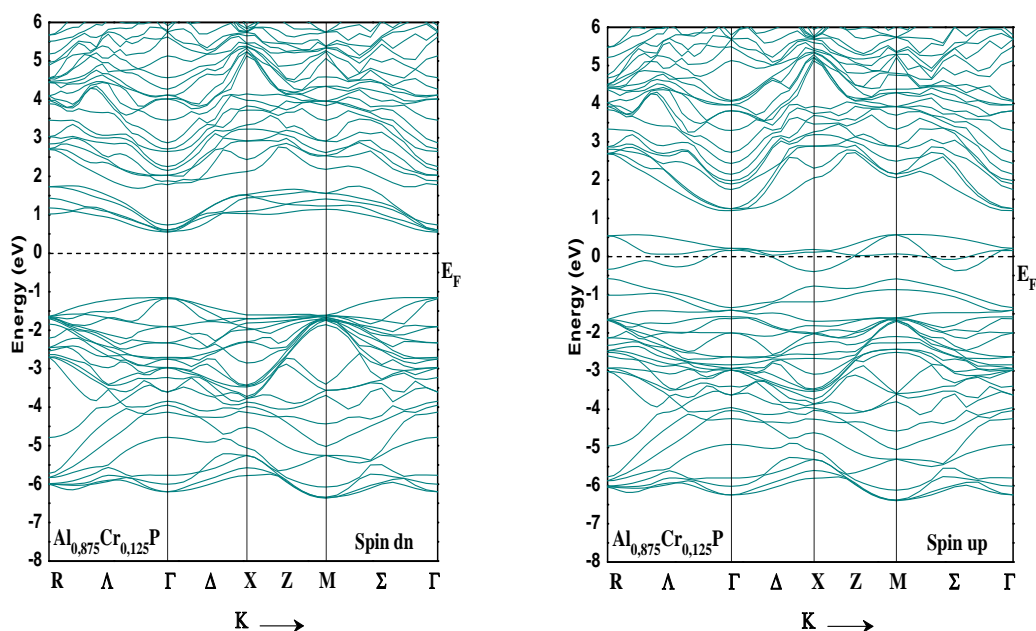
**Fig. IV.6 :** Les structures de bande des spins minoritaires (dn) et des spins majoritaires (up) pour  $\text{Al}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{P}$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)



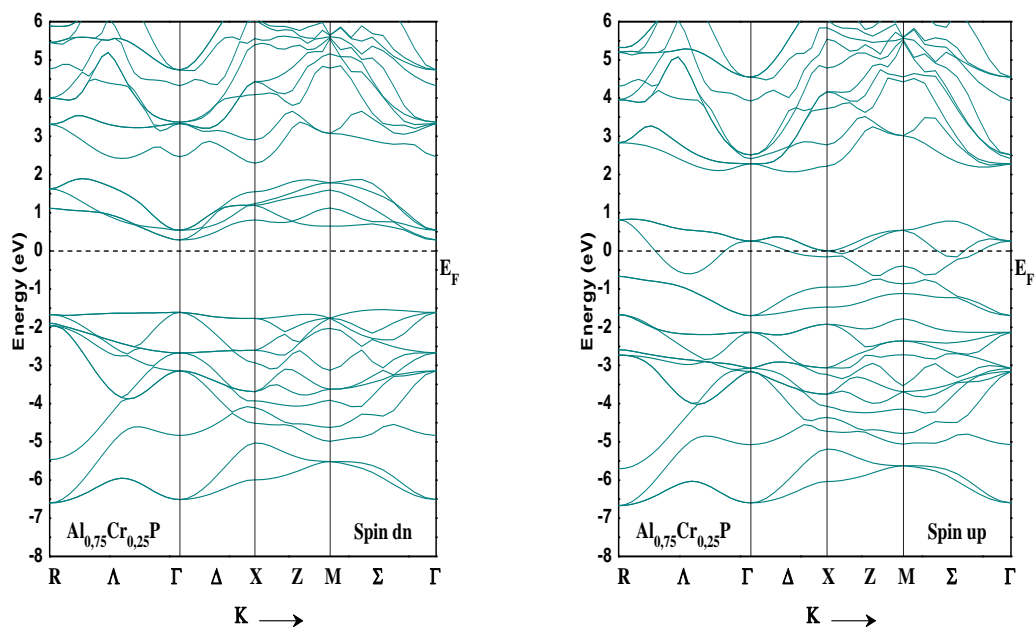
**Fig. IV.7 :** Les structures de bande des spins minoritaires (dn) et des spins majoritaires (up) pour  $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)



**Fig. IV.8 :** Les structures de bande des spins minoritaires (dn) et des spins majoritaires (up) pour  $\text{Al}_{0.9375}\text{Cr}_{0.0625}\text{P}$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)



**Fig. IV.9 :** Les structures de bande des spins minoritaires (dn) et des spins majoritaires (up) pour  $\text{Al}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{P}$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)



**Fig. IV.10 :** Les structures de bande des spins minoritaires (dn) et des spins majoritaires (up) pour  $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{P}$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)



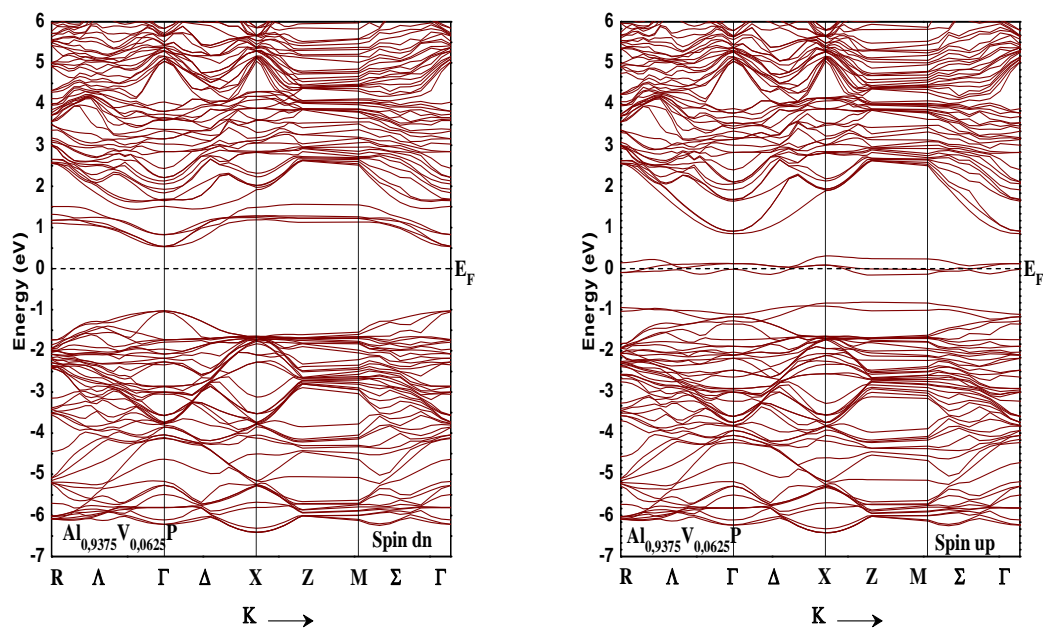


Fig. IV.11 : Les structures de bande des spins minoritaires (dn) et des spins majoritaires (up) pour  $\text{Al}_{0.9375}\text{V}_{0.0625}\text{P}$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)

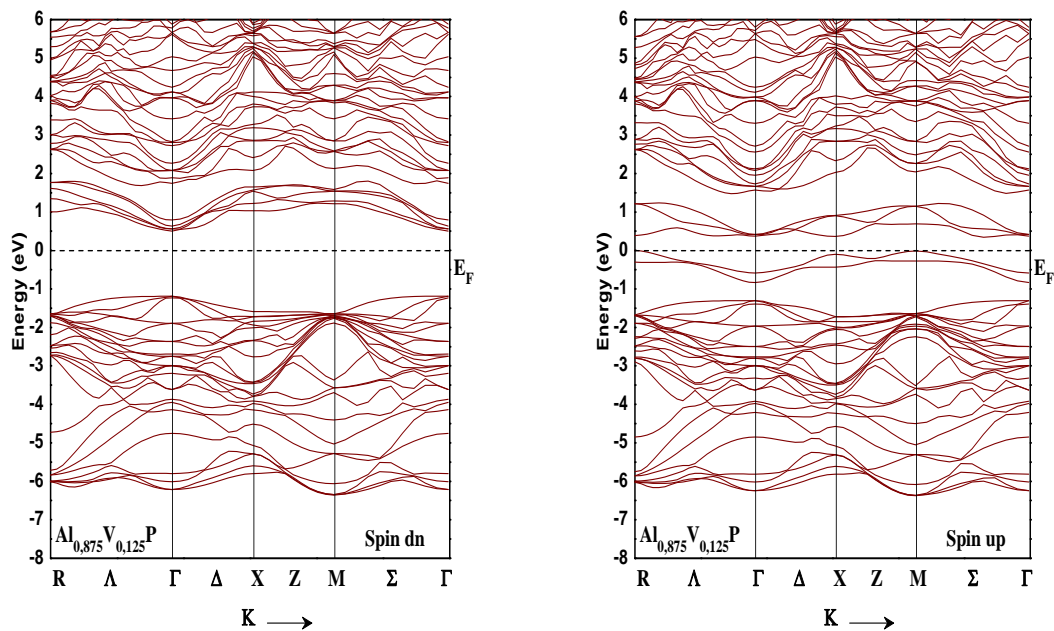
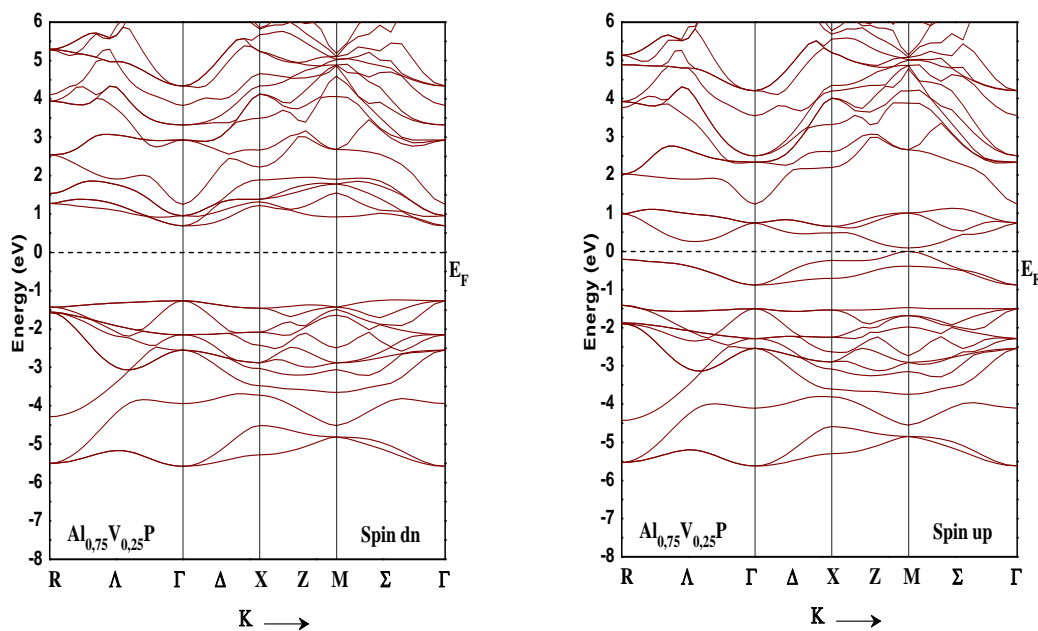
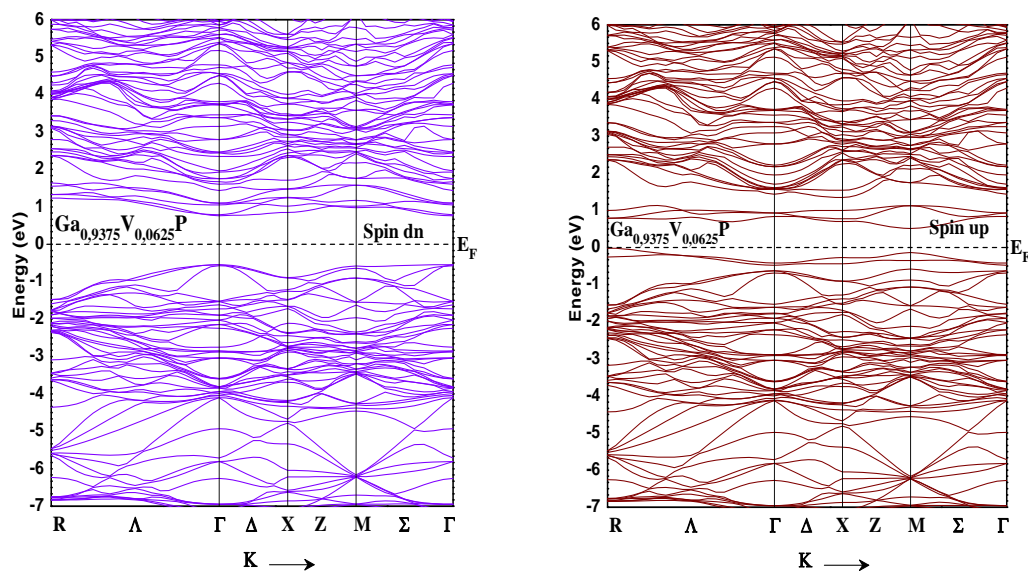


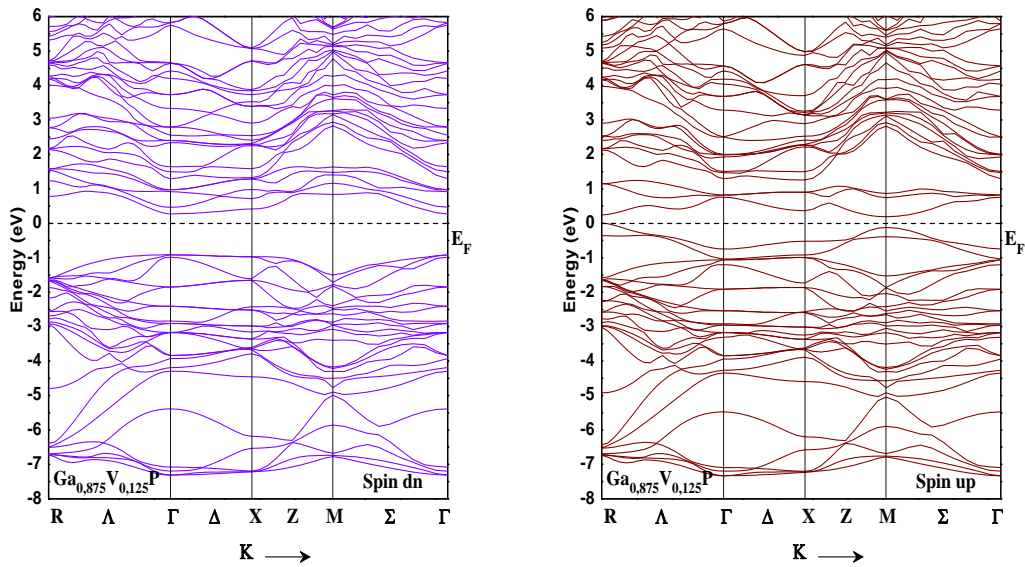
Fig. IV.12 : Les structures de bande des spins minoritaires (dn) et des spins majoritaires (up) pour  $\text{Al}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{P}$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)



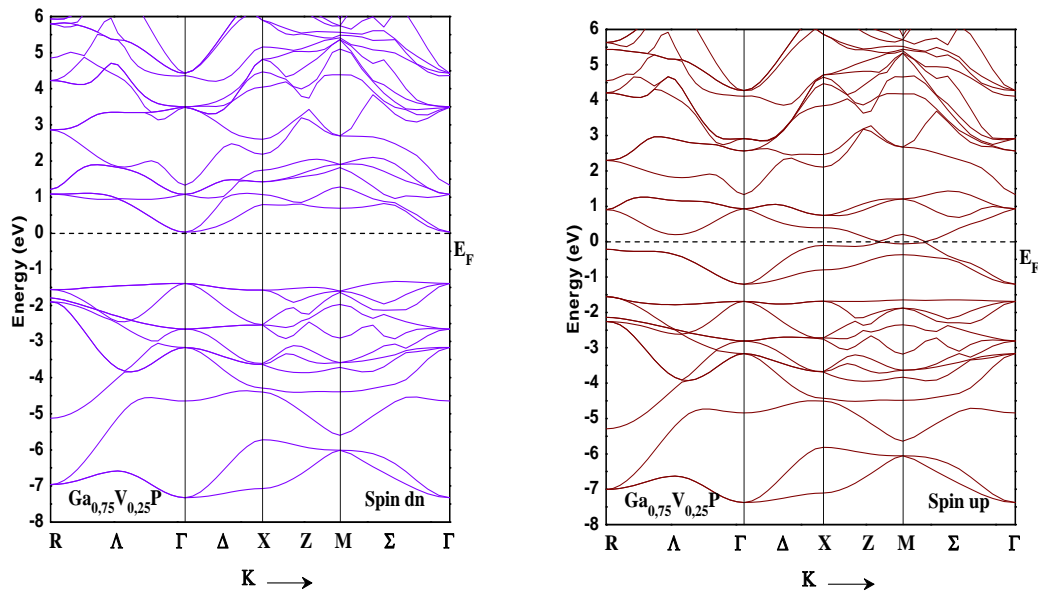
**Fig. IV.13 :** Les structures de bande des spins minoritaires (dn) et des spins majoritaires (up) pour  $\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)



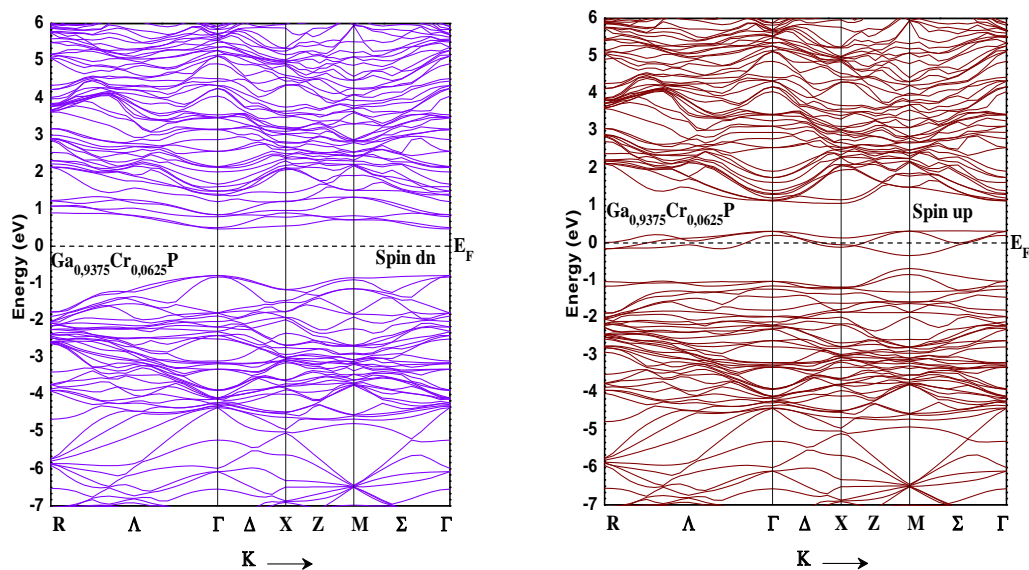
**Fig. IV.14 :** Les structures de bande des spins minoritaires (dn) et des spins majoritaires (up) pour  $\text{Ga}_{0.9375}\text{V}_{0.0625}\text{P}$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)



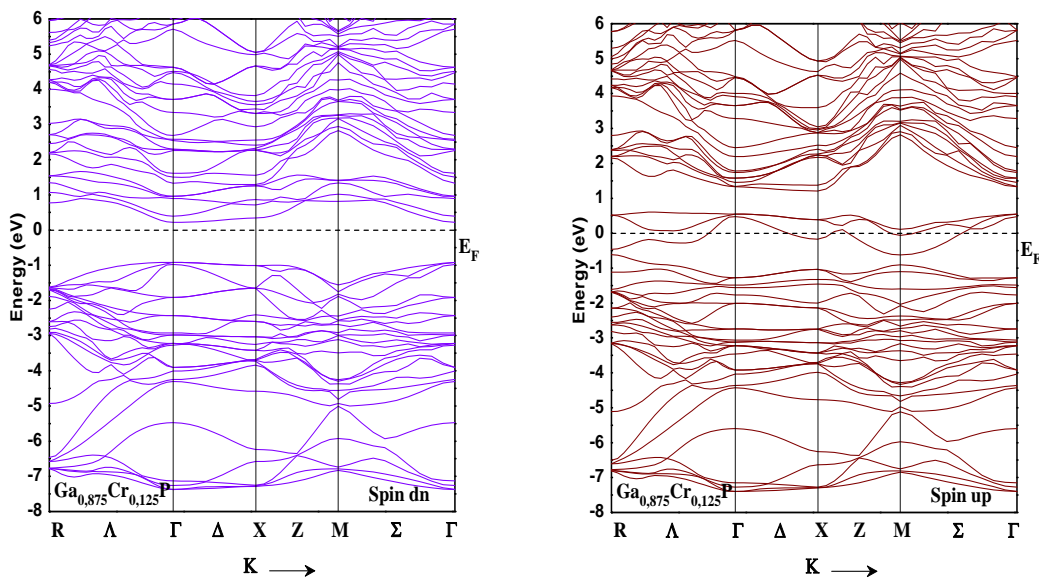
**Fig. IV.15 :** Les structures de bande des spins minoritaires (dn) et des spins majoritaires (up) pour  $\text{Ga}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{P}$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)



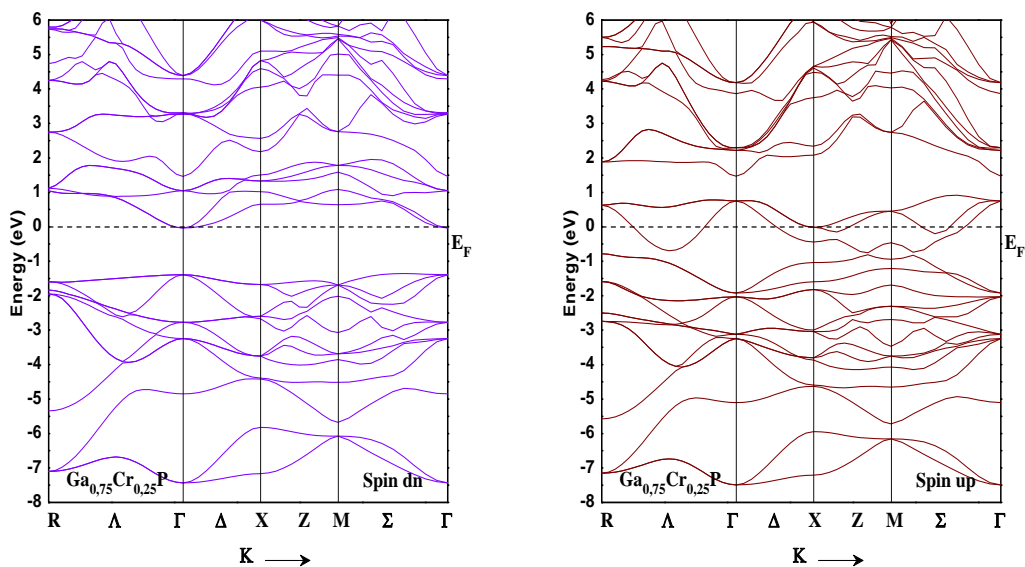
**Fig. IV.16 :** Les structures de bande des spins minoritaires (dn) et des spins majoritaires (up) pour  $\text{Ga}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)



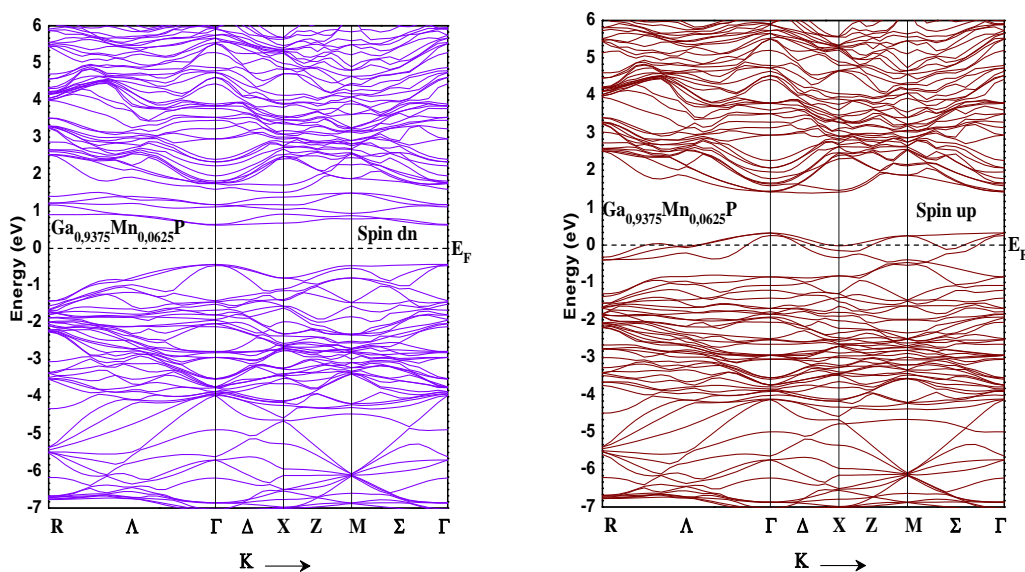
**Fig. IV.17 :** Les structures de bande des spins minoritaires (dn) et des spins majoritaires (up) pour  $\text{Ga}_{0.9375}\text{Cr}_{0.0625}\text{P}$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)



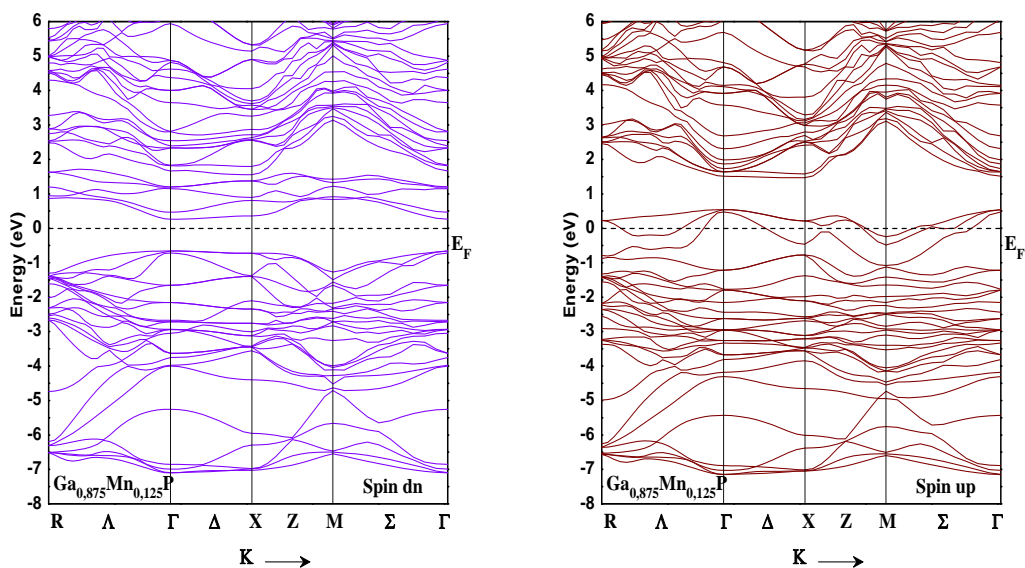
**Fig. IV.18 :** Les structures de bande des spins minoritaires (dn) et des spins majoritaires (up) pour  $\text{Ga}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{P}$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)



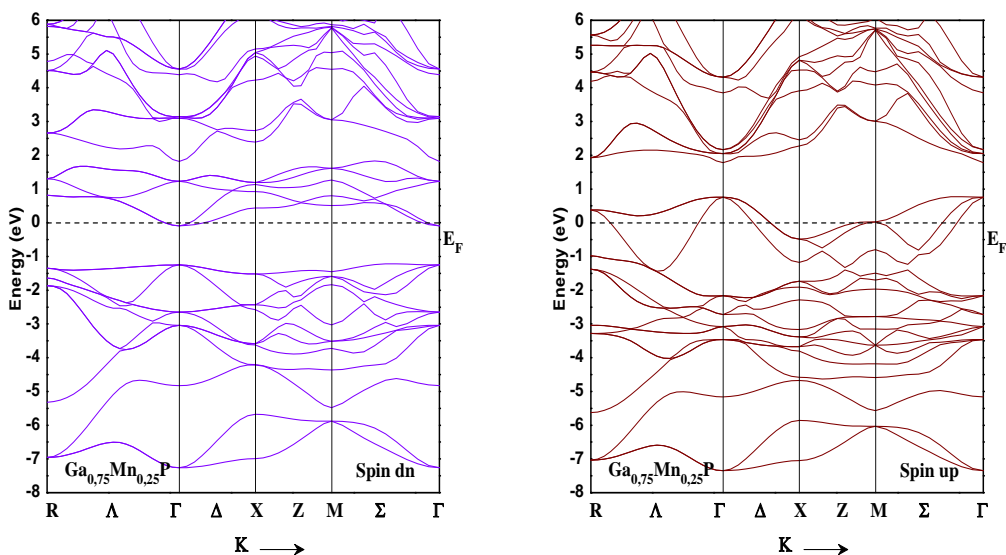
**Fig. IV.19 :** Les structures de bande des spins minoritaires (dn) et des spins majoritaires (up) pour  $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{P}$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)



**Fig. IV.20 :** Les structures de bande des spins minoritaires (dn) et des spins majoritaires (up) pour  $\text{Ga}_{0.9375}\text{Mn}_{0.0625}\text{P}$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)



**Fig. IV.21 :** Les structures de bande des spins minoritaires (dn) et des spins majoritaires (up) pour  $\text{Ga}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{P}$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)



**Fig. IV.22 :** Les structures de bande des spins minoritaires (dn) et des spins majoritaires (up) pour  $\text{Ga}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)

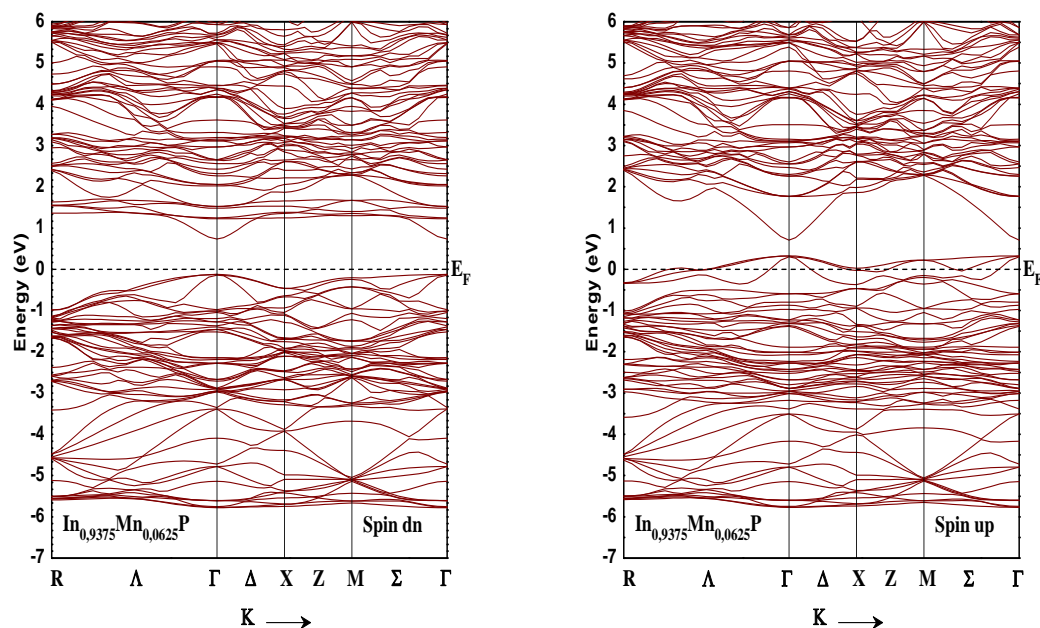


Fig. IV.23 : Les structures de bande des spins minoritaires (dn) et des spins majoritaires (up) pour  $\text{In}_{0.9375}\text{Mn}_{0.0625}\text{P}$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)

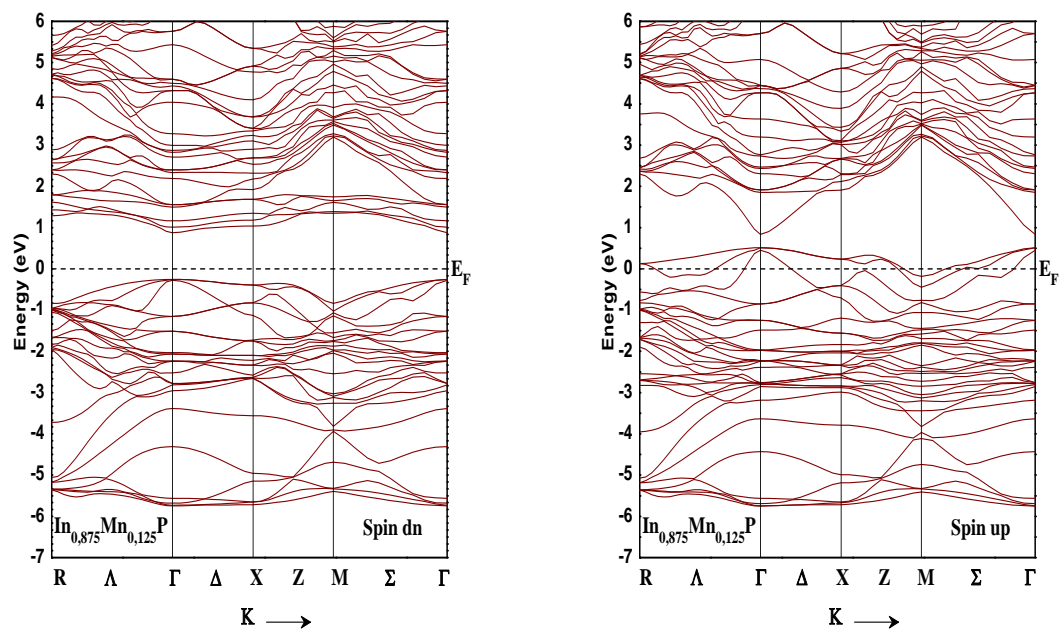


Fig. IV.24 : Les structures de bande des spins minoritaires (dn) et des spins majoritaires (up) pour  $\text{In}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{P}$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)

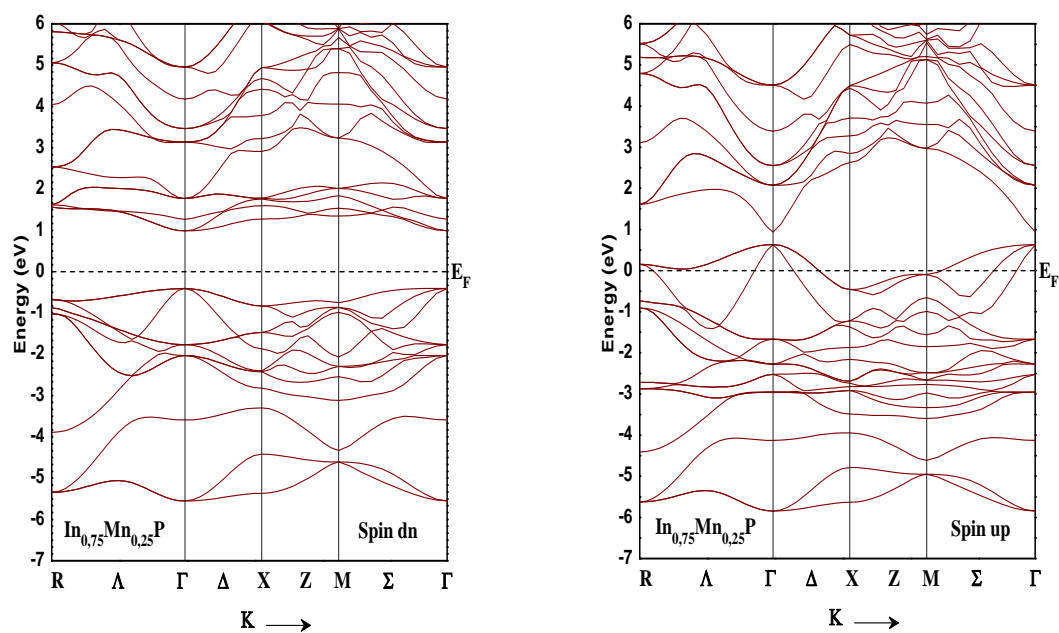


Fig. IV.25 : Les structures de bande des spins minoritaires (dn) et des spins majoritaires (up) pour  $\text{In}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{P}$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)

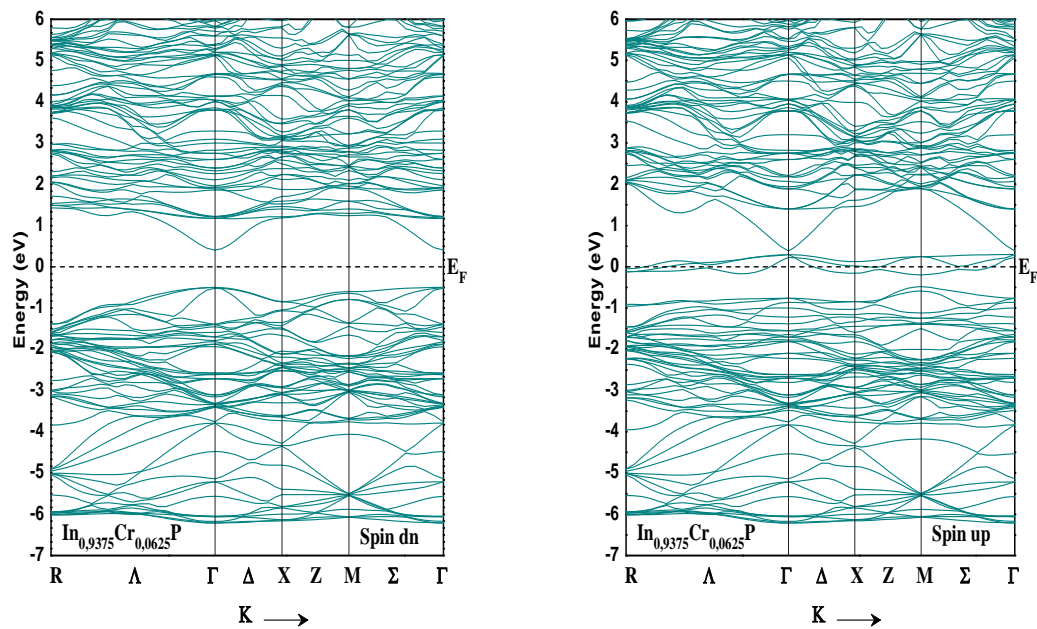
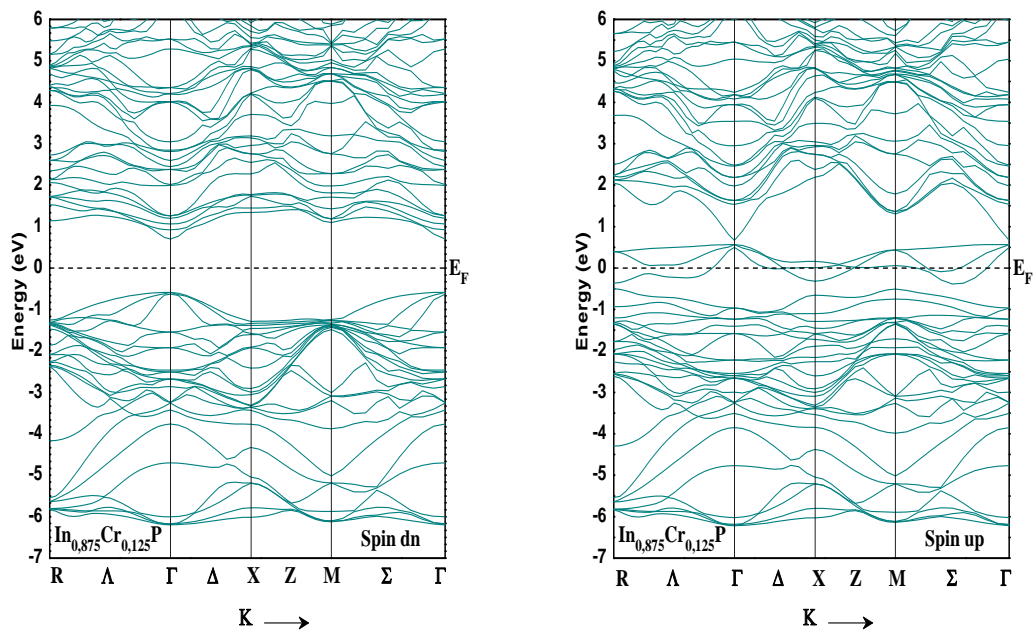
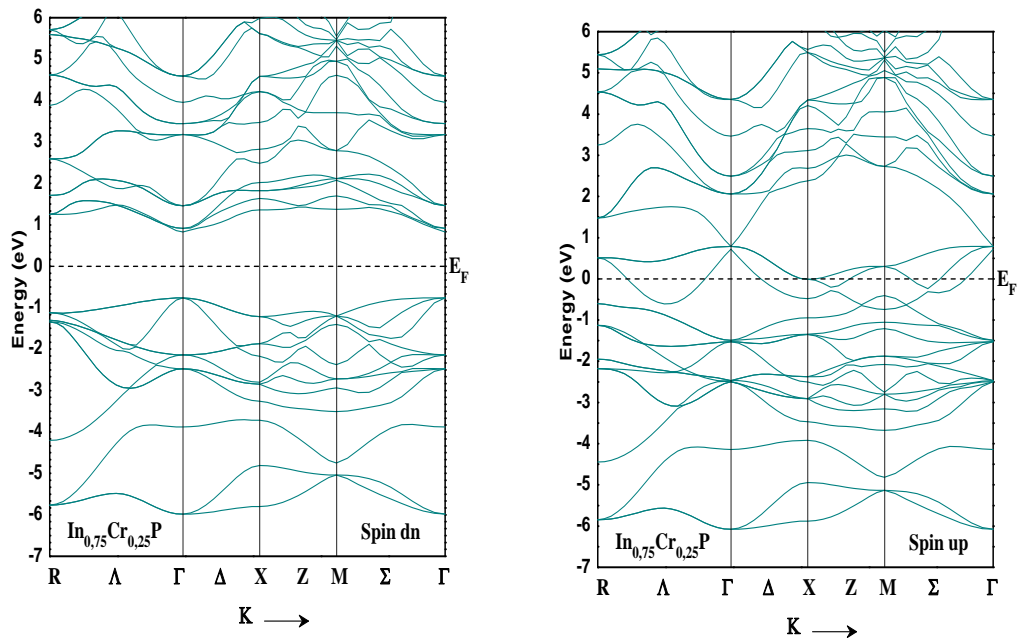


Fig. IV.26 : Les structures de bande des spins minoritaires (dn) et des spins majoritaires (up) pour  $\text{In}_{0.9375}\text{Cr}_{0.0625}\text{P}$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)

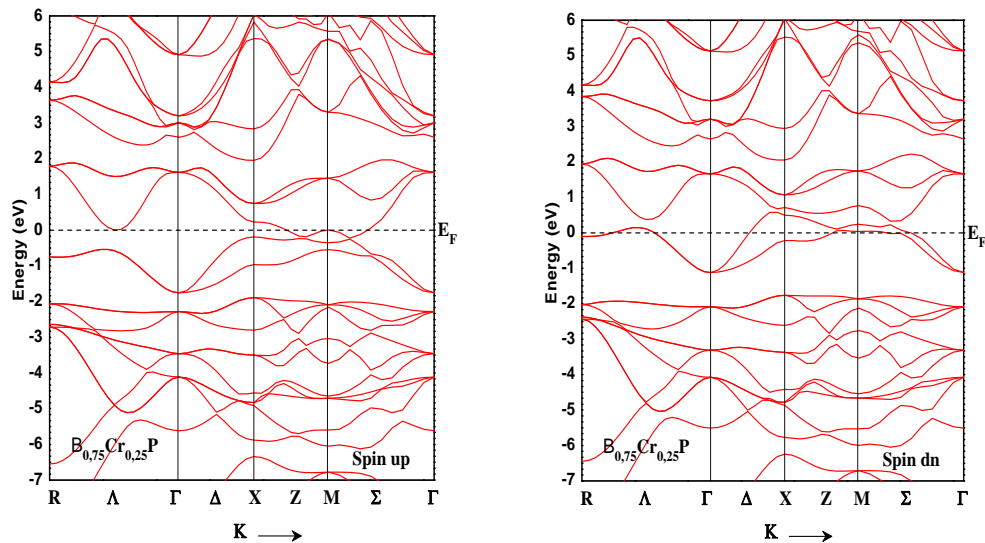




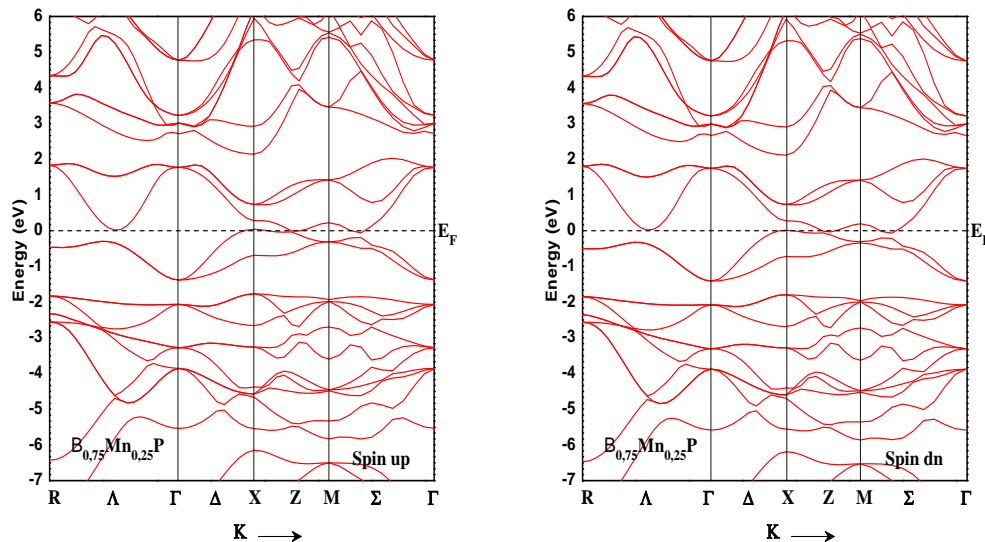
**Fig. IV.27 :** Les structures de bande des spins minoritaires (dn) et des spins majoritaires (up) pour  $\text{In}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{P}$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).



**Fig. IV.28 :** Les structures de bande des spins minoritaires (dn) et des spins majoritaires (up) pour  $\text{In}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{P}$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)



**Fig. IV.29 :** Les structures de bande des spins majoritaires (up) et des spins minoritaires (dn) pour  $B_{0.75}Cr_{0.25}P$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)



**Fig. IV.30 :** Les structures de bande des spins majoritaires (up) et des spins minoritaires (dn) pour  $B_{0.75}Mn_{0.25}P$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)

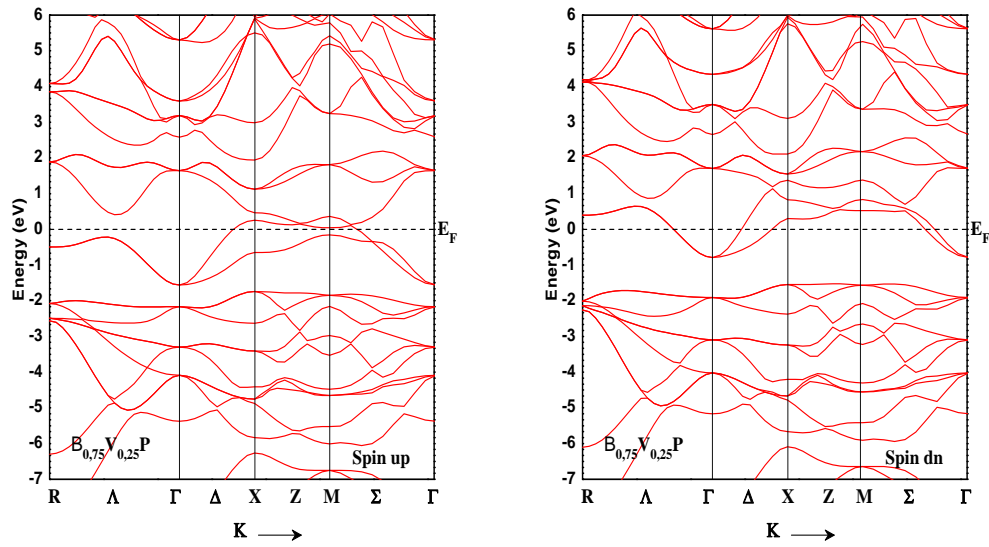


Fig. IV.31 : Les structures de bande des spins majoritaires (up) et des spins minoritaires (dn) pour  $B_{0.75}V_{0.25}P$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)

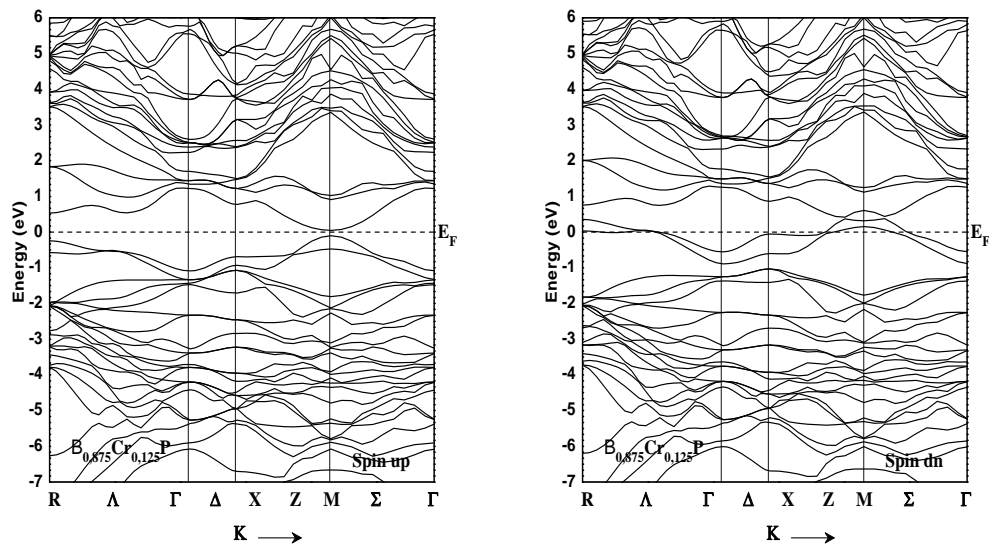
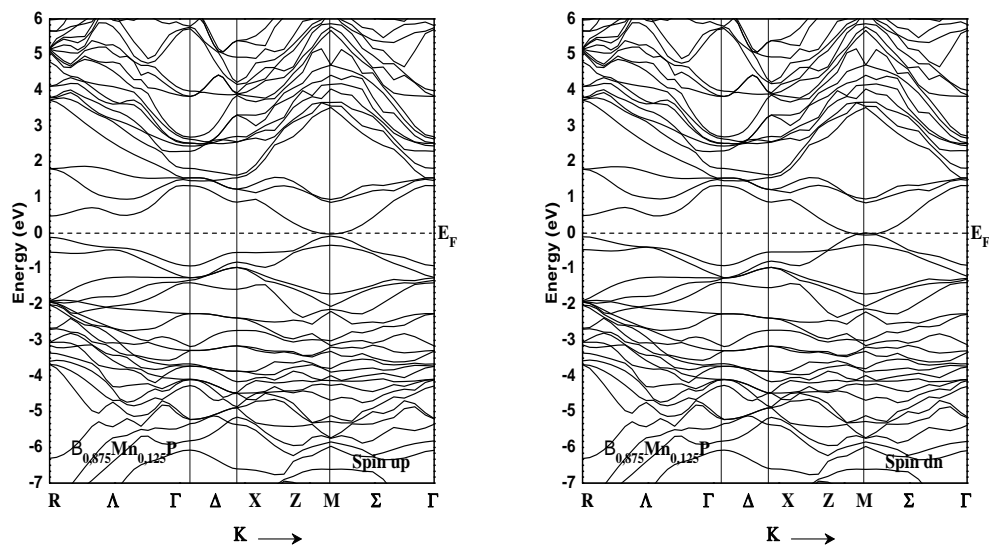
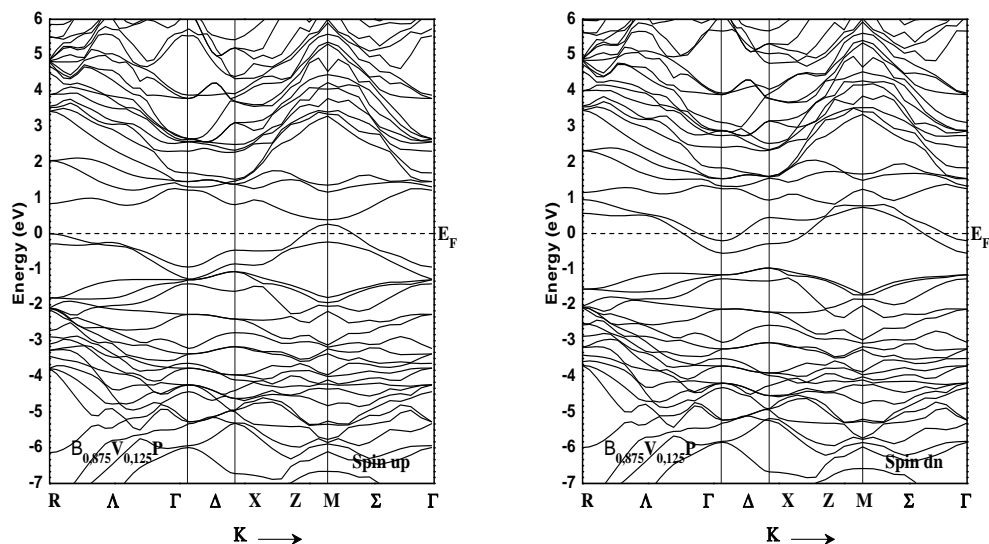


Fig. IV.32 : Les structures de bande des spins majoritaires (up) et des spins minoritaires (dn) pour  $B_{0.875}Cr_{0.125}P$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)



**Fig. IV.33 :** Les structures de bande des spins majoritaires (up) et des spins minoritaires (dn) pour  $B_{0.875}Mn_{0.125}P$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)



**Fig. IV.34 :** Les structures de bande des spins majoritaires (up) et des spins minoritaires (dn) pour  $B_{0.875}V_{0.125}P$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)

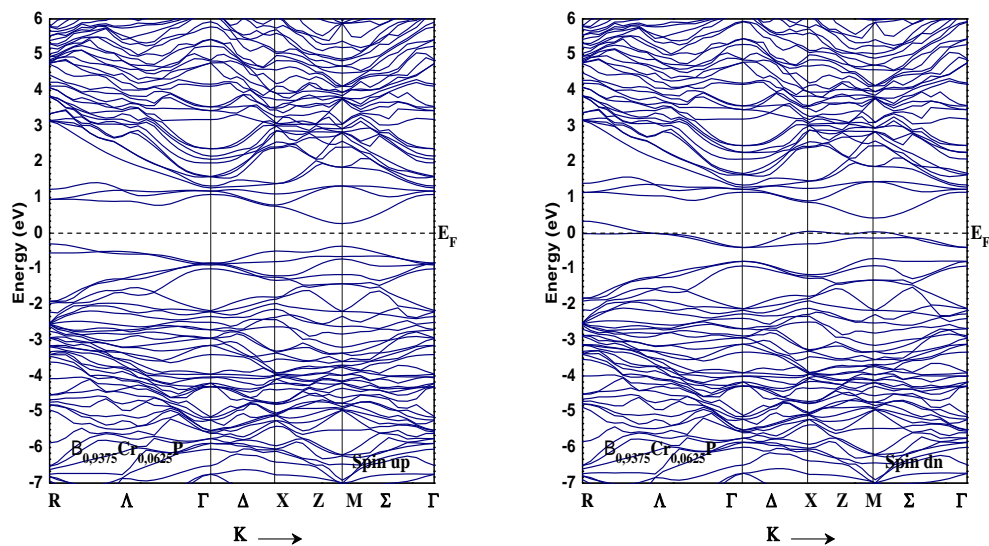


Fig. IV.35 : Les structures de bande des spins majoritaires (up) et des spins minoritaires (dn) pour  $B_{0.9375}Cr_{0.0625}P$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)

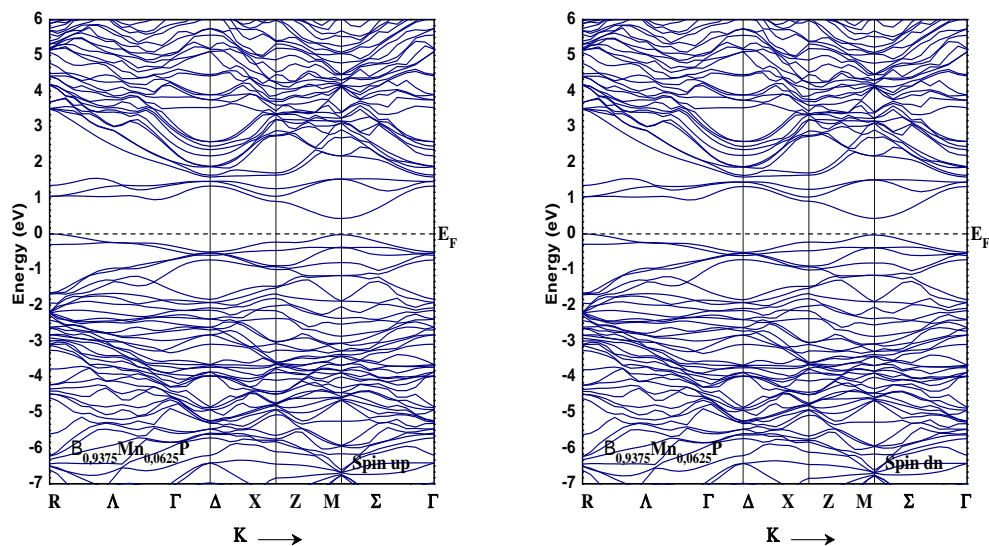
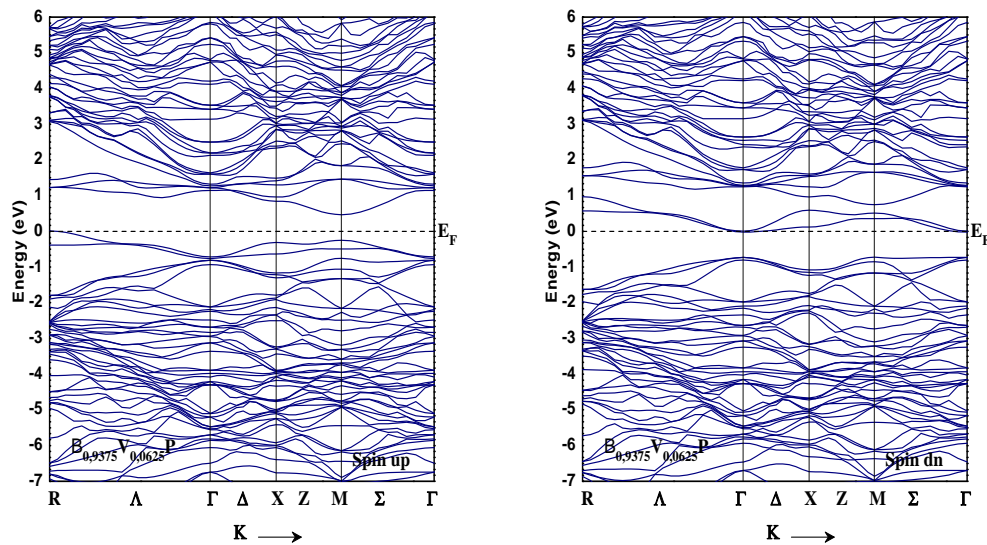


Fig. IV.36 : Les structures de bande des spins majoritaires (up) et des spins minoritaires (dn) pour  $B_{0.9375}Mn_{0.0625}P$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)



**Fig. IV.37** : Les structures de bande des spins majoritaires (up) et des spins minoritaires (dn) pour  $B_{0.9375}V_{0.0625}P$ . Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée)

Les résultats des matériaux  $(Al, Ga, In)_{1-x}TM_xP$  montrent que les spins minoritaires (spins dn) révèlent un gap autour de niveau de Fermi par contre dans les spins majoritaires (spins up), les bandes de valence traversent le niveau de Fermi et sont relocalisés dans la bande de conduction. Ce comportement définit le caractère demi-métallique ferromagnétique HMF dans ces composés, alors ces matériaux sont conducteurs dans un état de spin (spin up) et semi-conducteurs dans l'autre état des spins (spin dn). Nous signalons aussi que les spins majoritaires (spin up) sont nombreux par rapport aux spins minoritaires (spin dn) ceci revient aux interactions d'échange de nature p-d provoquer par les états (3p) des atomes de phosphore jouant le rôle des anions et les états (3d) des métaux de transition qui sont considérés comme des cations .

Les DOS partielles montrent l'existence d'une forte hybridation entre les états  $t_{2g}$  de  $(TM = V, Cr, Mn)$  et 3p de  $(P)$  qui forme la bande de valence hôte des semi-conducteurs hôtes. Par conséquent, cela crée les états liants (*bonding states*) ( $t^b$ ) dans les bandes de valence et les états anti-liants (*anti-bonding states*) ( $t^a$ ) dans la bande interdite (*band gap*), d'autre part, les états  $e_g$  s'étendent à la région interstitielle, d'où l'hybridation est faible avec les bandes d'accueil de valence pour obtenir les états non-liants

(*non – bonding states*) (*e*) dans la bande interdite, ceci diffère dans les trois dopants, d'après les états  $t_2$  (3d) et *e* (3d) de l'atome de métal de transition ; on note ici que les états  $t_2$  sont totalement vides dans le cas de vanadium et ils sont partiellement occupés dans le cas de Cr et Mn voire la figure IV-4. Alors les courbes de PDOS et TDOS, nous indiquent que les interactions sont de nature anti-bonding  $t^a$  car les états  $t_2$  sont localisés dans le niveau de Fermi, ceci pour les atomes de Cr et Mn. Par contre puisque ces états sont totalement vides (inoccupés) l'interaction devient de nature non-bonding *e* et les états *e* sont localisés au niveau de Fermi [27,28 et 29], on peut dire dans le cas de vanadium que les courbes des bandes de valence dans la région des spins majoritaires se déplacent vers le niveau de Fermi, tandis que les états  $t^a$  anti-bonding dans le cas de vanadium s'éloignent au delà de niveau de Fermi, laissant la place aux états non-bonding de se localiser au niveau de Fermi.

Ces interactions d'échange p-d entre les cations de métal de transition et les anions de phosphore expliquent que l'état ferromagnétique est stable par l'effet de mécanisme de double échange lorsque les états anti-liants délocalisés ( $t^a$ ) sont partiellement occupés et confirment l'insertion des métaux de transition avec les anions phosphore dans un environnement tétraédrique.

Le caractère demi-métallique ferromagnétique HMF est disparu dans le cas de la famille des phosphures de gallium à la grande concentration  $x=0.25$  pour les supercellules de 8 atomes des composés  $Ga_{0.75}Cr_{0.25}P$  et  $Ga_{0.75}Mn_{0.25}P$  parce que le minimum de la bande de conduction dans la région des spins minoritaires se situe sur le niveau de Fermi, ce n'est pas le cas pour d'autres calculs. Alors le résultat trouvé avec ces deux matériaux est justifié par le fait que le choix de la valeur expérimentale de paramètre de maille de composé binaire introduite dans le calcul et la méthode de GGA-WC proposée par Wu et Cohen (1996 et 2006) influent directement sur l'estimation de la valeur du gap. Par conséquent, les composés  $Ga_{0.75}Cr_{0.25}P$  et  $Ga_{0.75}Mn_{0.25}P$  ont un caractère ferromagnétique métallique MF à la concentration  $x=0.25$  contrairement au composé  $Ga_{0.75}V_{0.25}P$  qui garde le caractère ferromagnétique demi-métallique HMF à la même concentration  $x=0.25$ .

Les calculs des énergies des gaps demi-métalliques ferromagnétiques  $E_g$ (eV) et les gaps demi-métalliques  $G_h$ (eV) des directions des spins minoritaires de nos matériaux, et d'autres travaux théoriques sont bien classés dans les tableaux IV.4, 5 et 6. On note que nos calculs sont sur le même argument que les travaux théoriques cités. Les valeurs des énergies des gaps demi-métalliques ferromagnétiques  $E_g$ (eV) augmentent avec la concentrations  $x$  de l'impureté de métal de transition. Par contre le caractère demi-métallique  $G_h$ (eV) ne possède pas une tendance régulière dans le cas des phosphures d'aluminium et de gallium mais, il augmente avec la concentration de métal de transition dans le cas des phosphure d'indium.

**Tableau IV.5:** Le calcul des gaps demi-métalliques ferromagnétiques  $E_g$ (eV) et des caractères demi-métalliques  $G_h$ (eV) des directions des spins minoritaires des semi-conducteurs  $Al_{1-x}TM_xP$  aux concentrations ( $x = 0.0625, 0.125, 0.25$ ) de l'impureté (TM = V, Cr et Mn).

Composé	Concentration ( $x$ )	$E_g$ (eV)	$G_h$ (eV)	Caractère
Ce travail				
$Al_{1-x}Mn_xP$	0.0625	1.412	0.600	HMF
	0.125	1.510	0.701	HMF
	0.25	1.629	0.427	HMF
$Al_{1-x}Cr_xP$	0.0625	1.619	0.523	HMF
	0.125	1.695	0.546	HMF
	0.25	1.894	0.282	HMF
$Al_{1-x}V_xP$	0.0625	1.546	0.674	HMF
	0.125	1.697	0.505	HMF
	0.25	2.005	0.743	HMF
Autres calculs théoriques				
$Al_{1-x}Cr_xP$	0.125	1.65 [14]	0.33 [30]	HMF
		1.55 [30]		
	0.25	1.60 [14]	0.19 [30]	HMF
		1.69 [30]		



**Tableau IV-6:** Le calcul des gaps demi-métalliques ferromagnétiques  $E_g$ (eV) et des caractères demi-métalliques  $G_h$ (eV) des directions des spins minoritaires des semi-conducteurs  $Ga_{1-x}TM_xP$  aux concentrations ( $x = 0.0625, 0.125, 0.25$ ) de l'impureté (TM = V, Cr et Mn).

Composé	Concentration ( $x$ )	$E_g$ (eV)	$G_h$ (eV)	Caractère
Ce travail				
$Ga_{1-x}V_xP$	0.0625	1.309	0.546	HMF
	0.125	1.192	0.273	HMF
	0.25	1.417	0.027	HMF
$Ga_{1-x}Cr_xP$	0.0625	1.261	0.464	HMF
	0.125	1.133	0.216	HMF
	0.25	1.349	-----	<b>MF</b>
$Ga_{1-x}Mn_xP$	0.0625	1.049	0.430	HMF
	0.125	0.921	0.262	HMF
	0.25	1.157	-----	<b>MF</b>
Autres calculs théoriques				
$Ga_{1-x}Cr_xP$	0.0625	----	0.712[20]	HMF
	0.125	----	0.451[20]	HMF
			0.47 [21]	HMF
	0.25	----	0.301[20]	HMF
$Ga_{1-x}Mn_xP$			0.282[21]	HMF
	0.125	1.2 [22]	0.15 [22]	HMF

**Tableau IV.7:** Le calcul des gaps demi-métalliques ferromagnétiques  $E_g$ (eV) et des caractères demi-métalliques  $G_h$ (eV) des directions des spins minoritaires des semi-conducteurs  $In_{1-x}TM_xP$  aux concentrations ( $x = 0.0625, 0.125, 0.25$ ) de l'impureté (TM =V, Cr et Mn).

Composé	Concentration ( $x$ )	$E_g$ (eV)	$G_h$ (eV)	Caractère
Ce travail				
$In_{1-x}Cr_xP$	0.0625	0.903	0.404	HMF
	0.125	1.286	0.586	HMF
	0.25	1.595	0.764	HMF
$In_{1-x}Mn_xP$	0.0625	0.860	0.125	HMF
	0.125	1.130	0.256	HMF
	0.25	1.394	0.407	HMF
$In_{1-x}V_xP$	0.0625	0.913	0.321	HMF
	0.125	1.829	0.614	HMF
	0.25	1.517	0.725	HMF

D'après ces résultats, on conclut que les semi-conducteurs magnétiques dilués à base d'aluminium sont favorisés dans les applications spintronique vu leurs remarquables caractères demi-métalliques ferromagnétiques qui dépasse 0.5 eV. Dans le cas des semi-conducteurs magnétiques dilués dérivés d'indium, le dopage avec le chrome et le vanadium est important que celui par manganèse et la famille des phosphures de gallium est plus favorisée dans le domaine de spintronique à faible concentration.

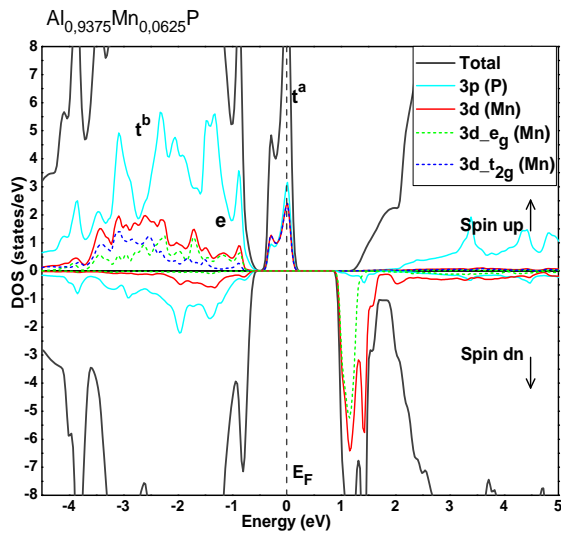


Figure IV-38. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Mn (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans es supercelle pour Al<sub>0.9375</sub>Mn<sub>0.0625</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

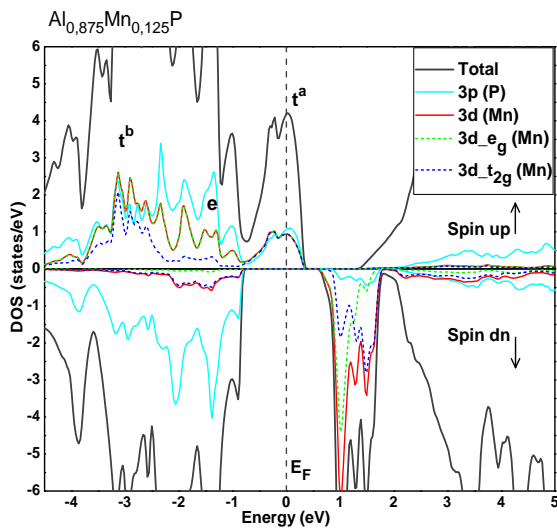


Figure IV-39. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Mn (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans le supercelle pour Al<sub>0.875</sub>Mn<sub>0.125</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

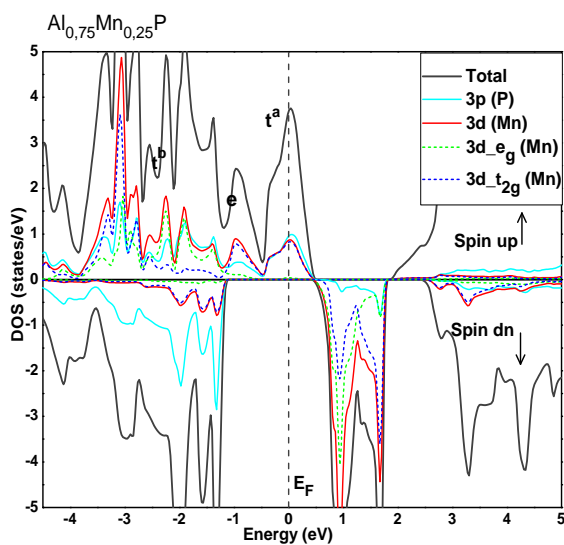


Figure IV-40. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Mn (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour Al<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

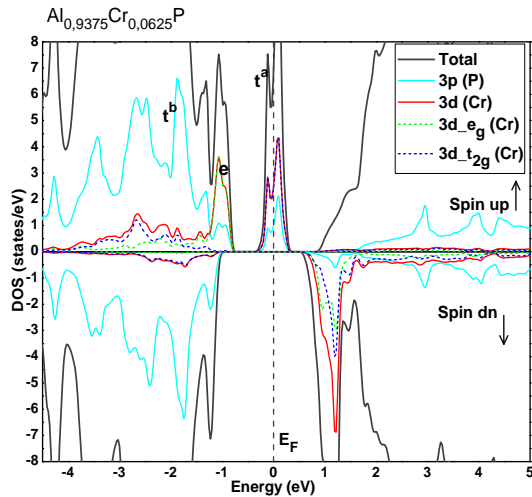


Figure IV-41. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Cr (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans es supercelle pour Al<sub>0.9375</sub>Cr<sub>0.0625</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

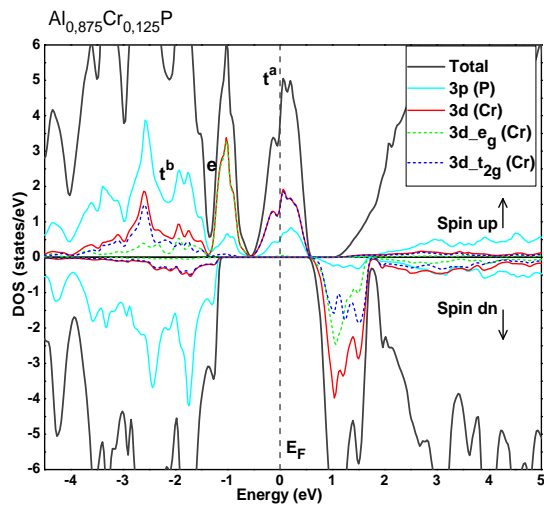


Figure IV-42. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Cr (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans le supercelle pour Al<sub>0.875</sub>Cr<sub>0.125</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

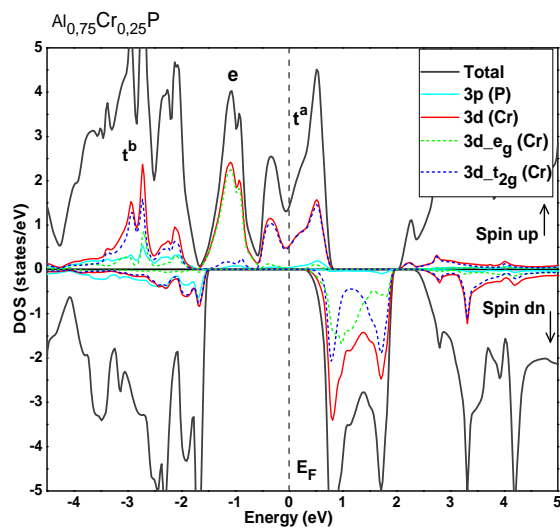


Figure IV-43. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Cr (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour Al<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

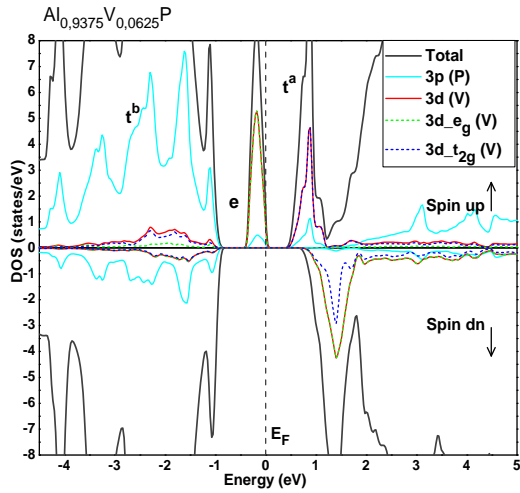


Figure IV-44. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté V (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans es supercelle pour Al<sub>0.9375</sub>V<sub>0.0625</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

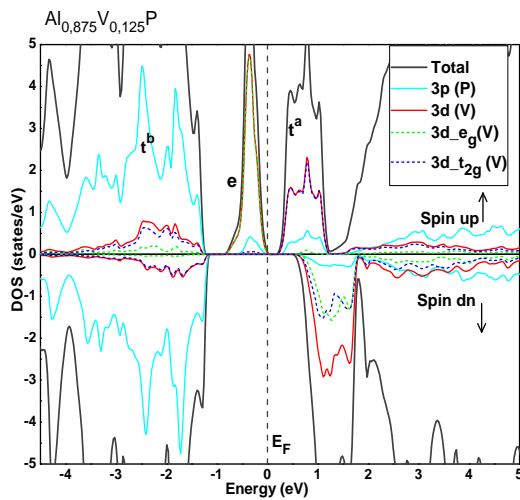


Figure IV-45. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté V (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans le supercelle pour Al<sub>0.875</sub>V<sub>0.125</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

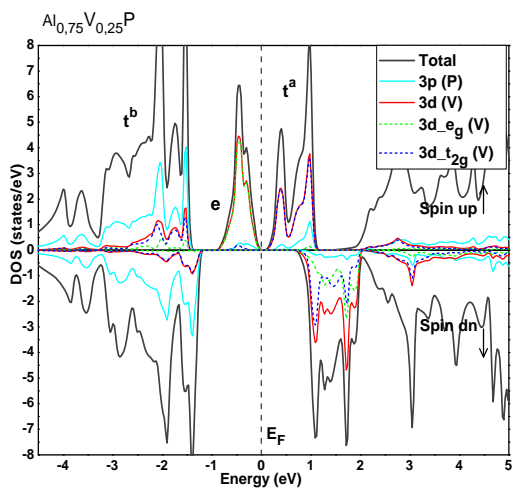


Figure IV-46. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté V (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour Al<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

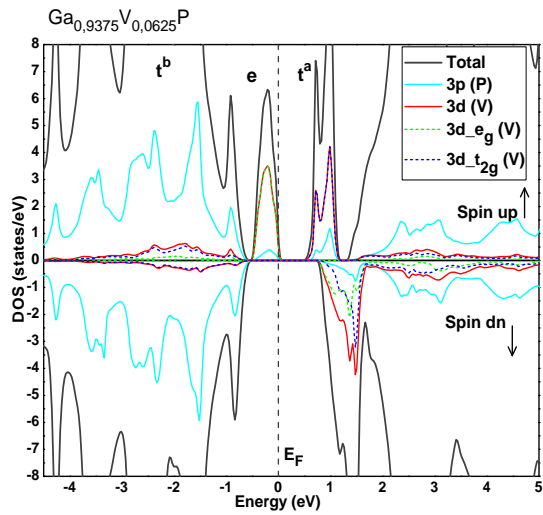


Figure IV-47. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté V (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour Ga<sub>0.9375</sub>V<sub>0.0625</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

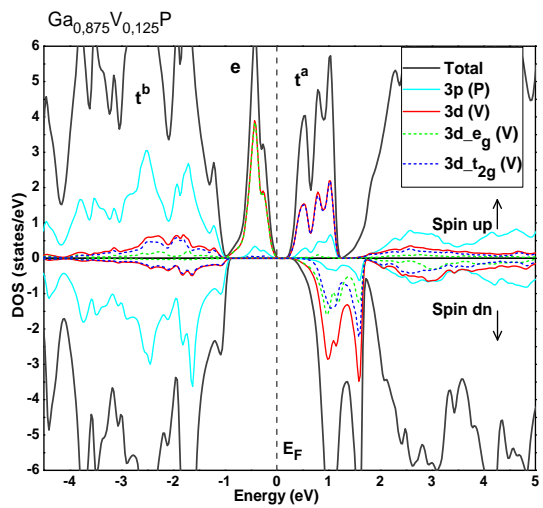


Figure IV-48. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté V (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour Ga<sub>0.875</sub>V<sub>0.125</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

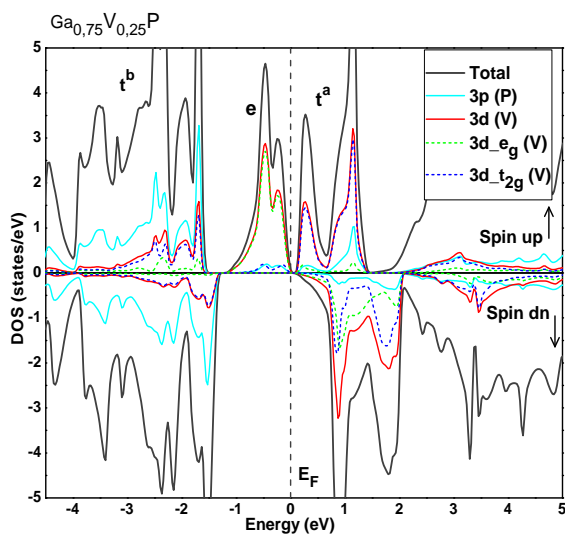


Figure IV-49. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté V (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour Ga<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

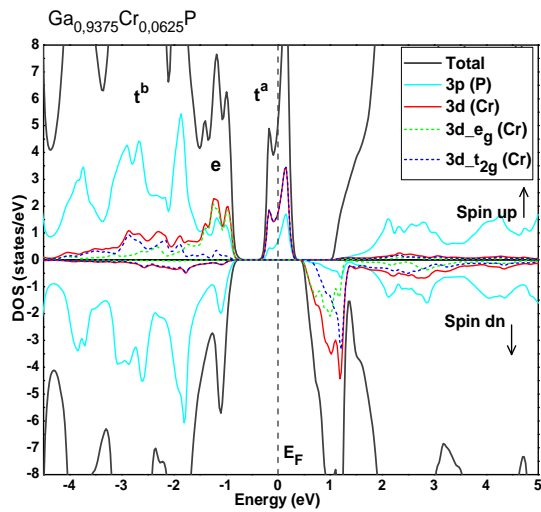


Figure IV-50. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Cr (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour Ga<sub>0.9375</sub>Cr<sub>0.0625</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

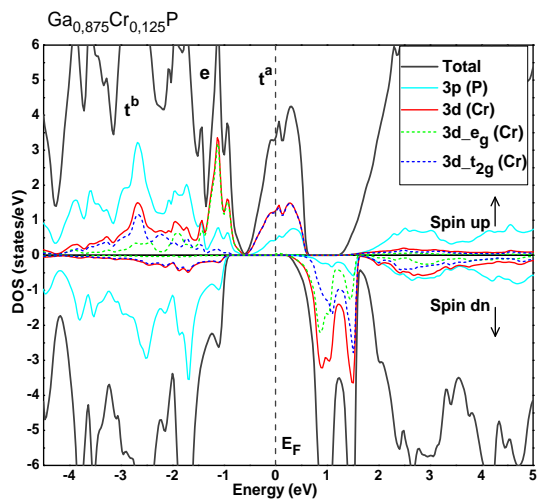


Figure IV-51. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Cr (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour Ga<sub>0.875</sub>Cr<sub>0.125</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

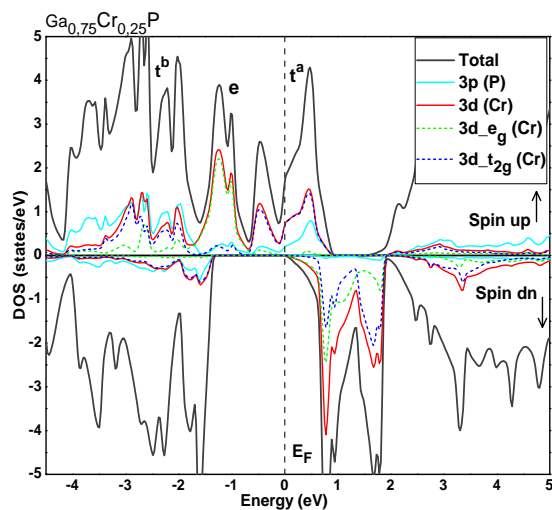


Figure IV-52. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Cr (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour Ga<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

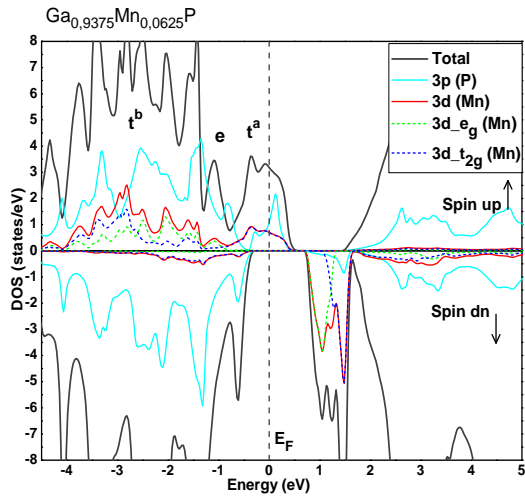


Figure IV-53. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Mn (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour Ga<sub>0.9375</sub>Mn<sub>0.0625</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

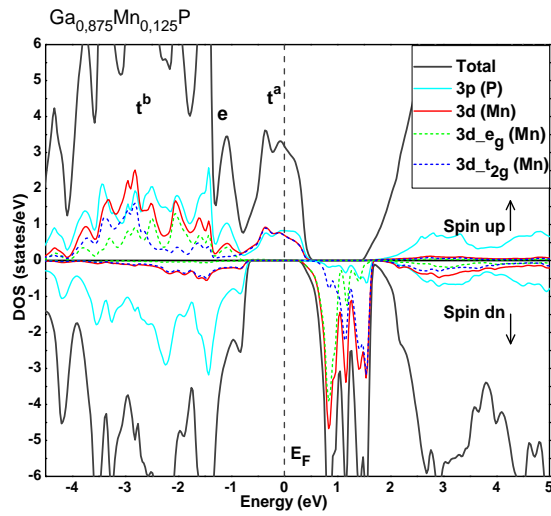


Figure IV-54. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Mn (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour Ga<sub>0.875</sub>Mn<sub>0.125</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

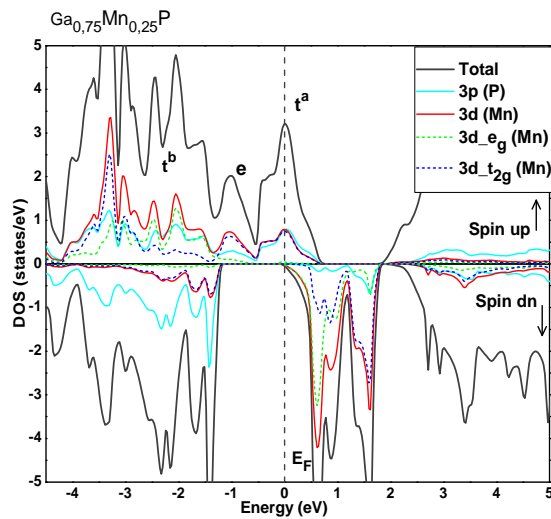


Figure IV-55. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Mn (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour Ga<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

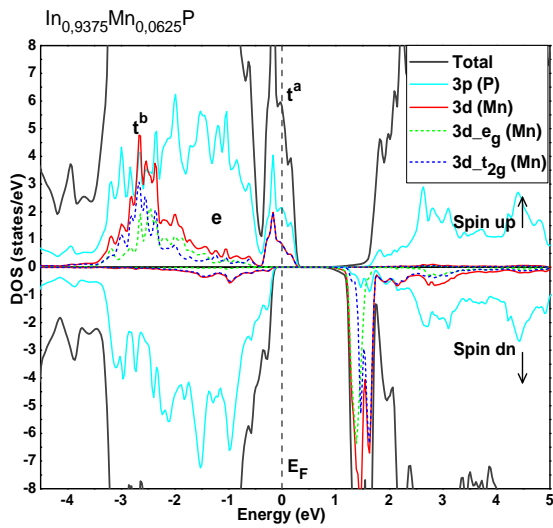


Figure IV-56. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Mn (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour In<sub>0.9375</sub>Mn<sub>0.0625</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

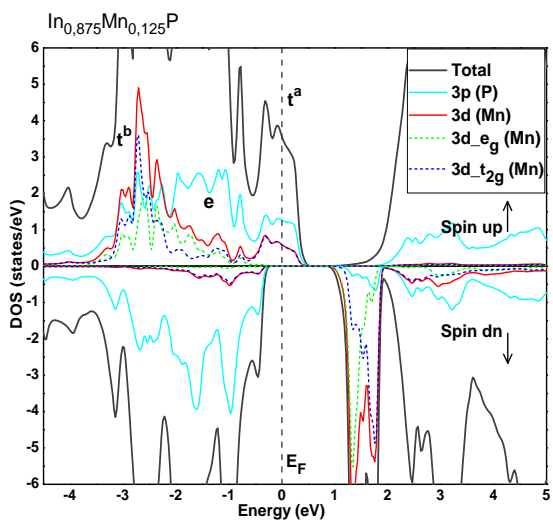


Figure IV-57. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Mn (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour In<sub>0.875</sub>Mn<sub>0.125</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

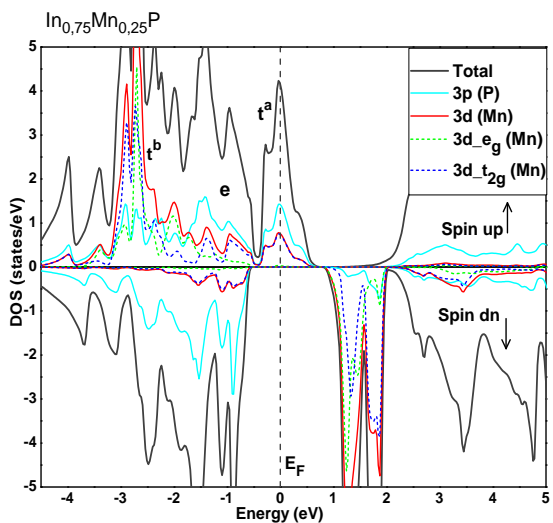


Figure IV-58. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Mn (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour In<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).



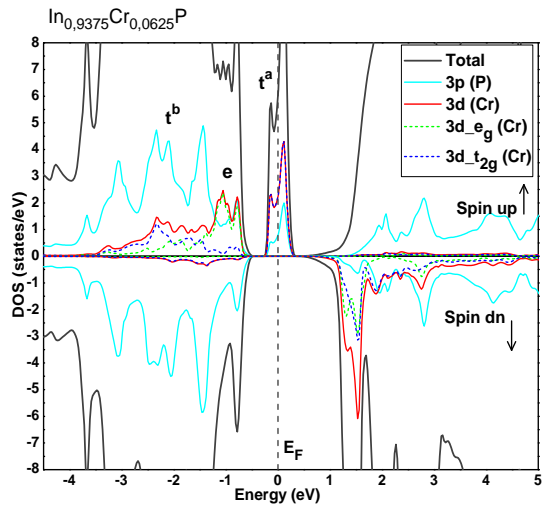


Figure IV-59. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Cr (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour In<sub>0.9375</sub>Cr<sub>0.0625</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

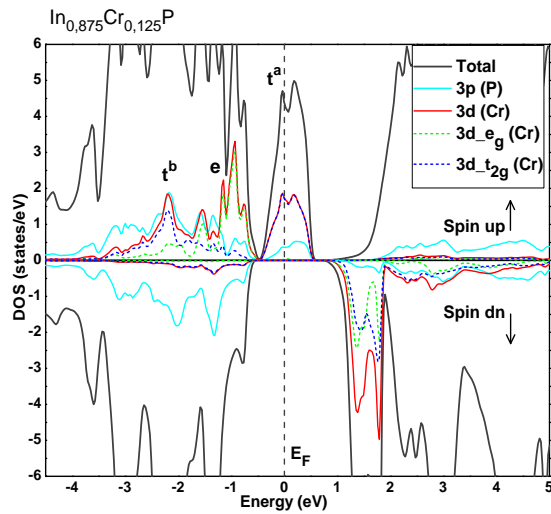


Figure IV-60. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Cr (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour In<sub>0.875</sub>Cr<sub>0.125</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

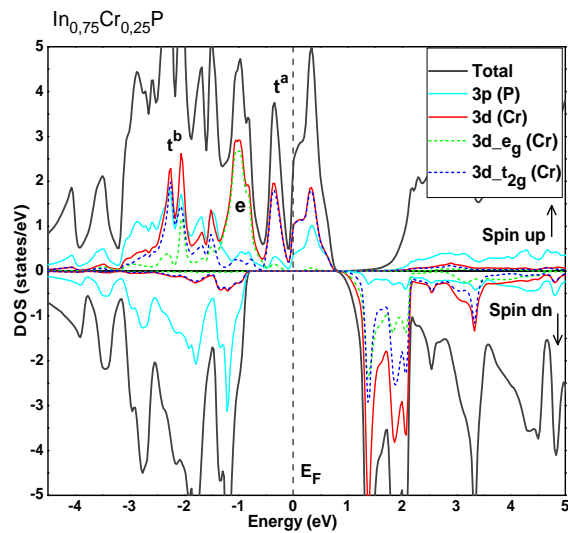


Figure IV-61. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Cr (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour In<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

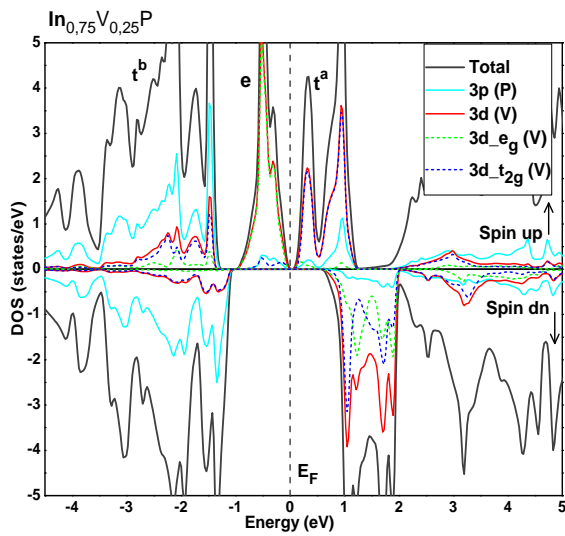


Figure IV-62. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Cr (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour In<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

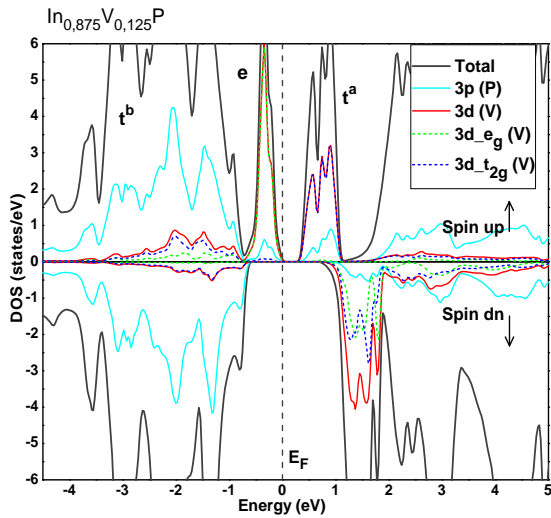


Figure IV-63. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Cr (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour In<sub>0.875</sub>V<sub>0.125</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

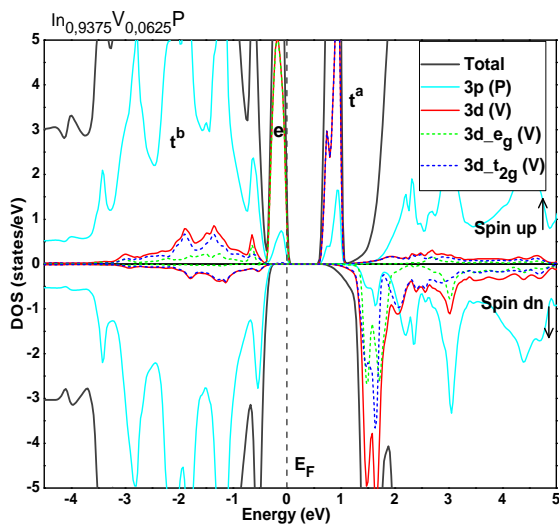


Figure IV-64. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Cr (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour In<sub>0.9375</sub>V<sub>0.0625</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

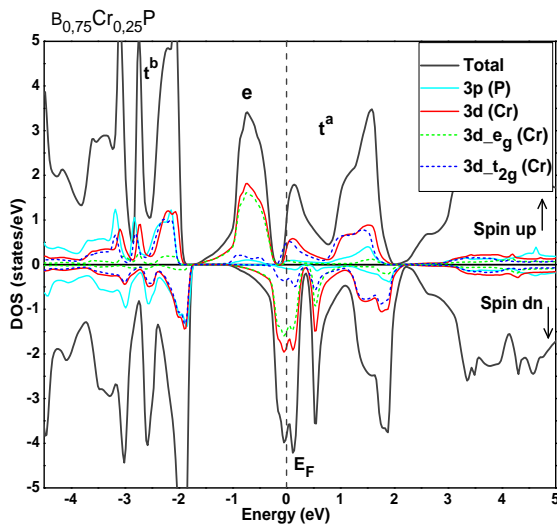


Figure IV-65. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Cr (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour B<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

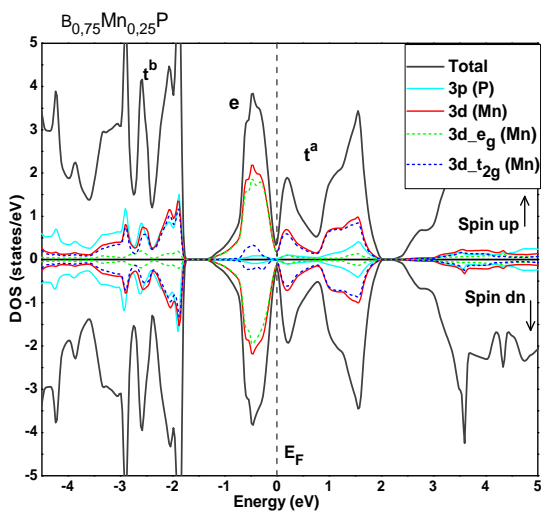


Figure IV-66. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Mn (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour B<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

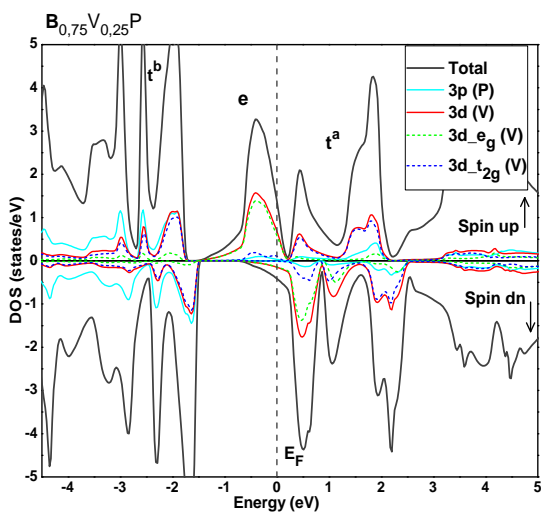


Figure IV-67. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté V (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour B<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

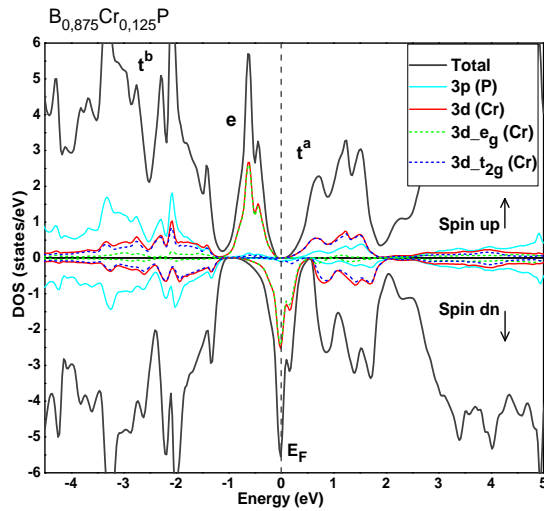


Figure IV-68. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Cr (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour B<sub>0.875</sub>Cr<sub>0.125</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

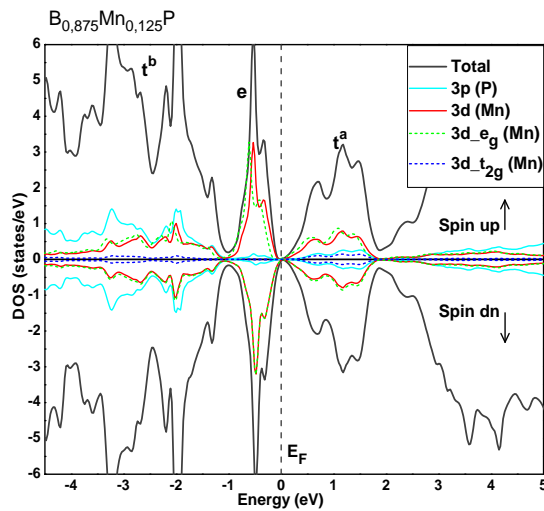


Figure IV-69. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Mn (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour B<sub>0.875</sub>Mn<sub>0.125</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

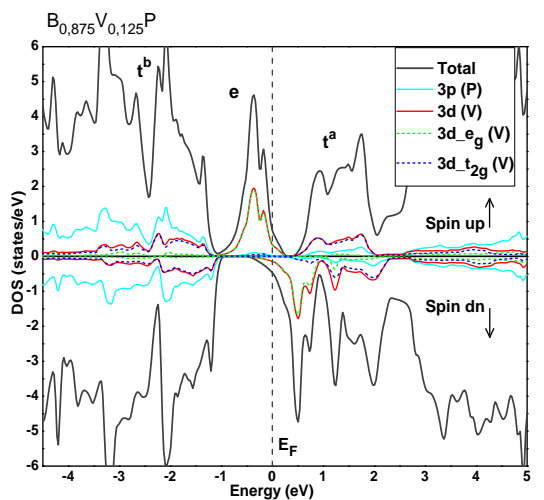


Figure IV-70. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté V (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour B<sub>0.875</sub>V<sub>0.125</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

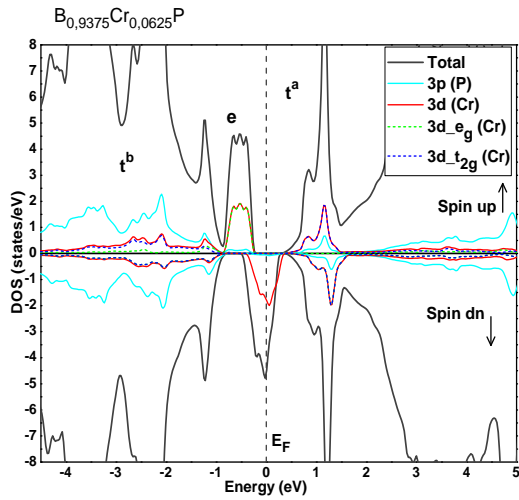


Figure IV-71. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Cr (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour B<sub>0.9375</sub>Cr<sub>0.0625</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

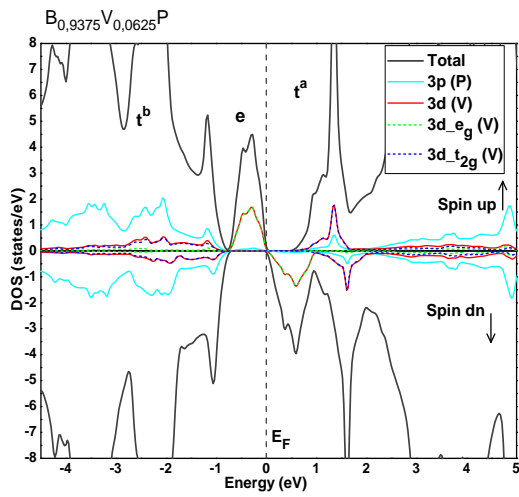


Figure IV-72. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté V (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour B<sub>0.9375</sub>V<sub>0.0625</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

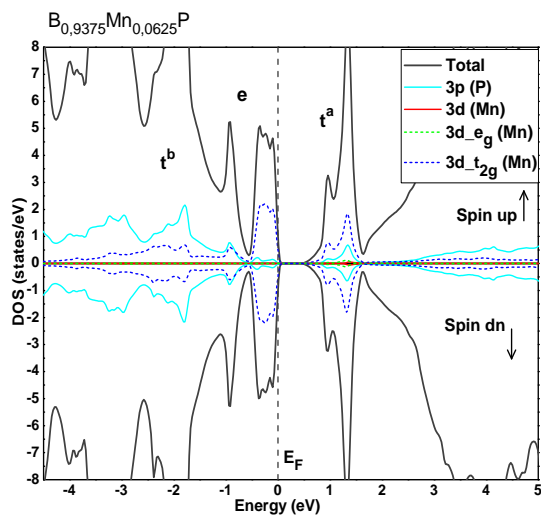


Figure IV-73. Les DOS totales et partielles en spin polarisé de P (3p) et l'impureté Mn (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, 3d-e<sub>g</sub>) dans la supercelle pour B<sub>0.9375</sub>Mn<sub>0.0625</sub>P, Le niveau de Fermi est fixé à zéro (la ligne pointillée).

La spécificité de phosphure de bore réside dans le fait que l'atome de bore B ne possède pas des électrons p de cœur. La contribution covalente est plus forte que pour les autres semi-conducteurs III-P. Le potentiel très attractif du bore entre en concurrence avec celui de l'atome de phosphore pour imposer la charge de valence, ce qui entraîne une faible hétéro-polarité et, par conséquent, une faible ionicité. Le comportement anionique de B est dû au fait que le bore est plus électronégatif et proche en valeur de l'atome P (soit à l'échelle de l'électronégativité de Pauling une valeur de 2.19 pour le phosphore et 2.04 pour le bore et à l'échelle d'Allred 2.06 et 2.01 respectivement pour P et B). Ces caractéristiques entraînent des valeurs élevées pour le paramètre de réseau à cause des forces répulsives. Les densités d'état électroniques DOS totales et partielles de BP (zinc blende) et ces alliages ternaires à l'équilibre distinguent deux régions de valence importantes appelées : VB1 et VB2. L'hybridation est de type  $sp^3$  avec une participation forte de l'orbitale **p** dans la région de VB1 et de l'orbitale **s** dans la région de VB2. La participation de l'orbitale **s** dans la bande de conduction est moins importante que celle de l'orbitale **p**.

La substitution de l'atome de métal de transition à la place de bore perturbe carrément le comportement des composés ternaires vu la forte électropositivité de ces métaux par rapport au bore et phosphore qui sont considérés dans cet environnement en tant que des anions. De ce fait, le caractère demi-métallique ferromagnétique est défaillant dans les semi-conducteurs magnétiques dilués des phosphures de bore suivant  $B_{0.75}(V, Cr, Mn)_{0.25}P$ ,  $B_{0.875}(V, Cr, Mn)_{0.125}P$  et  $B_{0.9375}(V, Cr, Mn)_{0.0625}P$ . Les figures **IV-29-37** et **IV-62-70** respectivement des structures de bandes et des courbes de PDOS et TDOS des alliages de phosphures de bore à trois métaux de transition illustrent l'absence du comportement demi-métallique ferromagnétique dans ces matériaux à n'importe qu'elle concentration de l'impureté de métal de transition. Alors les DMSs issus de phosphure de bore sont considérés comme des mauvais candidats pour les applications en spintronique.

### **IV-3 Propriétés magnétiques :**

K. Sato et al. [27], ont étudié les propriétés ferromagnétiques de *GaN* dopé avec les métaux de transition (*V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni*), et ils ont prédit qu'il existe quatre types de mécanismes qui déterminent le magnétisme dans les DMS à base de *GaN*;

(i) L'interaction double d'échange ferromagnétique dans laquelle les états anti-liants ( $t^a$ ) sont partiellement occupés par les électrons.

(ii) L'interaction super-échange antiferromagnétique dans laquelle les états anti-liants ( $t^a$ ) sont complètement occupés,

(iii) L'interaction super-échange ferromagnétique dans laquelle les états non-liants ( $e$ ) sont complètement occupés et les états anti-liants ( $t^a$ ) sont inoccupés par les électrons.

(iv) L'interaction d'échange directe basé sur l'interaction de Alexander-Anderson-Moriya dans laquelle les états ( $3d - MT$ ) sont à demi- remplis.

Les atomes des métaux de transitions vont participés chacun par deux électrons dans le niveau  $e$  formant les états bonding  $t^b$  de système liant moins énergétique, tandis que le niveau  $t_2$  est totalement vide dans le cas de cation vanadium, contrairement, il est partiellement rempli avec un électron dans le cas de cation chromique et avec deux électrons dans le cas de cation manganèse. Cette situation provoque une interaction forte entre les états  $3d$  de métal de transition et les états  $3p$  d'anion phosphore formant la région de système anti-liant de haut énergie  $t^a$ , et conduisent à la création d'un moment magnétique totale égal à  $2u_B$  autour de vanadium,  $3u_B$  autour de chrome et de  $4u_B$  autour de manganèse ( $u_B$  est le magnéton de Bohr).

Les calculs des moments magnétiques totaux et locaux (MMT, *MML*) des matériaux semi-conducteurs magnétiques dilués dans les sphères de muffin tin et dans les sites interstitiels des atomes (V, Cr, Mn, B, Al, Ga, In, P) dans les composés  $(B, Al, Ga, In)_{1-x}TM_xP$  avec d'autres résultats théoriques sont classés dans les tableaux **IV-8**, **IV-9** et **IV-10**.

**Tableau IV-8 :** Moment magnétique total et local (*en magnéton de Bohr  $u_B$* ) à l'intérieur des sphères de muffin tin et dans les sites interstitiels des composés  $Al_{1-x}TM_xP$ . avec (TM=V, Cr et Mn).

Composé	Concentration (x)	Total ( $u_B$ )	(Cr, V,Mn) ( $u_B$ )	Al ( $u_B$ )	(P) ( $u_B$ )	Interstitielle ( $u_B$ )
Ce travail						
$Al_{1-x}Cr_xP$	0.0625	3	2.703	0.098	-0.177	0.447
	0.125	3	2.699	0.113	-0.204	0.488
	0.25	3	2.562	0.085	-0.140	0.485
$Al_{1-x}V_xP$	0.0625	2	1.687	0.068	-0.087	0.358
	0.125	2	1.728	0.091	-0,116	0.263
	0.25	2	1.847	0.063	-0.145	0.246
$Al_{1-x}Mn_xP$	0.0625	4	3.487	0.111	-0.122	0.534
	0.125	4	3.455	0.0568	-0.074	0.522
	0.25	4	3.510	0.096	-0.102	0.505
Autres calcul théoriques						
$Al_{1-x}Cr_xP$	0.25	3 [14]	2.716 [14]			0.367 [14]
	0.125	3 [14]	2.676 [14]			0.388 [14]

**Tableau IV-9:** Moment magnétique total et local (*en magnéton de Bohr  $u_B$* ) à l'intérieur des sphères de muffin tin et dans les sites interstitiels des composés  $Ga_{1-x}TM_xP$ . avec (TM=V, Cr et Mn).

Composé	Concentration (x)	Total ( $u_B$ )	(V, Cr, Mn) ( $u_B$ )	Ga ( $u_B$ )	(P) ( $u_B$ )	Interstitielle ( $u_B$ )
Ce travail						
$Ga_{1-x}V_xP$	0.0625	2	1.581	0.081	-0.109	0.487
	0.125	2	1.628	0.046	-0,096	0.372
	0.25	2	1.639	0.078	-0.094	0.390
$Ga_{1-x}Cr_xP$	0.0625	3	2.598	0.104	-0.220	0.602
	0.125	3	2.662	0.053	-0,189	0.470
	0.25	3	2.643	0.092	-0.184	0.480
$Ga_{1-x}Mn_xP$	0.0625	4	3.395	0.085	-0.095	0.646
	0.125	4	3.441	0.063	-0,118	0.580
	0.25	4	3.382	0.099	-0.519	0.574
Autres calculs théoriques						
$Ga_{1-x}Cr_xP$	0.0625	3 [20]	2.851 [20]	0.005[20]	-0.022[20]	0.343 [20]
		3[20]	2.856 [20]	0.012[20]	-0.034[20]	0.349 [20]
	0.25	3[21]	2.735[21]	0.018[21]	-0.049[21]	
		3 [20]	2.847[20]	0.028[20]	-0.065[20]	0.329[20]
		3[21]	2.761[21]	0.031[21]	-0.054[21]	



**Tableau IV-10:** Moment magnétique total et local (*en magnéton de Bohr  $u_B$* ) à l'intérieur des sphères de muffin tin et dans les sites interstitiels des composés  $\text{In}_{1-x}\text{TM}_x\text{P}$ . avec (TM= V, Cr et Mn).

Composé	Concentration ( $x$ )	Total ( $u_B$ )	(Cr, Mn) ( $u_B$ )	In ( $u_B$ )	(P) ( $u_B$ )	Interstitielle ( $u_B$ )
Ce travail						
$\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{P}$	0.0625	3	2.948	0.044	-0.255	0.267
	0.125	3	2.951	0.034	-0.294	0.321
	0.25	3	2.967	0.026	-0.308	0.318
$\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$	0.0625	4	3.854	0.053	-0.187	0.281
	0.125	4	3.863	0.047	-0.198	0.292
	0.25	4	3.978	0.048	-0.269	0.243
$\text{In}_{1-x}\text{V}_x\text{P}$	0.0625	2	1.885	0.035	-0.198	0.338
	0.125	2	1.91	0.025	-0.196	0.256
	0.25	2	1.854	0.038	-0.164	0.268
Autres calculs théoriques						
$\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$	0.25	4 [23]	3.891 [23]	0.011 [23]	-0.064 [23]	0.212 [23]

Nous remarquons d'après ces valeurs qu'il existe une certaine différence entre la magnétisation totale de matériau semi-conducteur dilué et celle localisée autour du métal de transition. Cette différence est assez faible, ce qui signifie que la distribution du moment magnétique est importante autour de métal de transition, cela indique que l'impureté en métal de transition est l'origine de l'effet magnétique du matériau alors qu'une faible proportion reste répartie entre tous les atomes voisins de matériau DMS. Toutefois, le signe négatif de moment magnétique local vers l'anion phosphore, exprime que la polarisation induite à l'anion P est antiparallèle par rapport à celle autour de vanadium, chrome et manganèse, ce qui provoque une interaction de nature antiferromagnétique entre les spins. Les résultats des moments magnétiques calculés sont en bon accord avec d'autres travaux théoriques [14, 20, 21 et 23].

**Tableau IV-11 :** Moment magnétique total et local (*en magnéton de Bohr  $u_B$* ) à l'intérieur des sphères de muffin tin et dans les sites interstitiels des composés  $\text{B}_{1-x}\text{TM}_x\text{P}$ . avec (TM=V, Cr et Mn).

Composé	Concentration ( $x$ )	Total ( $u_B$ )	(Cr, V, Mn) ( $u_B$ )	B ( $u_B$ )	(P) ( $u_B$ )	Interstitielle ( $u_B$ )
$\text{B}_{1-x}\text{Cr}_x\text{P}$	0.0625	1.144	0.633	0.152	0.014	0.236
	0.125	1.018	0.711	0.036	-0.005	0.207
	0.25	1.195	0.865	0.036	-0.003	0.485
$\text{B}_{1-x}\text{V}_x\text{P}$	0.0625	1.992	0.957	0.316	-0.015	0.734
	0.125	1.784	0.967	0.133	-0.012	0.546
	0.25	1.779	1.056	0.077	-0.002	0.503
$\text{B}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$	0.0625	-0.193	-0.015	0.021	-0.078	-0.142
	0.125	0.011	0.028	0.038	-0.017	-0.032
	0.25	0.061	0.074	-0.003	-0.002	0.006

En ce qui concerne les diverses compositions des composés ternaires de phosphure de bore, la fraction magnétique est distribuée différemment sur les sites dans les matériaux DMSs, on note des valeurs faibles en moment magnétique totale par supercelle dans le cas du  $B_{1-x}Cr_xP$  et  $B_{1-x}Mn_xP$ , alors que le moment magnétique total dans les trois concentrations du  $B_{1-x}V_xP$  marque des valeurs importantes ce qui revient bien sur au vanadium. Généralement l'atome de phosphore est en position antiferromagnétique par rapport aux autres atomes en tenant compte le signe négatif de la fraction magnétique autour de phosphore, mais elle reste toujours faible autour de cet atome. La distribution de la magnétisation se perturbe de point de vue valeur et signe entre les positions interstitielles et les sphères de muffin tin dans les DMSs des phosphures de bore. Cette anomalie dans l'effet magnétique dans ces matériaux revient essentiellement aux petits rayons ioniques des atomes de bore et phosphore qui sont respectivement 27 et 38pm. Alors que les rayons covalents de ces derniers sont respectivement 86 et 106pm pour le bore et le phosphore, ce qui favorise entièrement le caractère covalent de la liaison BP et ignore son caractère ionique.

Les structures de bandes des spins polarisés peuvent décrire deux paramètres importants. La constante  $N_0\alpha$  représentée par l'échange **s-d** entre les électrons **s** de cations de (Al, Ga et In) et ceux de l'état **d** des métaux de transitions à la bande de conduction (CB) et la constante  $N_0\beta$  représentée par l'échange **p-d** à la bande de valence (VB) en utilisant les expressions:

Ces constantes d'échange sont déterminées à partir de la théorie du champ moyen par les expressions suivantes [31] :

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_c}{x\langle S \rangle} \quad \text{et} \quad N_0\beta = \frac{\Delta E_v}{x\langle S \rangle}$$

où  $\Delta E_c = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$  est la séparation (splitting) de spin des bandes de conduction et  $\Delta E_v = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$  est le splitting de spin des bandes de valence au point de symétrie  $\Gamma$  des structures de bande de ces composés, ( $x$ ) est la concentration de l'atome de métal de transition, et  $\langle S \rangle$  est la moitié de la magnétisation totale calculée pour le dopage [31].

L'estimation des valeurs des constantes d'échange est présentée dans les tableaux **IV.12, 13 et 14**. On observe que les constantes d'échange pour les états **p-d** sont négatives. Cependant, les constantes d'échange **s-p** sont positives, ceci montre que les états **s-d** se

comportent dans le sens opposé par rapport aux états d'échange **p-d**. Ceci rend que le couplage d'échange entre les bandes de valences VB et les bandes 3d de métal de transition est antiferromagnétique et qui devient important lorsqu'on augmente la concentration de l'impureté en métal de transition. Par conséquent, il est ferromagnétique entre les bandes de conduction CB et celles de métal de transition, cela confirme la nature ferromagnétique des composés  $(Al, Ga \text{ et } In)_{1-x}(V, Cr, Mn)_xP$ .

**Table IV.12** Les calculs de splitting de spin des bandes de conduction et de valence  $\Delta E_c$  et  $\Delta E_v$ , et les constantes d'échange  $N_0\alpha$  et  $N_0\beta$  des composés  $Al_{1-x}TM_xP$ . avec (TM= V, Cr et Mn)

Composé	Concentration (x)	$\Delta E_c$ (eV)	$\Delta E_v$ (eV)	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
Ce travail					
$Al_{1-x}Cr_xP$	0.0625	0.316	-1.154	3.24	-12.30
	0.125	0.657	-1.362	3.05	-7.264
	0.25	1.999	-1.866	5.33	-4.976
$Al_{1-x}V_xP$	0.0625	0.636	-1.450	10.17	-23.20
	0.125	1.064	-1.608	8.152	-12.86
	0.25	0.495	-2.003	1.98	-8.01
$Al_{1-x}Mn_xP$	0.0625	0.361	-0.761	2.88	-6.088
	0.125	0.637	-1.086	2.54	-4.344
	0.25	1.427	-1.625	2.85	-3.250

**Table IV.13** Les calculs de splitting de spin des bandes de conduction et de valence  $\Delta E_c$  et  $\Delta E_v$ , et les constantes d'échange  $N_0\alpha$  et  $N_0\beta$  des composés  $Ga_{1-x}TM_xP$ . avec (TM= V, Cr et Mn).

Composé	Concentration (x)	$\Delta E_c$ (eV)	$\Delta E_v$ (eV)	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
ce travail					
$Ga_{1-x}V_xP$	0.0625	0.669	-1.474	10.70	-23.58
	0.125	1.019	-1.737	8.15	-13.89
	0.25	0.397	-2.31	1.58	-9.24
$Ga_{1-x}Cr_xP$	0.0625	0.658	-1.106	7.01	-11.79
	0.125	1.111	-1.458	5.92	-7.77
	0.25	1.507	-2.149	4.01	-5.73
$Ga_{1-x}Mn_xP$	0.0625	0.788	-0.743	6.30	-5.94
	0.125	1.247	-1.201	4.98	-4.80
	0.25	1.868	-2.009	3.73	-4.01

**Table IV.14** Les calculs de splitting de spin des bandes de conduction et de valence  $\Delta E_c$  et  $\Delta E_v$ , et les constantes d'échange  $N_0\alpha$  et  $N_0\beta$  des composés  $\text{In}_{1-x}\text{TM}_x\text{P}$ . avec (TM= Cr et Mn)

Composé	Concentration (x)	$\Delta E_c$ (eV)	$\Delta E_v$ (eV)	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
Ce travail					
$\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{P}$	0.0625	0.022	-0.794	0.234	-8.469
	0.125	0.034	-1.151	0.181	-6.138
	0.25	0.041	-1.477	0.109	-3.938
$\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$	0.0625	0.029	-0.450	0.232	-3.600
	0.125	0.037	-0.768	0.148	-3.072
	0.25	0.052	-1.038	0.104	-2.076
autres calculs théoriques					
$\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$	0.025	0.181 [23]	-1.277 [23]	0.362 [23]	-2.554 [23]

#### **IV-4 Dopage avec le Fer:**

Le phénomène de stabilité en ferromagnétisme est défini par une simple règle par K.Sato et al dans les semi-conducteurs magnétiques dilués issus des familles III-V et II-VI, ils ont prédit que les états ferromagnétiques se stabilisent lorsque le nombre atomique du métal de transition augmente si les états 3d occupent un nombre total en électron strictement inférieur à cinq, ceci est bien expliqué par le fait que les états anti-liants  $t^a$  soit partiellement occupés. Dans le cas où les états 3d occupent un nombre total en électron égale cinq électrons (le cas de cation  $\text{Fe}^{+3}$  dans les semi-conducteurs III-V) ou dépasse les cinq électrons, soit les états anti-liants sont remplis complètement dans la direction des spins majoritaires, cette tendance n'est plus valable et le matériau devient antiferromagnétique. Alors spécialement lorsque le Fer est dopé comme une impureté magnétique l'état  $3d^5$  change intégralement cette loi de ferromagnétisme et le matériau DMS ne sera plus stable en caractère ferromagnétique et tient une tendance stable de verre de spin (spin-glass) [32-34].

Plusieurs études ont été lancées sur des différents types de matériaux dopés par le fer entant qu'impureté de métal de transition prouves que ces matériaux après le dopage avec le fer ne soient pas ferromagnétiques. B.Doumi et al ont découvert que les matériaux AlN, GaN, InN dopés avec le Fe à 25, 12.5 et 6.25% ne sont pas demi-métalliques ferromagnétiques et qui sont de mauvais candidats pour les applications en électronique de spin [35]. Les composés  $\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x\text{N}$  et  $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{N}$  ne sont pas demi-métalliques ferromagnétiques à 0.125, 0.25 et 0.5 de dopage en Fe [36, 37]. Un travail expérimental sur le GaN dopé par le fer à 0.05

ignore le caractère demi-métallique ferromagnétique [38]. L'insertion de Fe à 25% dans le MgTe [39] et le BeTe [40] donne un semi-conducteur dilué non demi-métallique. Le CdSe [41] et le CdS [42] dopés à plusieurs concentrations de Fe ne donne pas de matériaux stable en ferromagnétique, d'autres travaux théoriques récentes sur le GaN à la phase zinc blende par Ranber Singh et al [43], et à la phase wurtzite par l'équipe de Mounkachi [44] montrent l'absence de caractère ferromagnétique et que leurs études sont tous à fais d'accord avec la théorie de la stabilité de ferromagnétisme énoncée par K.Sato et Katayama Youshida.

Vu les résultats trouvés dans le dopage des semi-conducteurs III-V par le fer comme étant impureté de métal de transition et qui prouves l'absence de caractère demi-métallique ferromagnétique, aussi bien la non stabilité de se caractère s'il est présent dans des cas rares. Et que ces travaux en prouver la viabilité de la règle de la stabilité de ferromagnétisme et coïncide à 100% avec la règle de K.Sato et Katayama Youshida. Et dans le but de fabriquer des semi-conducteurs magnétiques dilués possédant des propriétés intéressantes pour le domaine de l'électronique de spin, et qui soient parmi les bons candidats dans le domaine de la spintronique, nous nous sommes orientés beaucoup plus vers le dopage en ions vanadium, chrome et manganèse pour que les états anti-liants ne soit pas totalement remplis et confère nos matériaux semi-conducteurs dilués à porté un intérêt important dans les applications de la spintronique.

**IV-5 References:**

- [1]. H. Katayama-Yoshida, K. Sato: *J. Phys. Chem. Solids* 64, 1447, **2003**.
- [2]. Y. Zhang, W. Liu, H. Niu: *Solid State Commun.* 145, 590, **2008**.
- [3]. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864; **1964**.  
W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133. **1965**.
- [4]. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Vienna University of Technology, Vienna, Austria, **2001**.
- [5]. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 140: A1133-A1138, **1965**.
- [6]. A. Canning, W. Mannstadt, A.J. Freeman, *Computer Physics Communications* 130, 233–243, **2000**.
- [7]. K. Schwarz, *Journal of Solid State Chemistry* 176, 319–328, **2003**.
- [8]. S. Gao, *Computer Physics Communications* 153, 190–198, **2003**.
- [9]. J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244. **1992**.
- [10]. D. J. Singh. *Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method*, Kluwer Academic Publishers, Boston, **1994**.
- [11]. H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188, **1976**.
- [12]. J.D. Pack, H.J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* 16, 1748. **1977**.
- [13]. F.D. Muranghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* 30, 244. **1944**.
- [14]. Y. Saeed, A. Shaukat, S. Nazir, N. Ikram, H. Ali. Reshak, *Journal of Solid State Chemistry*. 183, 242-249. **2010**.
- [15]. F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz: *Phys. Rev. B* 75, 115131, **2007**.
- [16]. F. Annane, H. Meradji, S. Ghemid, F. El Haj Hassan, *Computational materials science*, 50, 274-278. **2010**.
- [17]. J. Heyd, J.E. Peralta, G.E. Scuseria, R.L. Martin, *J. Chem. Phys.* 123, 174101, **2005**.
- [18]. K.H. Hellwege, O. Madelung, (Eds.), *Semi-Conductor, Intrinsic Properties of Group IV Elements and III\_V, II\_VI and I\_VII Compounds*, Landolt-Bornstein, New Series, Group III, vol. 22, Pt Springer, Berlin, **1982**.
- [19]. S.Q. Wang, H.Q. Ye, *Phys. Rev. B* 66, 235111, **2002**.
- [20]. S.S. Hardev, S. Mukhtiyar, H.R. Ali, K.K. Manish: *J. Alloy. Compd.* 536, 214-218, **2012**.
- [21]. H.M. Huang, S.J. Luo, K.L. Yao, *Phys. Status. Solidi. B.* 248, No. 5, 1258–1263, **2011**.
- [22]. I. Ahmad, B. Amin, *Comput. Mater. Sci.* 68, 55, **2013**.
- [23]. A. Djedid, B. Doumi, S. Mécabih, B. Abbar, *J. Mater. Sci.* 48, 6074, **2013**.
- [24]. R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, second ed., Krieger, Malabar, **1986**.
- [25]. J. Szczytko, A. Twardowski, K. Swiatek, M. Palczewska, M. Tanaka, T. Hayash, K. Ando, *Phys. Rev. B* 60, 8304(1999).
- [26]. Sasaki, Y., Liu, X., Furdyna, J.K., Palczewska, M., Szczytko, J., Twardowski, A.: *J. Appl. Phys.* 91, 7484, **2002**.
- [27]. K. Sato, P.H. Dederichs, K. Araki, H. Katayama-Yoshida, *Phys. Status Solidi C* 7, 2855, **2003**.
- [28]. H. Katayama-Yoshida, K. Sato, *J. Phys. Chem. Solids* 64, 1447, **2003**.
- [29]. K. Sato, T. Fukushima, M. Toyoda, H. Kizaki, V.A. Dinh, H. Fujii, L. Bergqvist, P.H. Dederichs, H. Katayama-Yoshida, *Physica B* 404, 5237, **2009**.
- [30]. M. Merabet, D. Rached, S. Benalia, A.H. Reshak, N. Bettahar, H. Righi, H. Baltache, F. Soyalp, M. Labair, *Superlattices and Microstructures*. 65, 195-205, **2014**.
- [31]. S. Sanvito, P. Ordejon, N.A. Hill, *Phys. Rev. B* 63, 165206, **2001**.

- [32] K Sato and H Katayama-Yoshida, *Semicond. Sci. Technol.* 17. 367–376. **2002**.
- [33] H. Katayama-Yoshida, K. Sato, T. Fukushima, M. Toyoda, H. Kizaki, V. A. Dinh, P. H. Dederichs, *phys. stat. sol. (a)* 204, No. 1, 15–32 . **2007**.
- [34] H. Katayama-Yoshida, K. Sato, T. Fukushima, M. Toyoda, H. Kizaki, V.A. Dinh, P.H. Dederichs, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310. 2070–2077. **2007**.
- [35] B. Doumi, A. Tadjer, F. Dehmane, D. Mesri, H. Aourag, *j.supecond. nov. Mag.*26. 515-527.**2013**.
- [36] F. Dahmane, A. Tadjer, B. Doumi, D. Mesri H. Aourag, A. Sayede. *Materials Science in Semiconductor Processing* 21. 66–73. **2014**.
- [37] F. Dehmane, A. Tadjer, B. Doumi, D. Mesri, H. Aourag, *j.supecond. nov. Mag.*26. 3339-3348.**2013**.
- [38] E. Salmani, O. Moukachi, H. Ez-Zahraoui, A. Elkenz, M. Hamdoun ; A. Benyoussef, *j.Magnt. Mag. Mater.*330. 141-146.**2013**.
- [39] Q. Mahmoud, S.M. Alay-e-Abbes, A. Mahmoud, N.A. Noor, *Chim .phys. B* vol25N°4. 047101.**2016**.
- [40] L. Feng, X. Feng, M.G. Zhao, J.F. Hu, Y. Lu, Y.X. Lu, W.X. Zhang, *computationnel condensed matter* 5. 14-18. **2015**.
- [41] S. Arif, B. Amine, I. Ahmad, M. Maqbool, R. Ahmad, M. Hanif, *Applied physics* 12 184-187. **2012**.
- [42] Ch. Bourouis, A. Meddour, *j.Magnt. mag.mater.* 324. 1040-1045. **2012**.
- [43] Singh, R.: *J. Magn. Magn. Mater.* 322, 290. **2010**.
- [44] Mounkachi, O., Benyoussef, A., El Kenz, A., Saidi, E.H., Hlil, E.K.: *J. Magn. Magn. Mater.* 321, 2402. **2009**.

# ***Conclusions***



**L**es phosphures semi-conducteurs III-P représentent actuellement une classe importante de matériaux dans le domaine technologique. Ils sont très intéressants comme matériaux dans le domaine de la spintronique, l'optoélectronique et dans les technologies de traitement et de stockage de l'information.

**P**our cette raison, nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés binaires et des alliages ternaires des phosphures semi-conducteurs III-P. Cette étude est consacrée aux quatre classes suivantes : les phosphures à base d'Aluminium, les phosphures à base de Gallium, les phosphures à base d'Indium et les phosphures à base de bore.

**N**ous avons utilisé une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT implémenté sur le code Wien2K, nous avons calculé tout d'abord les propriétés structurales de ces matériaux dans la phase la plus stable zinc blende. On a pu ainsi déterminer les paramètres du réseau, le module de compressibilité  $B$  et sa première dérivée  $B'$  en utilisant l'approximation WC-GGA.

**L**es résultats obtenus sont en bon accord avec ceux déterminés par l'expérience et ceux obtenus sur la base d'autres méthodes théoriques. L'étude des structures de bandes électroniques et des densités d'états électroniques totales et partielles, nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- La géométrie tétraédrique est confirmée par l'encerclement des anions phosphures dans une hybridation  $sp_3$  qui divise l'orbital 3d de l'impureté de métal de transition (V, Cr ou Mn) initialement dégénérés en deux niveaux totalement différents en énergie, le niveau  $e$  double dégénérés à basse énergie et le niveau déstabilisé  $t_2$  triple dégénérés de haute énergie.

## Conclusions

---

- Les composés  $(Al, Ga, In)_{1-x}(V, Cr, Mn)_xP$  présentent un caractère demi-métallique ferromagnétique (HMF) avec une polarisation de spin à 100%.
- Le phénomène de ferromagnétisme est stable par effet de mécanisme d'interaction créer par le double échange p-d entre les états 3p des anions phosphures et les états 3d des cations de métal de transition.
- Le caractère HMF est absent pour les alliages de phosphure de bore à diverses compositions vu le comportement covalent de la liaison bore-phosphore.
- Les phosphures semi-conducteurs magnétiques dilués présentent des moments magnétiques de  $4\mu_B$ ,  $3\mu_B$  et  $2\mu_B$  respectivement pour les matériaux  $(Al, Ga, In)_{1-x}Mn_xP$ ,  $(Al, Ga, In)_{1-x}Cr_xP$  et  $(Al, Ga, In)_{1-x}V_xP$  à différentes concentrations.
- Cette magnétisation revient d'origine au métal de transition dopé, des petites contributions sont induites sur les sites Al, Ga, In et P.
- Le caractère HMF est très sensible aux paramètres de mailles de réseau calculés ceci est très claire dans le cas des semi-conducteurs à base de Gallium qui sont demi-métallique uniquement à faible concentration, par contre a forte concentration ces matériaux perdent ce caractère important, c'est pour cela nous nous sommes intéressé beaucoup plus au dopage a faible concentration.
- D'après les résultats trouvés nos matériaux DMSs des phosphures semi-conducteurs  $(Al, Ga, In)_{1-x}(V,Cr,Mn)_xP$  sont des bons candidats pour les applications dans le domaine de l'électronique de spin. La classe des phosphures d'Aluminium est la plus prometteuse à des faibles concentrations.
- La nature covalente des phosphures de bore ignore l'application des composés  $(B)_{1-x}(V,Cr,Mn)_xP$  dans le domaine de la spintronique.
- Pour ajuster les températures de Curie des matériaux semi-conducteurs magnétiques dilués au delà de la température ambiante, l'introduction de métal de transition est favorisé à des faibles concentrations ceci dans le but de ne pas trop varier les

## Conclusions

---

propriétés structurales en point de vu de compressibilité et des facteurs de symétries et de conserver le comportement électronique des matériaux semi-conducteurs III-P.

## Thèse de Doctorat

Nom : BOUTALEB

Prénom : Miloud

Intitulé : *Investigations des Propriétés Structurales, Electroniques et Magnétiques de BP, GaP, AlP et InP dopés par V, Cr, Mn et Fe.*

Spécialité : Physique

Option : Sciences des matériaux

e-mail : miloudb20@gmail.com

### ملخص :

ندرس الخصائص البنيوية و الالكترونية و المغناطيسية لمجموعة المركبات النصف ناقلية من عائلة الفسفوريات التي تمتلك البنية زانك بلاند. نقوم باستحداث مواد جديدة بادخال الذرات المعدنية الثقيلة (B,Al,Ga,In)<sub>1-x</sub>TM<sub>x</sub>P, (TM=V,Cr,Mn,Fe) على ان تصبح نصف نواقل مغناطيسية مخففة(DMS) وهذا بالتراكيز (0.25 و 0.125 و 0.0625) بالنسبة للمعادن الانتقالية. باستعمال حسابات المبدأ الأول مع طريقة الأمواج المسطحة المدمجة الخطية في إطار نظرية تابعة الكثافة و تقريب كثافة السبين المحلية هذه المركبات الجديدة تتميز بخاصية النصف معدن و بالاستقطاب المغنطيسي بنسبة 100% و التي تستعمل بكثرة و لها تطبيقات خاصة في مجال السبين الالكتروني و حفظ المعلومات.

**الكلمات الافتتاحية:** (DMS)s, السبين الالكتروني, نصف المعدنية, السبين المستقطب.

### Résumé :

Nous étudions les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la famille des composés (B,Al,Ga,In)P entant que des semi-conducteurs magnétiques dilués (B,Al,Ga,In)<sub>1-x</sub>(TM=V, Cr, Mn, Fe)<sub>x</sub>P avec la concentration de 0.25, 0.125 et 0.0625 dans la phase Zinc blend. On utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) à potentiel complet avec l'approximation du gradient généralisé WC-GGA, L'analyse des structures électroniques et des propriétés magnétiques montrent que ces matériaux sont demi-métalliques ferromagnétiques avec spin polarisés à 100%. Les états ferromagnétiques résultent d'un double mécanisme d'échange, et ces composés sont estimés d'être de bons candidats pour des applications en spintronique.

**Mots clés :** (DMS)s, demi-métallique, spin polarisé, spintronique.

### Abstract:

We investigated the structural, electronic and magnetic properties of the family compounds (B,Al,Ga,In)P as ternary diluted semiconductors (B, Al, Ga, In)<sub>1-x</sub>(TM=V, Cr, Mn, Fe)<sub>x</sub>P with concentration of 0.25, 0.125 and 0.0625 in zinc blende phase using the full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) calculations with generalized gradient approximation functional (WC-GGA). The analysis of electronic structures and magnetic properties show that this new materials are half- metallic with a spin-polarized of 100%. Where the ferromagnetic ground states result from a double-exchange mechanism, and these compounds are seem to be good candidates for spintronic applications.

**Keywords:** (DMS)s, Half-metallic, spin polarized, spintronic.