

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**



**DIVISION ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES**

MEMOIRE DE MASTER

**EN
PHYSIQUE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE**

**Présenté par :
LASSAR AMINA**

THÈME

**Etude ab-initio du ferromagnétisme dans l'AlN dopé
au Ce**

Soutenu le : 30 / 06 / 2019 devant le jury

| | | | |
|-----------------|------------|-----------|-----------------------|
| Mr. S. BEKHECHI | Professeur | Président | Université de Tlemcen |
| Mr. N.BRAHMI | MCA | Examineur | Université de Tlemcen |
| Mr. B. RERBAL | MCB | Encadreur | Université de Tlemcen |

Année Universitaire 2018 -2019

Remerciements



*Je remercie tout d'abord **ALLAH** tout puissant de m'avoir donné le courage, la force et la patience d'achever ce modeste travail.*

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de recherche d'Etudes et Prédiction des Matériaux (LEPM) affilié à l'Unité de Recherche des Matériaux et des énergies Renouvelables (UMER) de l'Université de Tlemcen.

*En commençant par remercier Mr **Gouti MERAD** professeur à l'université de Tlemcen et responsable de Master.*

*Mes remerciements vont aussi à mon encadreur **Mns RERBAL Mohammed Benali**, pour son aide précieuse et pour le temps qu'il m'a consacré.*

Mes remerciements aussi s'adressent à Mr Pr.S. BEKHCHI et Mns N. BRAHMI d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.

Mes remerciement vont aussi a les gents du laboratoire Les soldats invisibles : BENAÏSSA Mohammed, Mns.Karim BENABADJI, Malika, Ammaria et Wahiba.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à ma famille : Mes parents, et mon frère « YUCEF », et tous mes ami(e)s proches, mes collègues du laboratoire, grâce aux quels ce travail a pu être effectué dans une ambiance agréable et sereine.

Je dédie ce mémoire a

A mes parents,

Pour l'éducation et le grand amour dont ils nous ont entourés depuis naissance. Et pour leurs patiences et leurs sacrifices.

A mes ami(e)s « D.IKRAM » « B.ISMAIL » « B.NARIMENE. »

Table des matières

Introduction générale2

Chapitre I : Spintronique et Semi-conducteur magnétique diluée

I.1.Introduction :.....5

I.2.Quelques notions de base sur l'électronique et semi -conducteur :5

 I.2.1.Qu'est –ce que l'électronique ? 5

 I.2.2.Un matériaux semi-conducteur..... 6

 I.2.2.1.Les semi-conducteurs III-V 6

 I.2.2.2.Les avantages des semi-conducteurs III-V 7

 I.2.2.3.La constante de maille et le bande interdite 8

I.3.Qu'est ce qu'un Magnétisme9

 I.3.1.Classification des matériaux selon leurs propriétés magnétiques:..... 9

 I.3.1.1.Les matériaux Diamagnétiques 9

 I.3.1.2.Les matériaux paramagnétiques 10

 I.3.1.3.Les matériaux ferromagnétiques 10

I.4.L'électronique de spin.....11

 I.4.1.Les applications technologiques.....13

I.5.Semi-conducteurs Magnétiques Dilués
(DMS)**Erreur ! Signet non défini.**

 I.5.1.Définition :..... **Erreur ! Signet non défini.**

 I.5.2.Les semi-conducteurs magnétiques dilués à base III-V ... **Erreur ! Signet non défini.**

I.6.Conclusions.....**Erreur ! Signet non défini.**

Références.....**Erreur ! Signet non défini.**

Chapitre II : Présentation des matériaux étudiés

II.1.Introduction 20

Table des matières

| | |
|--|------------------------------------|
| II.2.Le matériaux Nitrure d'aluminium (AlN) | 20 |
| II.3.Historique | 20 |
| II.4.Propriétés physique de Nitrure d'aluminium et les avantages | 21 |
| II.4.1.Propriétés structurale : | 21 |
| II.4.1.1 Structure Wurtzite (Hexagonale) | 22 |
| II.4.1.2.Structure Zinc blende (ZnS)..... | 22 |
| II.4.2. Propriétés électronique | 23 |
| II.4.2.1.Structure électronique de l'Aluminium (Al)..... | 23 |
| II.4.2.2.Structure électronique de Nitrure (N)..... | 24 |
| II.4.3. Propriétés magnétique..... | Erreur ! Signet non défini. |
| II.4.4.Les avantages d' AlN | 25 |
| II.5.Les terres rares..... | 25 |
| II.5.1.Généralités sur les Terres rares | 25 |
| II.5.2.Propriété magnétique de terre rare | 26 |
| II.5.3. Le dopage avec des terres rares..... | 27 |
| II.5.4.Le cérium..... | 27 |
| II.6.Dopage de AlN | 28 |
| II.6.1. AlN Dopé Ce | 29 |
| II.6.2. AlN dopé au magnésium et au béryllium | 26 |
| II.7.Les différents domaines d'application " AlN " | Erreur ! Signet non défini. |
| II.8.Conclusion..... | 30 |
| Références..... | 32 |

Chapitre III : Théorie de la Fonctionnelle de Densité « DFT »

| | |
|--|------------------------------------|
| III.1.Introduction | Erreur ! Signet non défini. |
| III.2.Equation de Schrödinger d'un cristal : | Erreur ! Signet non défini. |
| III.2.1.L'approximation de Born-Oppenheimer : ... | Erreur ! Signet non défini. |
| III.2.2. L'approximation de Hartree-Fock : | Erreur ! Signet non défini. |
| III.3.La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) : ... | Erreur ! Signet non défini. |

| | |
|--|------------------------------------|
| III.3.1. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn :..... | Erreur ! Signet non défini. |
| III.3.2. Les théorèmes de Kohn et Sham :..... | Erreur ! Signet non défini. |
| III.3.3. Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation :. | Erreur ! Signet non défini. |
| III .3.3.1. L'Approximation de la densité locale (LDA) : | Erreur ! Signet non défini. |
| III.3.4.2. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :.. | Erreur ! Signet non défini. |
| III.4. Codes de calculs utilisés :..... | Erreur ! Signet non défini. |
| III.4.1. Le code VASP | Erreur ! Signet non défini. |
| III.4.1.1 Théorème de Bloch et ondes planes..... | Erreur ! Signet non défini. |
| III.4.1.2. Intégration de la zone de Brillouin et points k... | Erreur ! Signet non défini. |
| III.4.1.3. Densité d'états | Erreur ! Signet non défini. |
| III.4.1.4. Approximation des pseudo-potentiels ... | Erreur ! Signet non défini. |
| III.4.2. Supercellule :..... | Erreur ! Signet non défini. |
| III.5. Conclusion | Erreur ! Signet non défini. |
| Référence | Erreur ! Signet non défini. |

Chapitre IV : Résultat et discussions

| | |
|---|------------------------------------|
| IV.1. Introduction :..... | Erreur ! Signet non défini. |
| IV.2. Etude du semi-conducteur <i>AlN</i> pur :..... | Erreur ! Signet non défini. |
| IV. 2.1. Paramètres de calcul :..... | Erreur ! Signet non défini. |
| IV.2.1.1. Optimisation de l'énergie de coupure <i>E_{cut}</i> : ... | Erreur ! Signet non défini. |
| IV.2.1.2. Optimisation de la grille de Points K (K-points) :.... | Erreur ! Signet non défini. |
| IV.3. Propriétés structurales et électroniques du <i>AlN</i> | Erreur ! Signet non défini. |
| IV.3.1. Stabilité structurale..... | Erreur ! Signet non défini. |
| a) La structure Zinc Blende :..... | Erreur ! Signet non défini. |
| b) La structure würtzite | Erreur ! Signet non défini. |

Table des matières

| | |
|---|------------------------------------|
| IV.3.2. Propriétés électroniques : | Erreur ! Signet non défini. |
| IV.4. Etude de nitrure d'aluminium (<i>AlN</i>) dopé Ce . | Erreur ! Signet non défini. |
| IV.4.1. Propriétés structurales : | Erreur ! Signet non défini. |
| a. Stabilité structurale : | Erreur ! Signet non défini. |
| b. Stabilité énergétique : | Erreur ! Signet non défini. |
| IV.4.2. Propriétés électroniques : | Erreur ! Signet non défini. |
| IV.4.2.1. Les structures de bandes : | Erreur ! Signet non défini. |
| IV.4.2.2. Les densités d'états (DOS) : | Erreur ! Signet non défini. |
| IV.5. Conclusion | Erreur ! Signet non défini. |
| Référence | |
| ... Erreur ! Signet non défini. | |

| | |
|----------------------------------|-----------|
| Conclusion générale | 69 |
|----------------------------------|-----------|

Table des Figures

| | |
|---|------------------------------------|
| Chapitre I : Spintronique et Semi-conducteurs magnétique dilués. | |
| <i>Figure (I.1):</i> Energie des gaps, nature du gap (direct ou indirect), exemple d'alliage, et la structure cristalline de semi-conducteurs à grand gap, à T=300 K. | 8 |
| <i>Figure (I.2) :</i> Classification des matériaux selon leurs propriétés magnétiques..... | 11 |
| <i>Figure (I.3) :</i> L'électronique de spin. | Erreur ! Signet non défini. |
| <i>Figure (I.4):</i> une tête de lecture de disque dur d'ordinateur (gauche), placé au bout du bras de lecture de votre disque dur (droite). Ces têtes sont constituées d'une partie écriture (write) à base de bobine inductive et d'un capteur magnéto résistif qui détecte les champs créés par les grains aimantés de votre disque dur (Read) | 13 |
| <i>Figure (I.5) :</i> schéma de MRAM (pour Magnetic Random Access Memory. Erreur ! Signet non défini. | |
| Chapitre II : Présentation des matériaux étudiée. | |
| <i>Figure (II.1) :</i> Comparaison des conductivités thermiques. | 21 |
| <i>Figure (II.2):</i> Structure hexagonale würtzite du nitrure d'aluminium. | 22 |
| <i>Figure (II.3) :</i> La structure zinc blende (ZnS). | 23 |
| <i>Figure(II.4) :</i> le Cérium..... | Erreur ! Signet non défini. |
| Chapitre III : Théorie de la Fonctionnelle de Densité « DFT». | |
| <i>Figure (III.1) :</i> Principe du cycle auto-cohérent de VASP..... | Erreur ! Signet non défini. |
| <i>Figure (III.2) :</i> Représentation schématique du pseudo potentiel V_{ps} et de la pseudo-fonction d'onde ϕ_{ps} comparée au véritable potentiel V et fonction d'onde ϕ . Les valeurs sont données en fonction du rayon | |

r à partir du noyau **Erreur ! Signet non défini.**

Figure(III.3) : Système réel, la supercellule qui le décrit.....47

Chapitre IV : Résultat et discussions.

Figure (IV.1):Maille élémentaire de AlN dans la structure Zinc Blende.55

Figure (IV.2) : Maille élémentaire de AlN dans la structure würtzite.**Erreur ! Signet non défini.**6

Figure (IV.3): Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (Ecut).....57

Figure (IV.4.a): Variation de l'énergie totale en fonction du K-Points (würtzite).58

Figure (IV.4.b):Optimisation l'énergie totale en fonction des points (Zinc_blende).....58

Figure (IV.5) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume par l'approximation GGA-PW91.....60

Figure (IV.6):la variation de l'énergie totale en fonction de volume (a).60

Figure (IV.6):la variation de l'énergie totale en fonction de c/a (b).6**Erreur ! Signet non défini.**

Figure (IV.7):La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les phases de Zinc-blende et würtzite, en utilisant la méthode GGA-PW91. **6Erreur ! Signet non défini.**

Figure (IV.8) : Densités d'états électronique (DOST) de l'AlN l'état pure.....63

Figure (IV.9): Supercellule contenant 64 atomes de : $Al_{0.96875} Ce_{0.03125}N$64

Figure (IV.10) : Structures de bandes de AlN dopé Ce65

Figure (IV.11) : Densités d'états totales et partielles par GGA_PW91 du : $Al_{0.96875} Ce_{0.03125}N$
.....66

Table des tableaux

Chapitre I: Spintronique et Semi-conducteurs magnétique dilués.

Tableau (I.1) : montre une représentation simplifiée du tableau périodique de Mendeleïev permet tant de connaître les composés et alliages possible.....7

Chapitre II : Présentation des matériaux étudiée.

Tableau (II.1) : Les différents paramètres de structure Würtzite du AlN..... **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau (II.2) : Tableau périodique des éléments, les terres rares sont en bleu. **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau (II.3) : Tableau périodique des éléments, les terres rares sont en bleu **Erreur ! Signet non défini.**

Chapitre IV : Résultat et discussions.

Tableau (IV.1): Configuration de valence et rayon de cœur de chaque atome. 54

Tableau (IV.2): Les paramètres structuraux de l'état fondamental : paramètre du réseau a et c/a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' , du AlN dans la structure B_3 et B_4 , en utilisant la GGA-PW91, en comparaison avec les valeurs expérimentales et théoriques disponibles..... 62

Tableaux(IV.3) : Enthalpies de formation obtenues par GGA-PW91 de l'AlN dopé au Ce.....65



Introduction Générale.

Introduction générale

L'électronique consiste à utiliser des charges électrique pour capter, transmettre, amplifier, moduler un signal pour exploiter de l'information, mais au-delà de sa charge, chaque électron possède un moment magnétique (le spin). L'électronique classique est basée sur le contrôle de courants de charge, l'électronique de spin manipule des courants de spin en exploitant l'influence du spin sur le transport électronique dans les nanostructures magnétiques associant matériaux magnétiques et non-magnétique. Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs constituent une classe bien définie, avec des propriétés physique particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamental et à celui des applications. Les semi-conducteurs sont des matériaux caractérisés par une bande de valence (BV) remplie d'électron et une bande de conduction (BC) immédiatement dessus et vide à $T=0^{\circ}\text{k}$, entre ces deux bandes se trouve une bande interdite « band gap » faible. Ils sont considérés comme isolants à température nulle, et comme conducteurs quand la température augmente. Leurs conduction se fait par les électrons et les trous.

Les composés semi-conducteurs III-V ont dans la majorité des cas un large gap optique direct dans la bande de 2 à 6 (électron/volt), ce qui leur donne la possibilité d'attirer des terres rares qui émettent dans la bande des visibles et de l'ultraviolet. Ces matériaux présentent aussi une qualité, ils sont compatibles avec la technologie du futur à savoir la microélectronique et d'autre manière générale: la nanotechnologie. Cette future technologie permet la miniaturisation des produits réalisées pour la fabrication des équipements électronique ou optiques en général. Dans les dernières années, les semi-conducteurs magnétiques dilués III-V à base de métaux de transition comme l'*AlN* et l'*AlAs* ont suscité beaucoup d'intérêts. Particulièrement, le nitrure d'aluminium (*AlN*) possède de d'excellentes propriétés telles qu'une conductivité thermique élevée, une résistance mécanique supérieure, une bonne stabilité thermique et chimique et une faible constante diélectrique. Ces propriétés le rendent prometteur pour l'électronique, l'optoélectronique et les dispositifs d'émission de champ. Pour améliorer encore l'application de l'*AlN*, le dopage est considéré comme une méthode efficace. En premier, le dopage peut améliorer les propriétés électroniques de l'*AlN* en augmentant le nombre de transporteurs. Deuxièmement, en tant que semi-conducteur à large

Introduction générale

gap (6.2 eV), l'*AlN* peut être modifié en large bande ; des longueurs d'ondes UV aux infrarouges.

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) à base d'*AlN* peuvent être obtenus en y introduisant des dopants appropriés. Il est donc important de synthétiser l'*AlN* dopé avec des éléments de métaux de transition ou de terres rares (RE) pour leurs nouvelles propriétés électroniques, optiques et magnétiques, utilisées comme dispositifs optoélectroniques et spintroniques. En tant que terre rare utilisé comme dopant métallique dans les semi-conducteurs, le Cérium (Ce), est dernièrement beaucoup utilisés, car ses propriétés de luminescence sont attribuées aux transitions 5d 4f entièrement admissibles du dipôle électrique, ce qui conduit à une absorption importante dans la plage UV-visible. Pas beaucoup de rapports existent sur l'*AlN* dopé Ce, ceci nous motive à envisager cette étude. [1]

Le but de ce sujet de Master sera de faire une étude ab initio des propriétés structurales et magnétiques de l'alliage $Al_{1-x}Ce_xN$ basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), l'énergie d'échange et corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé GGA en fonction du paramétrage Perdew-Burke-Ernzerhoft (PBE) [2], En utilisant le code Vienna Ab initio Simulation Package (VASP). Les résultats obtenus peuvent nous éclairer sur la possibilité d'incorporation de Ce dans *AlN*.

Ce mémoire organisé comme suit:

- **Introduction générale.**
- **Le premier chapitre** sera consacré à une présentation des généralités sur l'électronique et semi-conducteurs, ensuite nous présentons la Spintronique, les avantages des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) de type III-V.
- **Le deuxième chapitre** est consacré à présentation des généralités sur nos matériaux semi-conducteurs *AlN*, et leur propriété physique (structurale, électronique et magnétique).
- **Le troisième chapitre** on décrit le formalisme la théorie des méthodes ab initio basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (density functional theory) DFT, ensuite l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) qui déterminent l'énergie échange-corrélation.

Introduction générale

- Le quatrième chapitre regroupe tous les résultats de nos calculs, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux.
- Conclusion générale.

Références

[1] Majid, Abdul, et al. "Role of nitrogen vacancies in cerium doped aluminum nitride." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 412 (2016): 49-54.

[2] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin and S. B. Trickey, *comput. Phys. Commun.* 59, (1990) 399.

Chapitre I : *Spintronique et
Semi-conducteurs
magnétiques dilués « DMS ».*

I.1.Introduction :

Au cours des quinze dernières années, un effort de recherche considérable a été consacré à l'élaboration de matériaux combinant des propriétés semi-conductrices et ferromagnétiques dans le but d'exploiter le spin électronique pour traiter et transporter l'information [1].

D'abord, ce chapitre débute par la notion de base sur l'électronique et semi-conducteur, ensuite on va développer et expliquer dans la mesure du possible le magnétisme, on va citer par la suite une définition pour l'électronique de spin et permettre de mettre en valeur l'importance des DMS dans la réalisation de composants de l'électronique de spin et En fin, donner les notions fondamentales des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) de type III-V.

I.2.Quelques notions de base sur l'électronique et semi - conducteur :

I.2.1.Ou'est –ce que l'électronique ?

En la matière, les surfaces et les interfaces jouent un très grand rôle car s'y côtoient de nombreux matériaux, chacun doté de propriétés différentes. Par exemple, les transistors, les cellules photovoltaïques ou les diodes électroluminescentes, essentiellement constitués d'empilements de couches organiques et/ou minérales, développent des interfaces qui influent fortement sur le comportement d'usage et le vieillissement. Il en va de même avec des éléments plus basiques de l'électronique comme les connecteurs. En ouvrant le passage Temporaire du courant électrique entre deux parties distinctes d'un ensemble fonctionnel, ces connecteurs subissent de nombreuses opérations de branchement et de débranchement ainsi que des vibrations générant d'importants frottements qui affectent les surfaces conductrices en contact [2].

La commission de l'électrotechnique internationale (CEI) définit l'électronique comme : La partie de la science et de la technique qui étudie les phénomènes de conduction dans le vide, dans les gaz ou dans les semi conducteurs et qui utilise les dispositifs basés sur ces phénomènes par extension, nous pouvons dire que l'électronique est l'ensemble des techniques qui utilisent des signaux électriques pour capter, transmettre et amplifier , moduler un signal

pour exploiter et explorer l'information une exception est l'électronique de puissance utilisée pour la conversion électrique-électrique de l'énergie[3].

Dans les composantes électriques standards à base de semi conducteurs, l'électronique repose sur la manipulation de porteurs de charge électriques. Dans assemblages de matériaux semi conducteurs sur les quels on applique des champs électriques [4].

I.2.2.Un matériaux semi-conducteur :

Selon les propriétés électriques, les matériaux sont classés en trois catégories : conducteurs, isolants et **les semi conducteurs**. Cette classe de matériaux se situe entre les métaux (conducteurs) et les isolants (non conducteurs). La résistivité ρ des semi-conducteurs varie de 10^{-3} à $10^4 \Omega m$. Les électrons libres et les trous mobiles sont les porteurs de charges responsables de la conductivité électrique [5] et il ya deux catégories des semi-conducteurs : l'un est appelé un semi-conducteur intrinsèque (pur) et l'autre un semi-conducteur extrinsèque (dopé).

La différence entre les deux est le dopage qui permet une amélioration de la conductivité d'un semi-conducteur par l'ajout des impuretés tel que dans un semi-conducteur intrinsèque ou pur ou il n'y a aucun atome dopant. Tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence, aussi il y a autant d'électrons que de trous [6], or les semi-conducteurs extrinsèques ne vérifient pas cette condition. En d'autres termes, soit la concentration en électrons est nettement supérieure à celle des trous, ou l'inverse [7]. Lorsque le nombre des électrons des atomes ajoutées est inférieure aux nombre des électrons du semi-conducteur qu'on veut le doper, cela signifie qu'il y a un excès de trou, et le dopage est de type P, si non le dopage est de type N.

-Semi-conducteur intrinsèque : la résistivité du silicium pur est de l'ordre de $\rho \approx 10^3 \Omega m$.

- Semi-conducteur extrinsèque : la résistivité du silicium dopé par le Bore ou le phosphore est de l'ordre de $\rho \approx 10^{-2} \Omega m$.

I.2.2.1.Les semi-conducteurs III-V :

La recherche sur les semi-conducteurs a débuté au début du XIXe siècle. Les semi-conducteurs III-V sont composés d'une combinaison d'un élément de la colonne III et d'un élément de la colonne V du tableau périodique de Mendeleïev. Tableau (II.1) : contient un extrait de cette classification (les chiffres en haut et en bas représentent respectivement le

numéro atomique et la masse atomique). Ainsi, de nombreux composés binaires peuvent être réalisés.

Tableau (I.1) : montre une représentation simplifiée du tableau périodique de Mendeleïev permet tant de connaître les composés et alliages possible.

| III | V |
|--------------------------|--------------------------|
| ${}_{11}^5\text{B}$ | ${}_{14}^7\text{N}$ |
| ${}_{27}^{13}\text{Al}$ | ${}_{31}^{15}\text{P}$ |
| ${}_{70}^{31}\text{Ga}$ | ${}_{75}^{33}\text{As}$ |
| ${}_{115}^{49}\text{In}$ | ${}_{122}^{51}\text{Sb}$ |

Al: le nombre d'électron de valence est 3 électrons.

N: le nombre d'électron de valence est 5 électrons.

Alors :

$\text{Al} + \text{N} = \text{AlN}$: est un semi-conducteur car la somme des électrons des deux espèces (Al et N) est égale à 08 électrons. Telle que (AlN) il satisfait à la condition du Bragg ($2d \sin \theta = n \lambda$). Qui représenté la loi déplacement des électrons.

I.2.2.2. Les avantages des semi-conducteurs III-V:

Les applications des semi-conducteurs sont nombreuses et très variées et en connaissance de cause, ces matériaux sont utilisés dans les domaines de l'électron. De part leur qualité de semi-isolant ou plus généralement appelés semi-conducteurs.

- ✚ Ces matériaux sont utilisés pour la fabrication des composants électronique tels que : Diode, transistor, circuit intégré.
- ✚ Ces matériaux ont une grande résistance aux différents des phénomènes extérieure. Ils peuvent fonctionner à des hautes températures, plus adéquates que celles du silicium standard. Ce qui est très demande dans les applications spécialement dans les domaines militaires et cela est du à leur résistance aux contraintes du terrain.
- ✚ Ces composants ont un rapport vitesse d'exploitation et consommation énergétique très supérieurs à celles des calculateurs qui utilisent des circuits à base de silicium nous pouvons citer entre autre les applications binaires (numériques).

✚ Ces composants couvrent un domaine de fréquence très qui aller de 1GHZ à 100GHZ.

Pour contre les composants semi-conducteurs à base de silicium sont très limités et ne couvrent qu'à une fréquence inferieure à Giga Harz [8].

C'est pour cette raison que les semi-conducteurs de III-V ont été choisis, car ils remplissent les conditions de fiabilité.

1.2.2.3.La constante de maille et le bande interdite :

La constante de maille est définie comme étant la distance séparant deux mailles consécutives, notée a sur la (figure II.4) [9]. Les bandes interdites et les constantes de maille des principaux semi-conducteurs sont représentées dans la (figure I.1) Les points indiquent les valeurs pour les binaires et les lignes uniquement l'évolution de ces paramètres en fonction matériau. [10]

Parmi la variété de composés III-V disponibles, nous remarquons que plus les atomes sont légers, plus la bande interdite est grande, ce qui est pertinent pour la conception des dispositifs optiques. Inversement, plus les atomes sont lourds, plus la mobilité est grande, ce qui est désiré pour les applications microélectroniques. Le choix du composé III-V se fait donc en partie en fonction de l'application visée. [11]

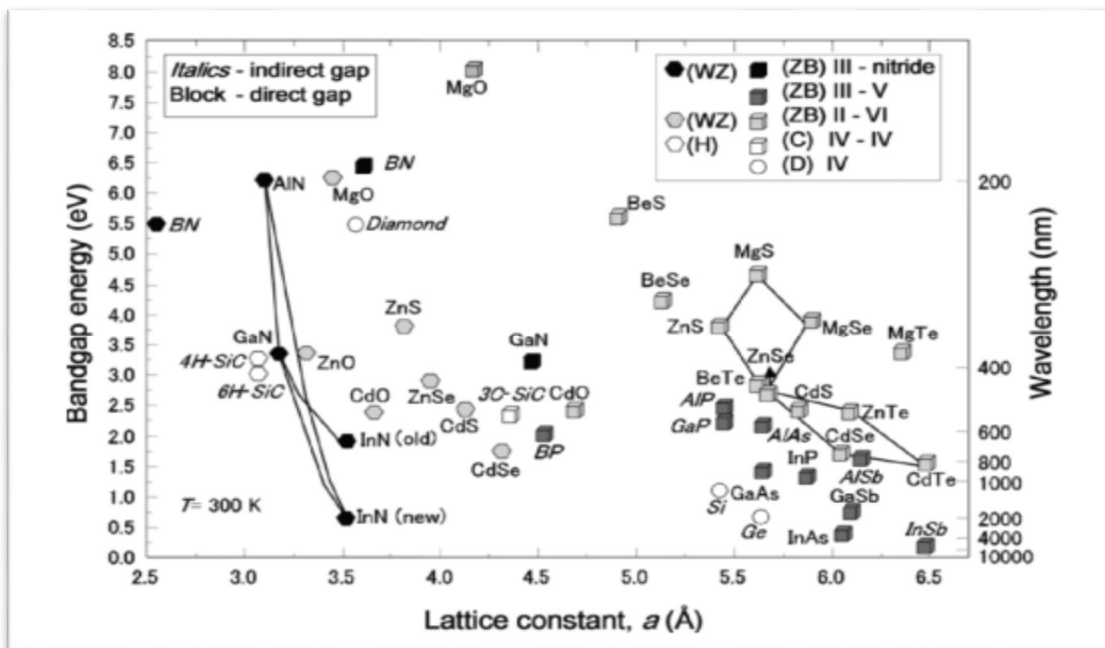


Figure (I.1) : Energie des gaps, nature du gap (direct ou indirect), exemple d'alliage, et la structure cristalline de semi-conducteurs à grand gap, à T=300 K. [12]

I.3.Qu'est ce qu'un Magnétisme :

Le magnétisme est toujours associé au mouvement de charges électriques, qu'il soit à l'échelle macroscopique (comme le champ magnétique créé par un courant électrique) ou bien à l'échelle microscopique ou atomique (champs magnétiques résultant des mouvements d'électrons dans les atomes suite par exemple à l'interaction spin-orbite). Bien entendu il faut prendre en compte le comportement collectif, de l'ensemble des charges en mouvement dans la matière pour déterminer ses différents types de propriétés magnétiques.

Aujourd'hui, il est admis que le magnétisme est un phénomène quantique dont les effets s'observent à l'échelle macroscopique. Au niveau de l'atome, chaque électron possède un petit moment magnétique. Naturellement, les électrons de moments magnétiques opposés ont tendance à se regrouper par paires (comme deux aimants se collant l'un à l'autre par leurs pôles opposés) et, à l'échelle macroscopique, l'aimantation est alors nulle. Mais, si des électrons se retrouvent sans partenaires, leurs moments magnétiques s'additionnent. Ils produisent alors une aimantation globale du matériau. Les métaux de transition (fer, nickel, etc.) et les terres rares, sont les seuls éléments à porter un tel moment magnétique [13].

L'utilisation d'un matériau magnétique doux dans une machine électrique vise à canaliser le flux magnétique pour maximiser la conversion d'énergie.

I.3.1.Classification des matériaux selon leurs propriétés magnétiques:

L'utilisation d'un matériau magnétique doux dans une machine électrique vise à canaliser le flux magnétique pour maximiser la conversion d'énergie [14]

Il existe trois principaux types de matériaux sur la base de leur comportement en présence d'un champ magnétique d'excitation.

I.3.1.1.Les matériaux Diamagnétiques :

Dans un matériau diamagnétique, tous les électrons sont appariés et le moment magnétique résultant nul. Le champ magnétique appliqué cause une déformation des orbitales de manière que la circulation des électrons crée un champ magnétique qui s'oppose au champ extérieur, ce qui diminue le champ magnétique à l'intérieur du matériau. Lorsqu'un échantillon de ces matériaux est placé dans un champ magnétique, celui-ci présente une induction magnétique dans la direction opposée du champ et les atomes de ces matériaux n'ont pas de résonance magnétique permanent (susceptibilité magnétique $\chi < 0$ et faible). Leurs susceptibilités

relatives, de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} (sans unité) et parmi ces matériaux: Cuivre (Cu), zinc, argent, eau, quartz, diamant, marbre, gypse, supraconducteurs...

I.3.1.2.Les matériaux paramagnétiques :

Par définition, tous les matériaux qui ne sont pas diamagnétiques sont paramagnétiques c'est-à-dire susceptibilité magnétique ($\chi > 0$, de faible amplitude et de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-3} (sans unité) .Dans un matériau paramagnétique, il y a des électrons non-appariés (métaux de transition, ..) et le moment magnétique total n'est pas nul. Sous l'effet du champ magnétique appliqué, ces moments magnétiques élémentaires d'origines de spin et d'orbital, tendent à s'aligner avec le champ extérieur, ce qui augmente l'intensité du champ à l'intérieur du matériau. Le paramagnétisme est déterminé par les propriétés des atomes individuels. L'effet diamagnétique existe, mais il est submergé par l'effet dominant du paramagnétisme, et parmi ces matériaux : Aluminium, platine, manganèse, gneiss...

I.3.1.3.Les matériaux ferromagnétiques :

Dans un matériau ferromagnétique, la susceptibilité magnétique $\chi > 0$, est très élevée de l'ordre 10^5 .Par conséquent l'interaction coopérative entre les moments magnétiques des atomes individuels sont à l'origine de l'attraction forte. Au niveau thermodynamique, une interaction d'échange, qui tend de garder les spins alignés en parallèle ($\uparrow\uparrow$) et une interaction de dipôles magnétiques qui favorise l'alignement antiparallèle ($\uparrow\downarrow$) des spins fait la compétition.

Des électrons dans les sous-couches d et f sont aussi nécessaires pour le ferromagnétisme (fer, nickel, cobalt). La propriété de ces matériaux est qu'ils perdent leur capacité de magnétisation à haute température et deviennent ainsi matériaux paramagnétique, tous les matériaux perdent cette propriété à une certaine température, la température à laquelle le fer magnétisé perd ses propriétés magnétiques dit température de curie (T_c), T_c du fer, qui est au alentour de 770 °c.

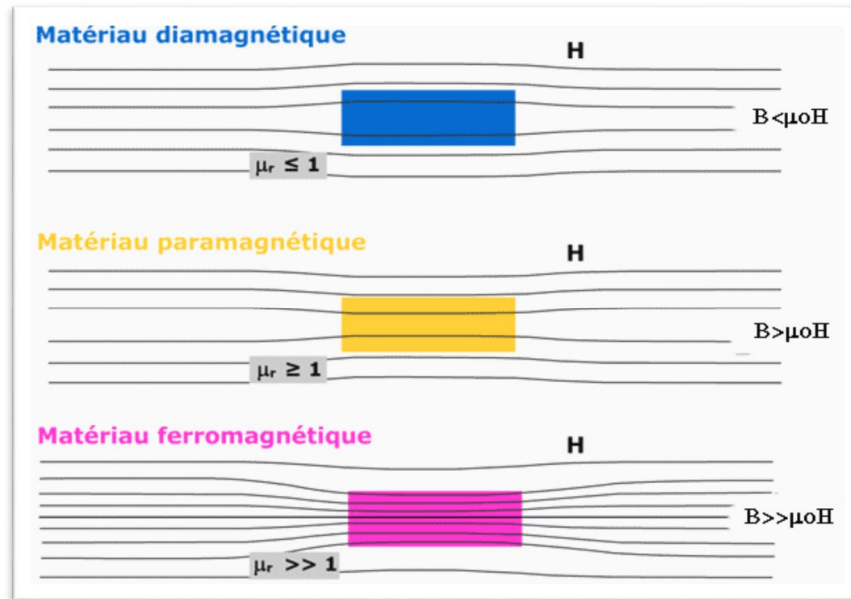


Figure (I.2) : Classification des matériaux selon leurs propriétés magnétiques. [15]

I.4.L'électronique de spin:

L'électronique de spin couvre actuellement des domaines de recherche principaux dans les industries d'enregistrement magnétique et de semi-conducteur, un but principal de Spintronique est d'utiliser les matériaux magnétiques dans les composants électroniques et des circuits.

Vers 1925, Uhlenbeck et Goudsmit ont montré que plusieurs résultats expérimentaux non prévisibles par les théories de l'époque pouvaient être expliqués à condition d'admettre que l'électron possède un moment cinétique intrinsèque.

D'un point de vue classique on peut imaginer que le spin est dû à une rotation de l'électron sur lui-même. L'électron étant chargé, on admet facilement que cette rotation lui confère un moment magnétique propre appelé moment de spin. [16]

Dans les années quatre vingt (1980) une nouvelle technologie est apparue appelée la Spintronique. Ces nouvelles techniques basées sur les propriétés des particules quantiques dites spin. Des recherches ont été réalisées qui ont abouti à la mise à jour de la magnétorésistance dite géante (GMR) par les équipes d'Albert Fert en France et Peter Grunberg en Allemagne [17], et pour la quelle le prix Nobel de physique 2007 leur a été attribué. Dans ces récentes études, il a été observé que le mouvement rotatif de l'électron possède en fait une propriété dite « propriété quantique » dans le domaine de la physique, ce mouvement rotatif est un mouvement magnétique contrairement au mouvement physique qui

est le moment cinétique d'une particule la rotation de l'électron sur lui-même se comporte comme un aimant .cet aimant moment dont les pôles qui vont du haut (up +1/2) ou vers le bas(down-1/2)et réciproquement quand on applique un champ magnétique adéquate même infime.

L'électronique de spin est une technique de la physique quantique, qui étudie les variations énergétiques d'une particule en mouvement appelée moment cinétique ou plus spécialement moment magnétique propre à l'électron en rotation dans un champ ou milieu qui favorise un comportement magnétique. De cette étude, il en ressort une quantité d'énergie, émise, rayonnée ou absorbée au moment de son mouvement. Cette quantité d'énergie rayonnée est appelée quanta (quantum) découverte par Max Planck (physicien allemand, inventeur de la théorie des quantas appelée la constante de Planck : $E= h \nu$ [18]

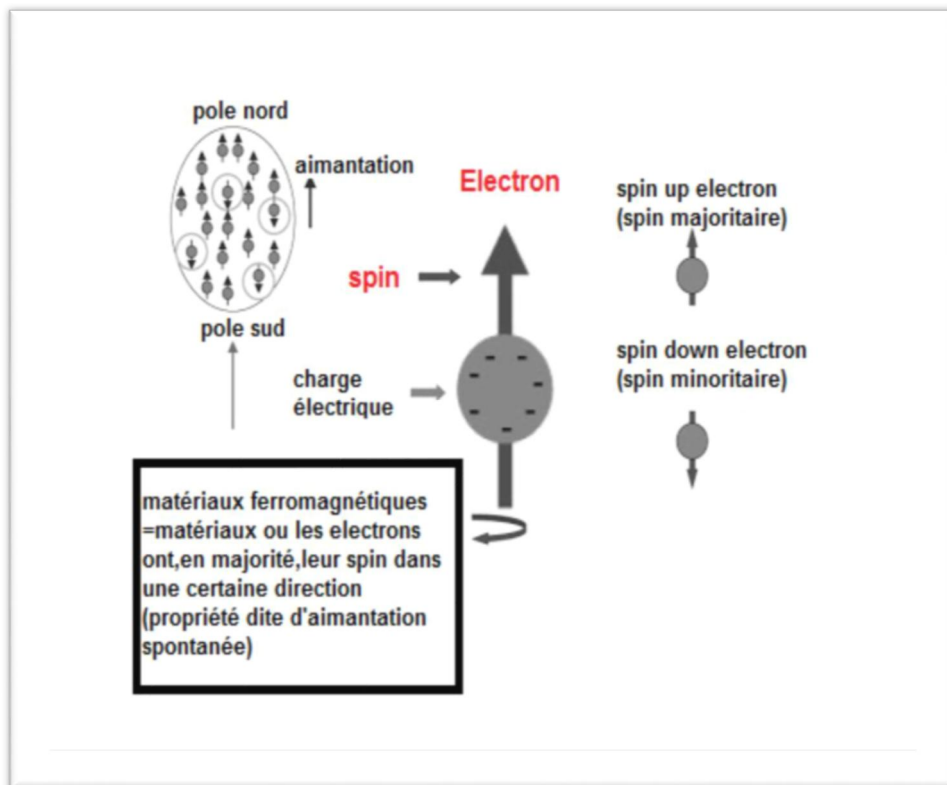


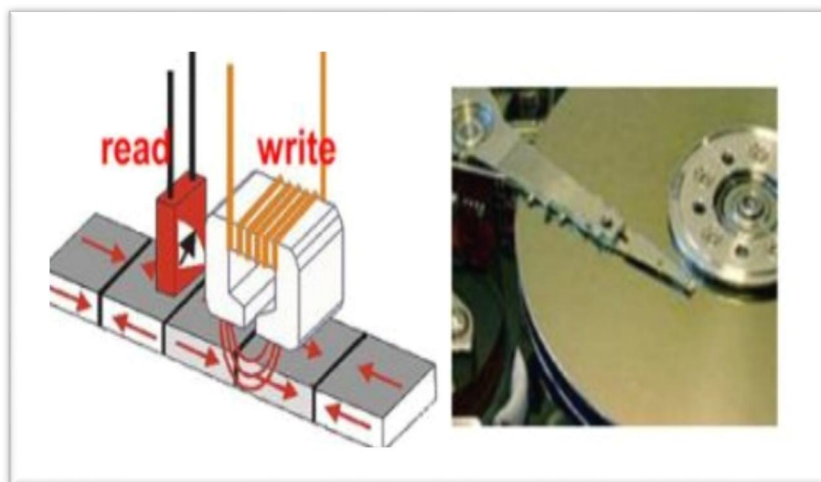
Figure (I.3) : L'électronique de spin. [19]

I.4.1.Les applications technologiques :

La Spintronique nous enseigne comment utiliser et exploiter au mieux le comportement du spin dans le domaine de la conduction électrique et d'une manière générale toutes études et recherches qui concernent les métaux ferromagnétiques.

On peut voir sur les films minces l'effet quantique en superposant une couche ferromagnétique, tantôt une couche non-ferromagnétique.après cette expérience on constate une baisse drastique de la résistance après avoir appliqué un champ magnétique. Cette technique trouve son application dans des domaines très variés, la plus importante de toutes est sans conteste, l'utilisation dans le disque dure.

La Spintronique est très employée pour les fabrications des têtes de lecteur des disques durs. Nous pouvons citer au passage d'autres applications et non des moindres, à savoir le stockage de l'information dans les mémoires à cor inductive. La MRAM (Magnetic- Random- Access- Memory).L'information sera empilée et non volatile, en remplaçant la couche mince non magnétique par une couche isolante, de cette couche isolante, on obtient une barrière ou tunnel magnétique la tête possède une fonction écriture et un lecteur grâce à une bobine inductive et un capteur magnéto résistif qui est excité par le champ engendré par les grains aimantés qui est sur le disque dure. [20]



Figure(I.4) : une tête de lecture de disque dur d'ordinateur (gauche), placé au bout du bras de lecture de votre disque dur (droite). Ces têtes sont constituées d'une partie écriture (write) à base de bobine inductive et d'un capteur magnéto résistif qui détecte les champs créés par les grains aimantés de votre disque dur (Read) [21]

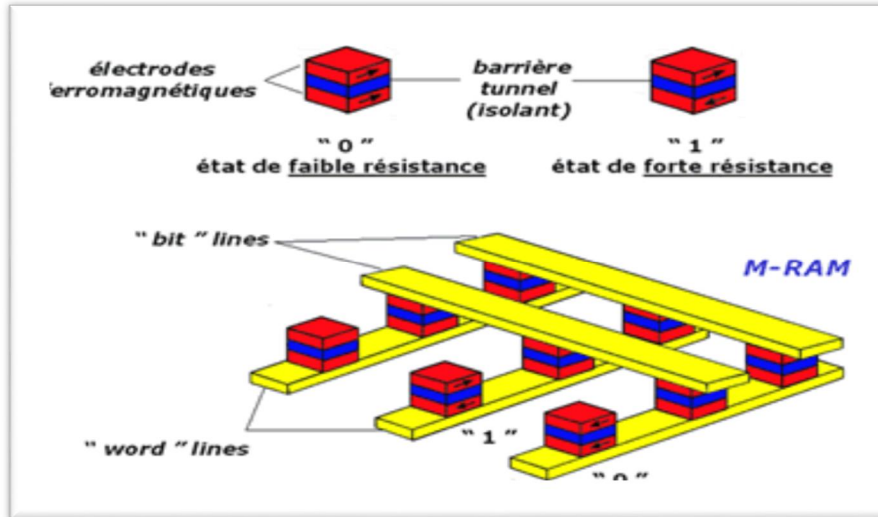


Figure (I.4) : schéma de MRAM (pour Magnetic Random Access Memory). [22]

I.5.Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS) :

I.5.1.Définition :

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) ou semi-conducteurs semi-magnétiques (SMSC): est un semi-conducteur dans lequel une certaine quantité d'atomes du semi-conducteur hôte est substitué par des atomes portant un moment magnétique.

Depuis la découverte initiale de la DMS dans les composés semi-conducteurs II-VI [23], plus de deux décennies se sont écoulées. La récente découverte du DMS ferromagnétique à base de semi-conducteurs III-V [24] L'assemblage 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 une des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin.

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont des matériaux alliant à la fois les propriétés magnétiques et semi-conductrices. L'idée de ces matériaux vient de la volonté de maîtriser les propriétés magnétiques du matériau, et donc les propriétés liées aux spins, au travers des propriétés semi-conductrices. La dénomination « dilué » provient du fait que les composants de la partie magnétique du matériau sont dilués dans la partie semi-conductrice [25]. Les DMS ont commencé à voir le jour dans les 70 avec l'introduction d'impuretés magnétiques (Mn, Fe, Co) dans une matrice de semi-conducteur à base de II-VI. Non dopés,

ces DMS sont paramagnétiques à faible concentration en impuretés magnétiques, et présentent des phases 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 Cd Mn Te, que le ferromagnétisme induit par les porteurs a pu être obtenu [26]. Entre temps le premier DMS à base de semi-conducteur III-V a pu être fabriqué en incorporant du Manganèse (Mn) dans une matrice In As [27].

L'In Mn As a montré des propriétés ferromagnétiques car le Mn est un accepteur dans un semi-conducteur II-V ce qui induit le ferromagnétisme à travers les trous. L'archétype de ces DMS est le Ga Mn As qui a certainement été le plus étudié et qui détient le record de la plus grande température de Curie avec $T_c = 173 \text{ K}$ [28].

I.5.2. Les semi-conducteurs magnétiques dilués à base III-V:

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la III colonne et d'un élément de la V colonne de la classification périodique. Parmi tous les composés binaires possibles, tous n'ont pas le même intérêt potentiel. L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bandes, montre que les éléments les plus légers donnent des composés à large bande interdite, dont les propriétés se rapprochent de celles des isolants, et à structure de bande indirecte. Les composés incluant du bore, de l'aluminium, ou de l'azote, et le phosphore de gallium Gap 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'optoélectronique où une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces. A l'autre extrémité, les éléments lourds comme le thallium ou le bismuth donnent des composés à caractère métallique. On considèrera donc essentiellement les composés à base de gallium ($GaAs, GaSb,$) ou d'indium ($InP, InAs, InSb$), dont les propriétés sont les plus intéressantes. L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par un autre élément de la même colonne. On sait par exemple obtenir des alliages ternaires du type $Ga_x Al_{1-x} As$, $Ga_x In_{1-x} As$, ou quaternaires comme $Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y}$.

I.6.Conclusions

D'après ce qu'on a vu dans ce chapitre, nous pouvons affirmer que le nitrure d'aluminium de composé III-V est un bon candidat non seulement pour faire l'optoélectronique mais aussi pour l'électroniques de spin ou Spintronique. Avec plus de détails sera présenté les spécificités de l'*AlN* dans le chapitre II.

Références

- [1] Lacroix, Christian. Propriétés magnétiques de nano agrégats ferromagnétiques encastrés dans une épicoche semi-conductrice. Diss. École Polytechnique de Montréal, 2010.
- [2] CLEFS CEA - N° 59 - ÉTÉ 2010.
- [3] <http://www.epsic.ch/cours/electronique/techn99/versionpdf/A1ELNELT.pdf>.
- [4] Équipe CEA-CNRS-université Joseph Fourier « Nano physique et semi-conducteurs », 140 avenue de la Physique, 38402 Saint Martin d'Hères, laboratoire de spectrométrie physique, CNRS UMR 5588.
- [5] A. Souici, “Cours de physique des semi-conducteurs”. Université Bejaia, Algérie, (2013).
- [6] F. Bourfaa, “ Effets du dopage sur les propriétés structurales et optiques de films minces de l'Oxyde de Zinc”. Mémoire de Magister. Université Mentouri de Constantine, (2012).
- [7] A. Bensaada, “Technologie des semi-conducteurs”. Livre Office des publications universitaires(O.P.U) Alger, (1994).
- [8] J.Zimmermann, thèse de doctorat d'état << Etude par la méthode Monté Carlo des phénomènes de transport électronique dans le Silicium de type N en régime stationnaires et non stationnaire. Application à la simulation de composants submicroniques>>, université de l'île 1, (1980).
- [9] BECHIRI. Abderrachid. Effet du des ordres et du substrat sur la structure électronique dans les alliages semi-conducteurs III-V. thèse doctora .université mentouri .UMC (ALGERIE).2006.
- [10] Rémi BENEYTON.sur l'incorporation du thallium dans une matrice III-V : préparation de GaTlAs ET InTlAs par EJM. Thèse doctora .2004.
- [11] Lacroix, Christian. Propriétés magnétiques de nanoagrégats ferromagnétiques encastrés dans une épicoche semi-conductrice. Diss. École Polytechnique de Montréal, 2010.
- [12] Noudjoud LEBGA. Propriétés structurales, élastiques et optiques de semi-conducteurs à grand gap : Les composés B-V, les alliages $Zn_x Cd_{1-x}Se$ et $ZnSn_{1-x}Te_x$, le $\beta-SiC$ thèse doctora.2011.
- [13] https://odpf.org/images/archives_docs/24eme/memoires/EquipeD/memoire.pdf.
- [14] R. O'Handley, Modern Magnetic Materials : Principles and Applications. New York: Wiley, 2000.

- [15] https://fr.wikipedia.org/wiki/Perm%C3%A9abilit%C3%A9_magn%C3%A9tique.
- [16] Robert, Philippe. Matériaux de l'électronique. Vol. 2. PPUR Presses polytechniques, 1999.
- [17] Fert, Baibich
- [18] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Spintronique>
- [19] <http://www.vip-blog.com/vip/articles/5306685.html>.
- [20] https://fr.wikipedia.org/wiki/Magnetic_Random_Access_Memory
- [21] KOLANE Moustafa, « Structure électronique et propriétés magnétiques de Nitrures de métaux de transition ». Université M'Hamed Bougara de BOUMERDES, (2017).
- [22] HADIBEL CHAHINEZ, « Etude ab initio des composés ferromagnétiques X-Polonium (X=Ti, V, Cr) ». Université de M'Hamed Bougara de Boumerdès, (2017).
- [23] R. R. Gañalazka. Inst. Phys. Conf. Ser., 43:133, 1979.
- [24] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukara, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, and K. Ohtani. Nature, 408:944, 2000.
- [25] François Dagognet, Tableaux et langages de la chimie : Essai sur la représentation, Champ Vallon, 2002, 210 p.
- [26] Emmanuel Arras Étude théorique de la structure et de la stabilité des alliages Ge Mn dans le cadre de la spintronique Soutenue publiquement le 22 avril 2010.
- [27] François Cardarelli, Materials Handbook : A Concise Desktop Reference, Springer Verlag, 2008, 2e éd., 1340 p.
- [28] Pierre Cayez, « Négociier et survivre : La stratégie de Rhône-Poulenc pendant la Seconde Guerre mondiale » [archive], dans Histoire, économie et société, vol. 11, no 11-13, pp. 479-491.

Chapitre II : *Présentation
des matériaux étudiés.*

II.1.Introduction :

Les semi-conducteurs composés à base de nitrures, totalement III- Nitrures, offrant de bonnes propriétés chimiques et physiques sont des candidats potentiels pour des applications électroniques et optoélectroniques [1].

Les composés III-V qui incorpore des terres rares attire une attention particulière depuis les années quatre vingt (1980) période à laquelle ces systèmes ont été proposés comme des solutions alternatives pour résoudre les problèmes observés avec le silicium dopé avec des terres rares.

Dans ce chapitre nous présentons les propriétés physiques de nitrures d'aluminium à savoir leurs différentes structures cristallines ainsi que leurs propriétés électroniques et magnétique. En suite, les avantages et Les différents domaines d'application. En même temps on va citer les éléments des terres rares (RE), le dopage de AlN .

II.2.Le matériaux Nitrure d'aluminium (AlN):

Le Nitrure d'aluminium est un composé III-V de type binaire et cristallise dans la structure hexagonale de la würtzite où chaque atome d'Al est relié tétraèdre ment aux atomes d'azote par des liaisons covalentes.

Le nitrure d'aluminium (AlN) est un semi-conducteur à large bande interdite (6,2 eV), C'est un matériau réfractaire et un isolant électrique ayant grande résistance à l'oxydation et l'abrasion [2] et une conductivité thermique élevée.

De plus, ils 'agit d'une céramique électronique qui se caractérise par une résistivité électrique élevée, une bonne rigidité diélectrique, une grande dureté diélectrique, et un coefficient de dilatation thermique très proche celui du silicium [3]. Il possède aussi une bonne stabilité thermique et chimique, ainsi un faible constant diélectrique et une température de fusion de 2200 °C. [4]

II.3.Historique :

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

Production a évolué.

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

Actuellement, les poudres obtenues peuvent être considérées comme de bonne qualité et reproductibles. Le succès croissant de l' *AlN* est dû à sa conductivité thermique exceptionnelle (180 W/m.K à l'ambiante contre 30 pour l'alumine). De tous les matériaux Utilisables comme substrat en électronique, seul le BeO (oxyde de béryllium) a une Conductivité thermique plus élevée, mais sa toxicité est telle que de nombreuses sociétés en ont interdit son utilisation. [5] La figure suivant donne une comparaison des conductivités thermiques de différentes céramiques en fonction de la température.

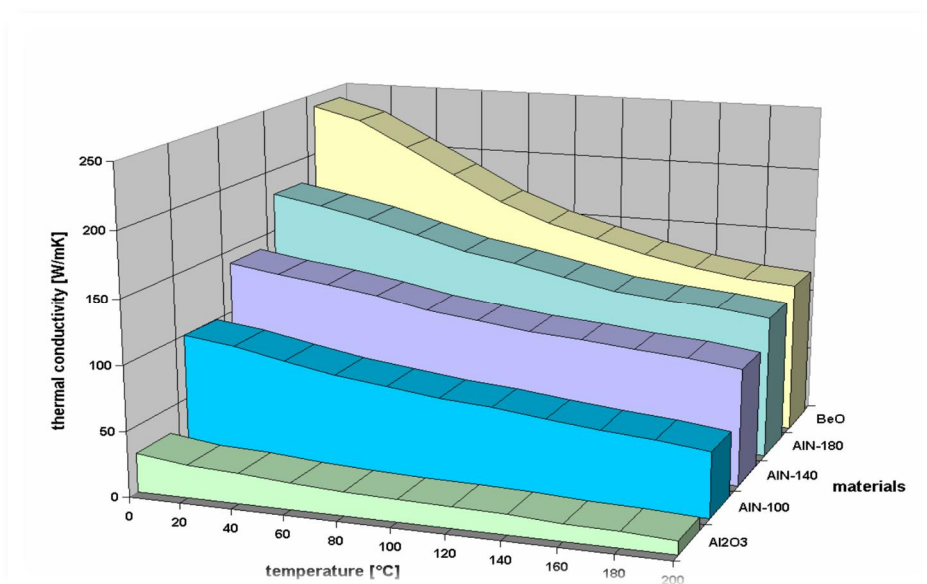


Figure (II.1) : Comparaison des conductivités thermiques.

II.4. Propriétés physique de Nitrure d'aluminium et les avantages :

II.4.1. Propriétés structurale :

AlN Présente deux structures cristallines poly types : une structure Würtzite (hexagonale) qui l'état la plus stable thermodynamiquement mais peut se cristallisent aussi dans la structure Zinc Blende (cubique) qui l'état métastable.

II.4.1.1 Structure Wurtzite (Hexagonale) :

La maille élémentaire est composée de deux molécules du composé III-V. Les atomes du groupe III occupent les positions $(0, 0, 0)$ et $(1/3, 1/3, 1/2)$ et les atomes du groupe V occupent les sites $(0, 0, u)$ et $(2/3, 1/3, 1/2+u)$, avec $u=3/8$; un atome du groupe III est entouré de quatre atomes du groupe V disposés aux sommets d'un tétraèdre. Le groupe spatial de la Wurtzite est $P6_3mc$ [6] Figure(II.2): Les atomes forment deux sous-réseaux hexagonaux compacts l'un pour les atomes de type métallique; le deuxième, pour les atomes de type non métallique qui sera décalé sur l'axe polaire c . Les paramètres utilisés pour décrire la structure sont le côté a de l'hexagone dans le plan (0001) , et c correspondant à la hauteur de la maille selon l'axe $[0001]$.

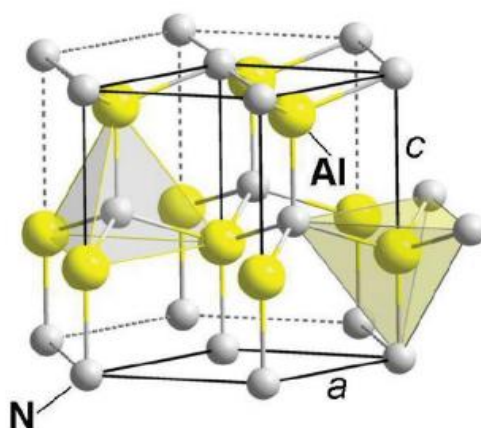


Figure (II.2) : Structure hexagonale wurtzite du nitride d'aluminium. [7]

II.4.1.2. Structure Zinc blende (ZnS) :

Les composés III-V : AlX ($X= N, P$ et As) se cristallisent aux conditions ambiantes dans la structure du zinc blende [phase B3 ; groupe de symétrie $F\bar{4}3m$ (# 216)]. Le réseau du zinc blende est cubique à faces centrées (CFC). Une base de deux atomes Al et X aux positions $(0, 0, 0)$ et $(1/4, 1/4, 1/4)$ est associée à chaque nœud, comme on peut le voir sur la Figure (II.3). La maille conventionnelle contient quatre molécules AlX . Autour de chaque atome, on trouve 4 atomes équidistants de l'espèce opposée disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier. Les atomes ayant les positions suivantes [8]:

$$Al : (0, 0, 0) ; (1/2, 1/2, 0) ; (1/2, 0, 1/2) ; (0, 1/2, 1/2).$$

$$X : (1/4, 1/4, 1/4) ; (3/4, 3/4, 1/4) ; (3/4, 1/4, 3/4) ; (1/4, 3/4, 3/4).$$

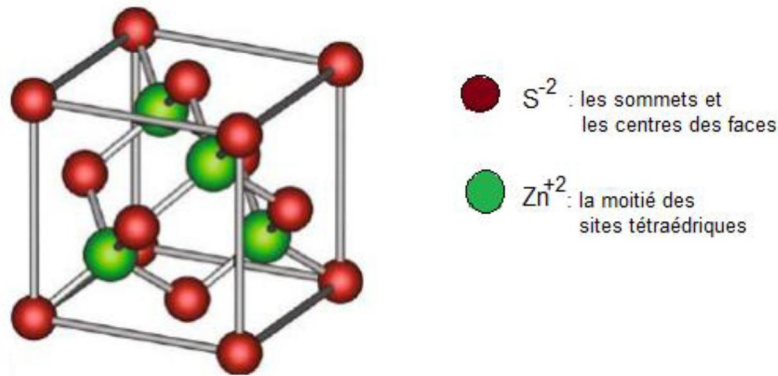


Figure (II.3) : La structure zinc blende (ZnS). [9]

Tableau (II.1) : Les différents paramètres de structure Würtzite et zinc Blende du AlN.

| Propriétés | AlN « Zinc Blende » | AlN « Wurtzite » |
|-----------------------------------|--------------------------------------|--|
| Stabilité | Métastable | Stable |
| Angle | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | $\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$ |
| Groupe de symétrie [10] | $F\bar{4}3m$ | $P6_3mc$ |
| Paramètre de maille (Å) | $a = b = c = 4.38$ | $a = b = 3.112 \quad c = 4.982$ $c/a = 1601$ |
| E _g (eV) [11] | 4.9 | 6.23 |
| Δ_{so} (eV) [11] | 0.019 | 0.019 |
| Densité (g/cm ³) [10] | 6.15 | 6.147 |
| Masse effective [10] | $m^*_e = 0.25$ | $m^*_e = 0.297$ $m^*_{lh} = 1.44, m^*_{hh} = 5.06$ $m^*_{so} = 0.62$ |

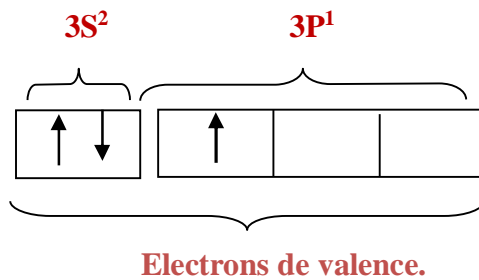
II.4.2. Propriétés électronique:

II.4.2.1 Structure électronique de l'Aluminium (Al) :

Atome d'Aluminium, possède 13 électrons (Z=13) la structure électronique s'écrit :

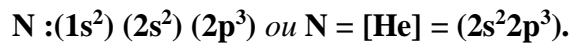
Al: $(1s^2) (2s^2) (2p^6) (3s^2) (3p^1)$ ou Al = [Ne] $(3s^2 3p^1)$

Élimination d'un ou plusieurs électrons à la configuration électronique de l'atome dans son état fondamental en respectant les règles de Klechkovski, Pauli et Hund.

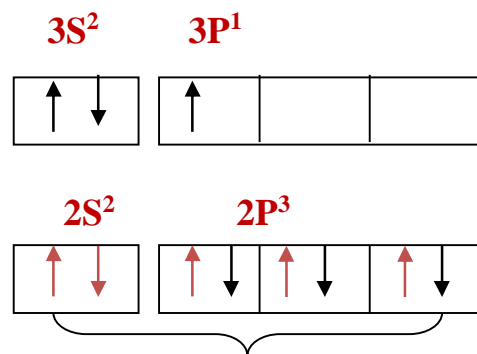
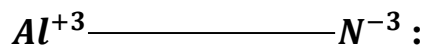
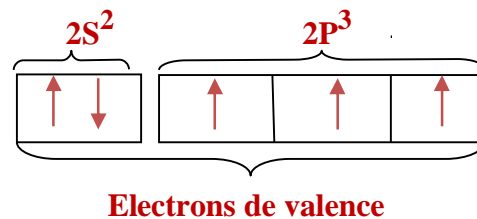


II.4.2.2. Structure électronique de Nitrure (N) :

Atome d'azote possède 7 électrons ($Z=7$) la Configuration électronique s'écrit :



Ajout d'un ou plusieurs électrons à la configuration électronique de l'atome dans son état fondamental en respectant les règles de Klechkovski, Pauli et Hund.



Dans certains cristaux comme les composés III-V que nous considérons la liaison entre atomes est partiellement ionique et le cristal est alors qualifié de "polaire" [12]. Alors lorsque l'atome de l'aluminium s'engage dans une liaison avec l'atome de Nitrure qui soit une liaison ionique ou l'atome d'aluminium participe dans la sphère de coordination comme étant cation Al^{+3} et le Nitrure comme anion N^{-3} .

La liaison Al-N est la seule liaison entre Aluminium et Azote qui soit stable [13] se traduit par le transfert de trois électrons de l'aluminium vers le Nitrure pour avoir la structure des gaz parfaits. Cette liaison provoque une hybridation de type SP^3 qui a la géométrie tétraédrique.

II.4.3. Propriétés magnétique :

L' AlN intrinsèque est un système non magnétique. Néanmoins, il peut le devenir en le dopant avec des métaux de transitions ou des terres rares. Plusieurs études ont été faites dans ce sens utilisant différentes techniques dont la méthode Ab-initio ou la méthode de Monte Carlo. La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semi conducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau (Ferro) magnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques. C'est une des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin ou Spintronique.

II.4.4. Les avantages d' AlN:

- ✚ Une grande stabilité sous pression atmosphérique des gazes inertes au dessus de $2500^{\circ}C$.
- ✚ Très haute conductivité thermique [$285 W / (m \cdot k)$].
- ✚ Une bonne résistance à la fonte de nombreux matériaux (alliage ferreux, superalliages...).
- ✚ Très léger ce qui permet de réduire le poids des dispositifs.
- ✚ Une bonne capacité de métallisation.
- ✚ Excellente isolation électrique (faible constante diélectrique et perte).
- ✚ Dureté extrêmement élevée.

II.5. Les terres rares

II.5.1. Généralités sur les Terres rares :

Les Terres Rares ont été découvertes à partir de la fin du 18ème siècle, mais les différents éléments de ce groupe n'ont été découverts et séparés que progressivement au cours du 19ème siècle, le dernier élément à en être isolé étant le lutétium, en 1907 (Georges Urbain «français» et Von Welsbach: Lu (71)). Leurs usages ont été très limités jusque dans les années 1960 (ferrocérium des pierres à briquet), puis divers usages technologiques ont commencé à

apparaître dans les années 1970 (europium pour les écrans cathodiques couleur, lasers, etc.) puis se sont diversifiés et étendus [14].

L'Union internationale de chimie pure et appliquée définit les éléments de terres rares comme l'ensemble des quinze éléments chimiques du tableau périodique de numéro atomique 57 à 71 (les lanthanides), plus le scandium et l'yttrium [15]. Les lanthanides comprennent, par ordre de numéro atomique, le lanthane (La), le **cérium (Ce)**, le praséodyme (Pr), le néodyme (Nd), le prométhium (Pm), le samarium (Sm), l'euprasiu (Er), le gadolinium (Gd), le terbium (Tb), le dysprosium (Dy), l'holmium (Ho), l'erbium (Er), le thulium (Tm), l'ytterbium (Yb) et le lutétium (Lu) [16]. Les éléments de terres rares forment une famille très homogène de dix-sept éléments aux propriétés chimiques extrêmement voisines (Figure 1). On distingue les terres cériques (La, Ce, Pr et Nd) des terres yttriques (du Sm), au Lu plus l'yttrium) [17].

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|---------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li | Be | Terres rares | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | La-Lu * | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | Ac-Lr ** | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| * Lanthanides | | | | | | | | | | | | | | |
| La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------|----|----|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| ** Actinides | | | | | | | | | | | | | | |
| Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |

Tableau (II.2) : Tableau périodique des éléments, les terres rares sont en bleu. [18]

II.5.2. Propriété magnétique de terre rare:

Les terres rares ont des propriétés magnétiques exceptionnelles, malheureusement en dessous de la température ambiante [19]. Par exemple, le gadolinium Gd a le point de Curie le plus élevé, à 19°C. Les terres rares sont paramagnétiques ou diamagnétiques à température ambiante. La température de fusion des Terres Rares s'échelonne de 799 °C (cérium) à 1663°C (lutétium). Plusieurs éléments des Terres Rares ont des propriétés magnétiques remarquables, à l'origine d'une de leurs applications majeures, les aimants permanents de haute performance (Samarium-Cobalt et Néodyme-Fer-Bore

II.5.3. Le dopage avec des terres rares :

Quelques éléments lanthanides ont joué un rôle important dans les applications optoélectroniques et photoniques [20] telles que les lasers à l'état solide (par exemple le laser (*Nd:YAG*), les phosphores pour lampes à couleur et écrans (par exemple Eu et Tb) ou les fibres optiques pour les télécommunications (Er ou Pr). Ces terres rares ont une couche intérieure ($4f^n$) partiellement pleine, écrantée de l'environnement par les orbitales extérieures ($5s^2$ et $5p^6$) complètement pleines. Dû à cet écrantage, les transitions intra- $4f$ donnent lieu à des raies optiques très étroites à des longueurs d'onde qui varient de l'ultraviolet jusqu'à l'infrarouge, et sont relativement indépendantes du matériau environnant. Cependant, cette matrice a un effet important sur la probabilité de recombinaison radiative.

En général, le dopage TR des semi-conducteurs conventionnels (Si, *GaAs*, etc.) présente une photoémission faible à température ambiante liée aux problèmes de solubilité de la TR et à la drastique extinction thermique de la luminescence. Favennec et al. [21] ont montré que la stabilité thermique de l'émission augmente avec l'énergie de la bande interdite de la matrice semi-conductrice. Donc, le dopage TR du *GaN* représente une alternative intéressante aux alliages *AlGaInN* pour la fabrication des émetteurs visibles et infrarouges [22]

Dans les semi conducteurs III-V, l'incorporation de la TR dans le site du cation doit générer une asymétrie cristalline qui relaxe la règle de sélection et augmente la probabilité des transitions intra- $4f$. Toutefois ces transitions $4f-4f$ ne sont pas complètement permises, ce qui donne des temps de déclin de $\sim 1 \mu s$ à $1 ms$ pour les systèmes dopés TR. Dans le *GaN* wurtzite, les ions TR ont un niveau d'activité optique élevé due au caractère ionique des liaisons atomiques et à l'asymétrie caractéristique du réseau hexagonal. L'obtention de lumière visible à partir du *GaN:RE* a été démontrée via la photoluminescence, la cathodoluminescence et l'électroluminescence [23]. L'efficacité radiative de la transition intra-TR est une fonction complexe de la qualité cristalline du *GaN* et de la concentration des atomes de TR.

Entre les éléments des terres rares nous avons choisi le cérium qui l'objet de notre travail :

II.5.4. Le cérium :

Le cérium est un élément chimique appartenant à la famille des lanthanides, aussi appelés terres rares, a été découvert en 1803 par Jöns Jacob Berzelius et Wilhelm Hisinger (Suède) et

indépendamment par Martin Heinrich Klaproth (Allemagne). Le Cérium a une structure électronique variable, l'énergie de la couche 4f est pratiquement la même que celle de la sous-couche 6s permettant une occupation variable de ces deux sous-couches. Il existe dans un composé à l'état d'oxydation Ce^{3+} (céreux) rouge-Orange et l'état Ce^{+4} (cérique) incolore. Le Cérium est un métal réactif, tendre, malléable et ductile. Son aspect est gris-métallique brillant. Les différentes propriétés physico-chimiques du cérium sont données dans le tableau (II.3).

Tableau (II.3) : Tableau périodique des éléments, les terres rares sont en bleu.

| | |
|---------------------------|--|
| Symbole | Ce |
| Groupe | IV_B |
| Structure | CFC |
| Numéro atomique | 58 |
| Poids moléculaire | 140.1 |
| Configuration | [Xe] 4f²6s² |
| Valence | 3 et 4 |
| Masse Volumique | 6.76g/cm⁻³ à 20 °C |
| Point de fusion | 799 °C |
| Point d'ébullition | 3426 °C |



Figure (II.4) : le Cérium. [24]

II.6. Dopage de AlN.

Le nitrure d'aluminium peut être utilisé à l'état pur ou dopé avec des métaux de transition ou de terres rares. Pour améliorer l'application de l'AlN, le dopage est considéré comme une méthode efficace.

- ✚ Premièrement, le dopage peut améliorer les propriétés électroniques de l'AlN en augmentant le nombre de porteurs.
- ✚ Deuxièmement, en tant que semi-conducteur à bande interdite la plus large (6.2 eV), l'AlN peut être modifié de l'UV vers l'infrarouge par des dopants.
- ✚ Enfin, les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) peuvent être produits par l'introduction de dopants appropriés dans l'AlN. Il est donc important de synthétiser

l'*AlN* dopé avec des éléments de métaux de transition ou de terres rares (RE) pour leurs nouvelles propriétés électroniques, optiques et magnétiques, qui sont utilisés comme dispositifs optoélectroniques et spintroniques [25]

Il y a eu des recherches théoriques approfondies sur les applications potentielles des semi-conducteurs pour la réalisation de DMS. Des calculs des premiers principes, ont montré que les atomes V, Cr ou Mn dopés *AlN* favorisent une polarisation de spin et ayant un état ferromagnétisme. Fan et al, ont étudié les propriétés de l' *AlN* dopé au Ti par des calculs de principe et ont rapporté que le matériau avait un ordre ferromagnétique pour les applications DMS. Par Co-dopage du Ti et du O dans l' *AlN*, des calculs ont été effectués qui ont révélé une augmentation des moments magnétiques, ainsi que les propriétés de couplage magnétique et la structure électronique du *AlN* dopé au Gd [25]

II.6.1. *AlN* Dopé Ce :

Pour la stabilité magnétique, on a utilisé des calculs de polarisation de spin Ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM). Les valeurs calculées des énergies de formation des points de configuration FM sont stables par rapport à AFM car FM a 19.38 eV d'énergie en moins. Le couplage antiferromagnétique de N_{2p} avec le Ce_{4f} voisin provoque une baisse d'énergie entre deux atomes de Ce. Il existe donc un couplage ferromagnétique entre les atomes de Ce. Les atomes de Ce ont un couplage parallèle (antiparallèle) avec Al (N).

Étonnamment le Ce n'a pas de couplage antiparallèle avec tous les nitrures (N) mais à un couplage parallèle avec le prochain voisin N, Alors le Ce polarisé avec Al plus que N. l'Aluminium peut jouer un rôle majeur beaucoup plus que celui de N dans le magnétisme. Le niveau de Fermi dans la région d'état vide pour le FM et l'AFM ceci indique la possibilité qu'il n'y a aucun gain d'énergie pour le ferromagnétique, comme discuté précédemment par Sato et al. Qu'en fonction du niveau de Fermi (EF), le gain d'énergie est le plus grand si EF se trouve au milieu de la bande et disparaît si EF se trouve au bord de la bande, le Ce_{4f} déclenchent haut de N_{2p} dans la bande interdite et le pont Ce-N formé. [26]

II.6.2. *AlN* dopé au magnésium et au béryllium

Les métaux du groupe II tels que Mg et Be sont des accepteurs peu profonds lorsqu'ils remplacent le Ga dans le *GaN*. Le magnésium a été utilisé avec succès pour droguer le *GaN* dans le type p, ce qui a conduit à l'apparition de lasers bleus commerciaux dans les dispositifs

actuels. Nous avons déjà suggéré, sur la base de calculs basés sur les premiers principes, que le béryllium est un dopant de type p potentiellement bon dans le GaN . Cependant, le béryllium peut potentiellement former des interstitiels (Be_{int}) et se lier à l'accepteur de substitution (Be_{Ga}), transformant l'accepteur en un seul donneur, et nous avons suggéré précédemment que si l'on peut surmonter le problème interstitiel Be, le béryllium est potentiellement un meilleur accepteur en GaN que Mg. Actuellement, les intérêts se sont tournés vers AlN . Avec une bande interdite plus large de 6.2 eV, l' AlN est un matériau potentiel pour les applications optoélectroniques UV. Cependant, l' AlN est naturellement de type n et l' AlN de type p est actuellement indisponible. Comme d'autres semi-conducteurs à grand écart, l' AlN souffre également d'asymétrie de dopage, c'est-à-dire qu'il est facile d'être dopé dans un type conducteur (type n) que dans un autre (type p). Il existe également des études théoriques préliminaires sur le dopage dans l' AlN . Parce que la constante de maille de l' AlN est très similaire à celle du GaN, Mg et Be sont des candidats potentiels pour le dopage de type p dans l' AlN . Des résultats expérimentaux récents ont montré que Mg est un accepteur profond dans l' AlN (avec une énergie d'ionisation d'environ 0.4 – 0.6 eV. [27])

II.7. Les différents domaines d'application "AlN":

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

II.8. Conclusion

Nous avons donc vu dans ce deuxième chapitre les propriétés des Composés AlN tant sur le plan structural, et électronique et magnétique et on a choisi nitrure d'aluminium dans notre travail car il à des propriétés certes très intéressantes, aussi le dopage avec Cérium semble être une technique prometteuse afin d'améliorer les performances.

Nous avons choisi d'utiliser une méthode puissante basée sur la mécanique quantique et plus précisément, sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT) afin de déterminer les

propriétés électroniques de semi-conducteur ciblés dans notre mémoire (*AlN*) avec plus de détails. La description de la méthode sera présentée dans le chapitre III.

Références

- [1] Majid, Abdul, et al. "Role of nitrogen vacancies in cerium doped aluminum nitride." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 412 (2016): 49-54
- [2] Fodil, Meriem, et al. "Structural and elastic properties of TiN and AlN compounds: first-principles study." *Materials Science-Poland* 32.2 (2014): 220-227.
- [3] Siegel, A., K. Parlinski, and U. D. Wdowik. "Ab initio calculation of structural phase transitions in AlN crystal." *Physical Review B* 74.10 (2006): 104116.
- [4] Wang, Qiushi, et al. "Formation, photoluminescence and ferromagnetic characterization of Ce doped AlN hierarchical nanostructures." *Journal of Alloys and Compounds* 775 (2019): 498-502.
- [5] H. Lepagnol, C.D.S. S.A ; Dr.ING.Dieter BRUNNER, AnCeram GmbH Aout 2003.
- [6] H.Morkoc, Handbook of nitride semiconductors and devices vol 1, Materials properties, physics and growth, ISBN:978-3-527-40837-5, (2008).
- [7] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7e édition. Dunod, Paris, 1998.
- [8] CLAUDEL, A., LUCA, S., PIQUE, D., et al. Croissance épitaxiale de nitrure d'aluminium AlN par CVD haute température (HTCVD) en chimie chlorée.
- [9] <https://www.jobilize.com/physics4/test/zinc-blende-crystal-structure-by-openstax>
- [10] H.Morkoc, Handbook of nitride semiconductors and devices vol 1, Materials properties, physics and growth, ISBN:978-3-527-40837-5, (2008).
- [11] I.Vurgaftman, J. R. Meyer and L. R. Ram-Mohan, "Band Parameters for III-V Compound Semiconductors and Their Alloys," *Journal of Applied Physics*, Vol. 89, No. 11, 2001.
- [12] Laval, S. "Physique des semiconducteurs III-V." Collection de la Société Française d'Optique. Vol. 1. EDP Sciences, 1990.
- [13] http://www.cds-electronique.com/TDS/nitrure_aluminium.pdf

- [14] Panorama 2014 du marché des Terres Rares Rapport public BRGM/RP-65330-FR Novembre 2015.
- [15] Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005, Edited by N G Connelly and T Damhus (with R M Hartshorn and A T Hutton), ed. (2005).
- [16] Bleiwas, D.I., and Gambogi, Joseph, 2013, Preliminary estimates of the quantities of rare earth elements contained in selected products and in imports of semi manufactured products to the United States, 2010: U.S. Geological Survey Open-File Report 2013-1072, 14 p.
- [17] J. FLAHAUT, Les éléments des terres rares. Masson et Cie (1969).
- [18] <https://ressourcetechnologies.wordpress.com/ile-telephone/>
- [19] https://www.mediachimie.org/sites/default/files/CP_335_10.pdf
- [20] G. Blasé and B. C. Grabmaier, "Luminescence materials". Springer-Verlag (Berlin, 1994)
- [21] P. N. Favennec, H. L'Haridon, M. Salvi, D. Moutonnet, and Y. LeGuillou, Electron. Lett. 25, 718 (1989).
- [22] A. J. Steckl, J. C. Heikenfeld, D.-S. Lee, M. J. Garter, C. C. Baker, Y. Wang, and R. Jones, IEEE J. Selected Topics in Quantum Electron. 8, 749 (2002)
- [23] Étude à l'échelle atomique de matériaux dopés pour des applications optiques, par Sonde Atomique Tomographique
- [24] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-cerium-15174/>
- [25] Majid, Abdul, et al. "Role of nitrogen vacancies in cerium doped aluminum nitride." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 412 (2016): 49-54.
- [26] DAR, Amna et MAJID, Abdul. DFT study of cerium doped aluminum nitride. The European Physical Journal Applied Physics, 2015, vol. 71, no 1, p. 10101.
- [27] LIMPIJUMNONG, Sukit. First-principles study of defects in GaN, AlN and their alloys. SURANAREE UNIV OF TECHNOLOGY NAKHON RATCHASIMA (THAILAND), 2010.

Chapitre III : *Théorie de la
Fonctionnelle de Densité*

« *DFT* »

III.1.Introduction :

La théorie de la physique des semi-conducteurs repose en partie sur la mécanique quantique et en partie sur la thermodynamique. La prise en compte de la nature quantique des électrons est essentielle pour décrire leurs niveaux d'énergie et leur dynamique. La simulation numérique, dite ab initio sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger reposant sur la DFT, a été appliquée avec succès au début des années 80 à des Petits systèmes (une dizaine d'atomes) pour prédire le comportement d'une jonction à base de semi conducteurs (diode à base de semi-conducteurs III-V) [1].

Dans ce chapitre, nous allons rappeler les bases de résolution de l'équation de Schrödinger indépendante de temps, ensuite nous allons introduire la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) avec ses approximations principales et les approximations LDA et GGA qui déterminent l'énergie échange-corrélation, enfin nous allons présenter Le code de calcul VASP.

III.2.Equation de Schrödinger d'un cristal :

On peut considérer tout corps cristallin comme un système unique composé de particules légères (N électrons de charges négatives) et lourdes (M noyaux de charges positives) [2], en mécanique quantique, l'état du système est décrit par une fonction d'onde satisfaisant l'équation de Schrödinger qui est définit par la relation suivante:

$$H\Psi = E\Psi \dots\dots\dots(III.1)$$

Avec :

E : L'énergie totale du système.

H : l'opérateur hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie.

ψ : Une fonction d'onde du système dépende des cordonnées des noyaux et des électrons.

L'Opérateur hamiltonien H d'un système à N électrons et M noyaux représente la somme des différentes contributions énergétiques à l'énergie totale: énergies cinétiques (électrons et noyaux) et énergies potentielles (électrons-noyaux, noyaux-noyaux, électrons-électrons).

L'opérateur Hamiltonien correspondant à cette énergie totale est présenté par l'expression

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \dots\dots\dots(III.2)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger conduit à la solution d'un problème avec N corps. Il est impossible de résoudre exactement ce problème. Pour déterminer des états propres approximatifs acceptables, il est besoin de faire des approximations. La méthode de la première approximation que l'on peut introduire est l'approximation Born-Oppenheimer.

III.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation est aussi appelée approximation adiabatique, proposent que le mouvement entre l'électron et les noyaux puisse être séparé. A cause la masse d'un noyau est beaucoup plus élevé que la masse de l'électron, cela signifie que le mouvement de l'électron est plus rapide que le noyau, par conséquent l'opérateur hamiltonien sera simplifié et devient sous la forme d'une équation (III.3) ce qui permet de négliger le terme d'énergie cinétique de noyaux et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$$H_{total} = V_{n-e} + V_{e-e} + T_e \dots\dots\dots(III.3)$$

III.2.2. L'approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree [3], pour résoudre l'équation (III.3) est basée sur l'hypothèse d'électron libre tel que les interactions entre l'état de spin et l'électron ne sont pas prises en compte, ce qui permet d'écrire la fonction d'onde de N électrons sous forme d'un produit de fonctions d'ondes d'un seul électron comme présente l'équation (III.4) et l'équation du système devient sous forme l'équation (III.5):

$$\psi_{approche} = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \dots\dots\dots \psi_N(\vec{r}_N) \dots\dots\dots(III.4)$$

$$H_F\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \dots\dots\dots(III.5)$$

Dans les années 1930, Fock a appliqué le déterminant de Slater (III.6) sur la méthode de Hartree et a proposé la méthode de Hartree Fock [4], puisque L'approximation de Hartree surestime nécessairement la répulsion coulombienne puisqu'elle néglige les corrélations. De plus, les électrons étant considérés sans spin, donc les solutions ne sont pas antisymétriques et ne vérifient pas le principe de Pauli [5].

$$\psi_e = \psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_n(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_n) & \dots & \psi_n(r_n) \end{bmatrix} \dots\dots\dots(III.6)$$

N ! : La constante de normalisation.

ψ_i : Spin orbitales mono-électroniques.

III.3.La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

(DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (noté DFT) Est une méthode plus moderne et probablement plus puissante, elle a été formellement établie en 1964, proposée par les deux théorèmes Hohenberg et Kohn [6]. Cette théorie est basée sur l'existence d'une fonctionnelle universelle permettant de calculer l'énergie d'un système quantique à n particules à partir de la densité électronique $\rho(r)$.

III.3.1.Les théorèmes de Hohenberg-Kohn :

La densité de charge utilisée comme fonction principale dans le formalisme du DFT permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation électronique de Schrödinger est basée sur les théorèmes de Hohenberg et Khon [7] .Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux pour formuler les équations de DFT:

✚ **Théorème 1 :** Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un système d'électron à l'état fondamental en présence d'un potentiel extérieur V_{ext} , égal à une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique $\rho(r)$ elle définit par l'expression (III.7)

$$E = E [\rho(r)] \dots\dots\dots(III.7)$$

✚ **Théorème 2 :** Hohenberg et Kohn ont procédé à établir que la plus faible valeur (minimale) de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \dots\dots\dots(III.8)$$

Avec :

ρ_0 : La densité électronique exacte de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \dots\dots\dots(III.9)$$

Ou

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \dots\dots\dots(III.10)$$

$\int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r$: représente l'interaction noyaux –électrons.

$F[\rho(r)]$: La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn indépendante de la potentiel externe $V_{ext}(r)$.

III.3.2. Les théorèmes de Kohn et Sham :

En 1965, Kohn et Sham [8] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho]$ se présente sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \dots\dots\dots(III.11)$$

Avec :

T_0 : L'énergie cinétique des électrons non interactifs.

V_H : Le terme de Hartree d'interaction Coulombienne.

V_{xc} : Le potentiel d'échange et de corrélation de ce système.

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

Le terme de Hartree et celui d'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le

traitement de l'interaction électronique [9]. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non-interactifs ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext} \right] |\Phi_i\rangle = \epsilon_i |\Phi_i\rangle, i= \dots (III.12)$$

Le potentiel effectif comprend le potentiel externe V_{ext} , la contribution classique à l'énergie potentiel des particules sans interactions, et le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} .

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \dots (III.13)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation qui est donné par :

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \dots (III.14)$$

Et la densité électronique peut alors s'identifier de façon exacte à la somme sur les états occupés [10]

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \dots (III.15)$$

L'ensemble des équations (III.13), (III.14), (III.15) est nommé les équations de Kohn et Sham, la résolution des ces équations nécessite la connaissance de E_{xc} .

III.3.3. Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation :

Les différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{XC} ont été développées [11], parmi lesquelles on cite les suivantes :

III .3.3.1.L'Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation la plus utilisée en physique est l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA), indique que la fonction de corrélation d'échange peut être donnée, en supposant que pour chaque élément de densité $\rho(\vec{r})d\vec{r}$, l'énergie d'échange-corrélation est celle d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho = \rho(\vec{r})$. Par conséquent, la fonction de corrélation d'échange a la forme [12]

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \dots\dots\dots(III.16)$$

Cette énergie peut être divisée en deux composantes :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x^{LDA}(\rho) + E_c^{LDA}(\rho) \dots\dots\dots(III.17)$$

Avec:

$$E_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} : \text{L'énergie d'échange.}$$

$E_c^{LDA}(\rho)$: L'énergie de corrélation.

La fonctionnelle $E_{xc}(\rho)$ représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme, peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [13], Ceperly et Alder [14], Perdew et Zunger [15], Kohn et Sham [8], Hedin et Lundqvist [16] et Perdew et Wang [17].

III.3.4.2. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Cette approximation vient pour améliorer l'énergie d'échange et de corrélation f_{xc} de l'approximation de densité locale LDA, dans ce cas l'énergie dépend non seulement de la densité locale $\rho(\mathbf{r})$ mais aussi du gradient de cette densité $|\nabla\rho(\mathbf{r})|$ afin de tenir compte de la non homogénéité de la densité du gaz d'électron. [18]

Donc l'énergie f_{xc} s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) f_{xc}[\rho(\mathbf{r})|\nabla\rho(\mathbf{r})|] d\rho(\mathbf{r}) \dots\dots\dots(III.18)$$

$f_{xc}[\rho(\mathbf{r})|\nabla\rho(\mathbf{r})|]$ Étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

L'utilisation d'un type fonctionnel GGA permet d'augmenter significativement la précision des calculs par rapport à la description fournie par le LDA, en particulier pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes d'équilibre et les modules d'incompressibilité.

Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang (1991), elle est notée PW91.

III.3.4.2.1. L'approximation du Perdew-Burke-Ernzerh (GGA-PBE) :

L'approximation PBE [19] est la nouvelle version de l'approximation GGA dont l'énergie d'échange peut être déterminée comme une intégrale de la densité d'échange :

$$E_x^{PBE}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_X^{PBE}(\rho(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})) \dots\dots\dots(III.19)$$

$$\varepsilon_X^{PBE}(\rho(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})) = \varepsilon_X^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) \times F_X^{PBE}(s(\mathbf{r})) \dots\dots\dots(III.20)$$

$$F_X^{PBE}(s) = -\frac{8}{9} \int_0^\infty y dy J^{PBE}(s, y) \dots\dots\dots(III.21)$$

Avec : $J^{PBE}(s, y)$ est la partie d'échange de la fonctionnelle PBE.

III.4. Codes de calculs utilisés :**III.4.1. Le code VASP**

Le VASP (Vienna *ab-initio* Simulation Package), est un code de calcul permettant d'effectuer le calcul des structures se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant une base d'ondes planes avec une approche périodique [20]

Dans cette approche, le système est défini par une supercellule répliquée à l'infini dans les trois directions de l'espace. Cette approche est parfaitement adaptée pour les solides et les surfaces car elle permet de simuler des systèmes infinis et résout, par la même occasion, le problème des effets de bords.

Le calcul est effectué de manière itérative et auto-cohérente, c'est-à-dire que les données de sortie du pas $n-1$ servent de données d'entrée au pas n (Figure III.1). Le point de départ est donné par un ensemble de fonctions d'onde d'entrée de densité ρ_0 . La construction et la résolution de l'hamiltonien de Kohn-Sham permet de construire un nouveau jeu de fonctions d'ondes dont les occupations donnent une nouvelle densité ρ_1 . Ces deux densités sont ensuite mélangées et la résultante ρ_2 est soumise aux tests de convergence.

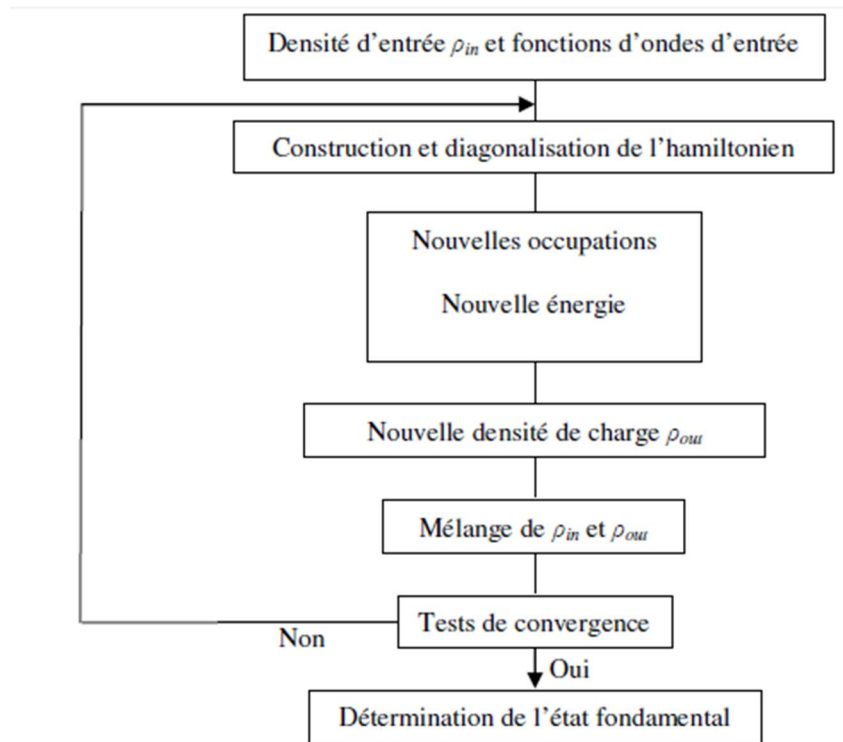


Figure (III.1): Principe du cycle auto-cohérent de VASP. [21]

III.4.1.1 Théorème de Bloch et ondes planes

Dans un cristal parfait et a 0 K, les atomes sont positionnes de manière régulière et périodique. Par conséquent, les potentiels externes engendrent par les électrons sont périodiques de période correspondant à la longueur *l* de la maille unitaire. Le potentiel d'un électron dans la position définie par le vecteur **r** peut alors être exprime de la façon suivante :

$$V(r + l) = V(r) \dots\dots\dots(III.22)$$

Cette expression est la condition requise pour l'utilisation du théorème de Bloch. Ce dernier permet d'exprimer la fonction d'onde Ψ_Kd'une particule unique dans un cristal parfait en termes de fonctions d'ondes des vecteurs de l'espace réciproque du réseau de Bravais:

$$\Psi_K(r + R_L) = e^{iKRL} \Psi_K(r) \dots\dots\dots (III.23)$$

Ici, k est un vecteur de l'espace réciproque et R_Lle vecteur de maille direct. A droite de l'égalité, le premier terme correspond à la partie périodique de la fonction d'onde. Le

deuxième terme peut être exprimé par le développement en un nombre fini d'ondes planes dont les vecteurs d'ondes sont les vecteurs de maille réciproques du cristal. Par suite, le théorème de Bloch permet de décrire les conditions aux limites pour les fonctions d'ondes d'une particule unique formulées dans l'équation suivante :

$$\Psi_{\mathbf{K}} = e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}}(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} w(\mathbf{K}, \mathbf{r}) \quad \dots\dots\dots(\text{III.24})$$

Ici \mathbf{G} représente les vecteurs du réseau réciproque. Le traitement d'un nombre infini d'électrons revient alors à exprimer la fonction d'onde en termes d'un nombre infini de vecteurs réciproques \mathbf{k} dans la première zone de Brillouin. Cette dernière est échantillonnée pour des ensembles spécifiques de points \mathbf{k} . Les fonctions d'ondes électroniques de ces points \mathbf{k} s'expriment en termes d'une base d'ondes planes discrètes appartenant à une série infinie de Fourier. Chacun des coefficients $C_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$ représente une énergie cinétique $\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) |\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2$. Les ondes planes possédant une énergie cinétique faible jouent un rôle plus important que les celles ayant des énergies cinétiques grandes. L'introduction d'un rayon de coupure (*cut-off*) permet alors de réduire la base à une dimension finie. Ce *cut-off* d'énergie cinétique induit une erreur dans l'estimation de l'énergie totale du système. Cette dernière peut être réduite en augmentant le rayon de coupure. En pratique, le *cut-off* utilisé est fonction des systèmes étudiés.

III.4.1.2. Intégration de la zone de Brillouin et points \mathbf{k}

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini d'équations en un système fini mais pour un nombre infini de points \mathbf{k} . Pour calculer l'énergie du système, il faut intégrer la zone de Brillouin (ZB). Pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui allonge considérablement les temps de calcul. Pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [22] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points \mathbf{k} de dimension choisie. En pratique, le choix du maillage en points \mathbf{k} est un point crucial de chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au réseau direct. Donc, plus ce dernier est grand moins le réseau réciproque l'est, le nombre de points \mathbf{k} nécessaire pour un bon échantillonnage est donc plus faible. Par

contre, dans le cas où le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le nombre de points k devra donc être plus important pour intégrer la ZB correctement. De plus, le nombre de points k dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions. Par exemple, si dans une direction la maille est deux fois plus grande que dans une autre il faudra deux fois moins de points k . Tout ceci pour garder une répartition spatiale des points k la plus uniforme possible.

III.4.1.3. Densité d'états

La densité d'états (DOS) comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Cette densité a été obtenue en intégrant la ZB avec la méthode des tétraèdres [23]. La densité d'états totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s , p , d ou f . On obtient ainsi les densités d'états partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'états totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'états partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative. Pour tous les calculs de DOS effectués avec VASP, le rayon choisi pour un atome sera le rayon de Wigner-Seitz tel qu'il est défini dans le pseudo-potentiel.

III.4.1.4. Approximation des pseudo-potentiels

Le problème qui se pose est que les calculs deviennent de plus en plus coûteux au fur et à mesure que la taille des atomes et des systèmes augmente, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons, et d'autre part, du caractère localisé de certaines orbitales, comme par exemple les orbitales d . Le fait que les orbitales de Kohn-Sham doivent être orthogonales entre elles, induisent une augmentation de l'énergie cinétique maximale, c'est-à-dire du nombre d'ondes planes Equation (III.25), avec le nombre d'électrons. Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds vont nécessiter des moyens de calcul extrêmement puissants.

$$N_{pw} \approx N_k \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \dots \dots \dots (III.25)$$

Or, dans la majorité des cas, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Les électrons du cœur ne sont quasiment affectés par les changements d'environnement et demeurent inchangés par rapport à la situation de l'atome isolé. Cette considération permet de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé [24]. Ainsi, tous les systèmes peuvent-ils être traités sur un pied d'égalité, quel que soit le nombre d'électrons des espèces en présence [25].

La méthode des pseudopotentiels consiste ainsi à ne traiter que les électrons de valence, qui se déplacent alors dans un potentiel externe effectif produit par ces cœurs ioniques inertes appelés pseudopotentiel. Ce dernier tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potentiel sur les électrons de valence sans inclure explicitement dans le calcul les électrons de cœur. Ce pseudopotentiel doit être transférable, c'est-à-dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudopotentiel dans des environnements chimiques différents.

Les fonctions d'onde, relativement oscillantes dans la région de cœur (Figure III.2), résultant de la contrainte d'orthogonalité avec les états de cœur (principe d'exclusion de Pauli), sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde ϕ_{ps} qui sont dépourvues de nœuds dans la région du cœur. Autour de l'atome, à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c , l'égalité $\phi_{ps}(r) = \phi_v(r)$ est imposée. Ces pseudo-fonctions d'onde sont plus lisses ou « douces » par rapport aux vraies fonctions d'ondes et elles peuvent de ce fait être représentées correctement en utilisant un nombre de vecteurs \vec{k} très inférieur à celui qui serait nécessaire dans le traitement des vraies fonctions d'ondes.

Cette qualité correspond à la conservation de la norme : les pseudo-fonctions d'onde de valence ont une norme unité. Les pseudopotentiels associés ont été appelés pseudopotentiels à norme conservée (norm-conserving pseudopotentials).

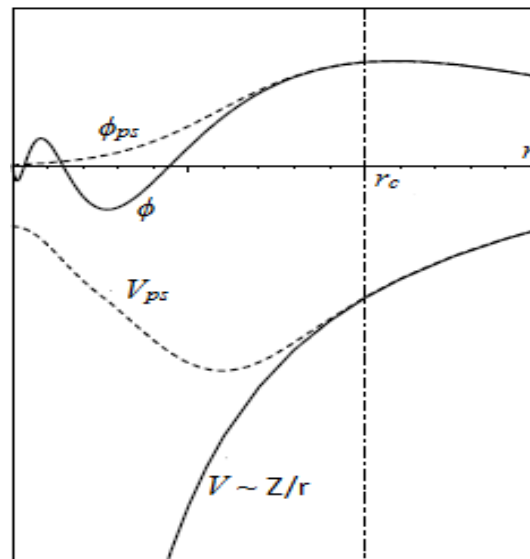


Figure (III.2) : Représentation schématique du pseudo-potential V_{ps} et de la pseudo-fonction d'onde ϕ_{ps} comparée au véritable potential V et fonction d'onde ϕ . Les valeurs sont données en fonction du rayon r à partir du noyau [26].

III.4.2. Supercellule :

Dans l'étude de systèmes différents du cristal parfait, où la symétrie de translation dans les trois directions de l'espace peut être brisée, par exemple un cristal avec un défaut atomique, une surface ou une interface...etc. La périodicité doit être restaurée pour pouvoir utiliser le formalisme. C'est la technique de la supercellule. L'idée est de créer un système fictif périodique qui aura la même structure électronique que le système réel. Cette technique a pour conséquence de rajouter des interactions qui n'existent pas dans le système réel (Figure. III.3). De plus la technique de la supercellule a un impact direct sur la grille de points k de l'espace réciproque à utiliser. En effet plus la supercellule est grande et plus la zone de Brillouin qui lui est associée est petite. Ainsi la grille de points k peut être plus réduite. A noter que le temps de calcul dépend linéairement du nombre de points k . La nature du système intervient aussi dans le maillage.

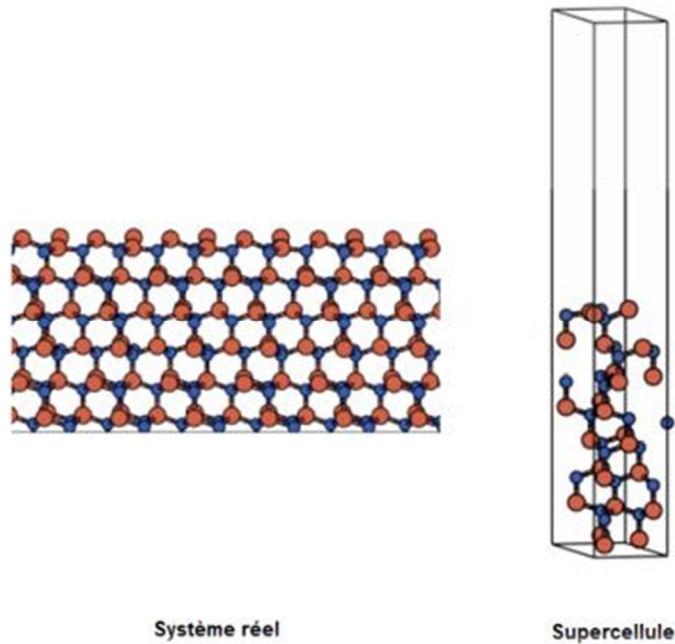


Figure (III.3) : Système réel, la supercellule qui le décrit.

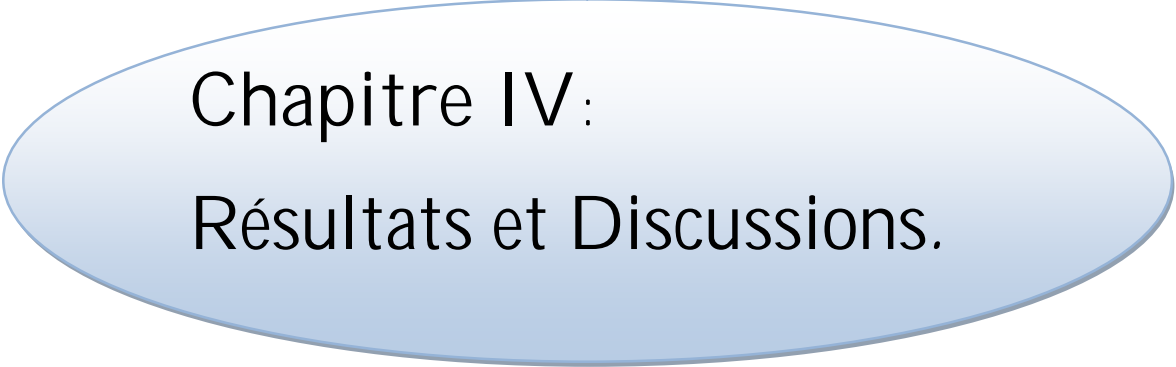
III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté la méthodologie qui servira tout au long de ce travail. En fait, c'est une méthode de calcul basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et les différentes approximations utilisées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Certaines de ces approximations sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'onde. Nous examinerons dans le prochain chapitre les propriétés physiques de composé AlN de types phases Hexagonale et Zinc-blende en effectuant des tests de convergence vis-à-vis des différents paramètres entrant en jeu, i.e. la dimension de la base et le nombre de points k dans la première zone de Brillouin, ainsi de l'énergie de coupure.

Référence

- [1] Chris G. Van de Walle and Richard M. Martin. Theoretical calculations of heterojunction discontinuities in the *si/ge* system. *Phys. Rev. B*, 34(8) :5621–5634, Oct 1986. Doi:10.1103/Phys RevB.34.5621
- [2] TOUAM, Selma. Etude de 1^{er} principe des propriétés fondamentales des alliages quaternaires. 2015. Thèse de doctorat. BADJI MOKHTAR UNIVERSITY.
- [3] BORN, Max et OPPENHEIMER, Robert. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, 1927, vol. 389, no 20, p. 457-484.
- [4] DEWAR, Michael James Stuart *Molecular orbital theory of organic chemistry*. 1969.
- [5] TAYEB, LANTRI. Structures Electroniques, Optiques et Magnétiques des Composés de Type Pérovskite $AMnO_3$ (A= Ca, Sr et Ba): Etude de premier principe. 2014. Thèse de doctorat .
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev* 136, No.3B, B 864 (1964).
- [7] PERDEW, John P., BURKE, Kieron, ET ERNZERHOF, Matthias. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 1996, vol. 77, no 18, p. 3865.
- [8] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [9] KOHN, Walter et SHAM, Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 1965, vol. 140, no 4A, p. A1133
- [10] C. Hajlaoui, ‘‘Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofil semiconducteurs III-V’’. Thèse de doctorat. INSA de Rennes, (2014)
- [11] C. Frayret, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2004)
- [12] PERDEW, John P., CHEVARY, John A., VOSKO, Sy H., et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 1992, vol. 46, no 11, p. 6671
- [13] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, 1001 (1934)

- [14] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980)
- [15] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [16] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971)
- [17] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992)
- [18] R.G. Parr and W. Yang. Density-Functional Theory of atoms and molecules. Oxford University Press, (1989)]
- [19] Jinhua Li, Ningyi Yuan, TaibinXie, Didi Dan, Adv. Opt. Manuf. Technol. 61490 B (2006)
- [20] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, and J.D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys., 64(4) :1045, 1992.
- [21] Perron, Hadrien. *Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec des surfaces de TiO2 et de NiFe2O4*. Diss. Université Paris Sud-Paris XI, 2007.
- [22] F. Bloch, Z. Physik 52 (1928) 555-600.
- [23] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Anderson, Phys. Rev. B 49 (1994) 16223-16233
- [24] U. Von Barth, C.D. Gelatt, Phys. Rev. B **21** (1980) 2222
- [25] J. C. Phillips et L. Kleinman , Phys. Rev **116** (1959) 287
- [26] M. C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J. D. Joannopoulos, Review of Modern Physics, **64** (1992) 1045



Chapitre IV:
Résultats et Discussions.

IV.1. Introduction :

Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux matériaux ainsi de concevoir de nouveaux effets.

Dns ce chapitre, nous présentons les différents résultats issus de nos calculs. La première partie du chapitre consiste à étudier les propriétés structurales, électronique de **AlN**pur. La seconde consiste à étudier les propriétés structurale, électronique et magnétique du **AlN**dopé par Ce.

IV.2. Etude du semi-conducteur **AlN**pur :

IV.2.1. Paramètres de calcul :

Pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé *AlN*, nous avons utilisé une approche de calcul de premier principe .La plupart de nos calculs sont basés sur le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

Les calculs dans notre travail sont basés sur l'utilisation du code Vienna Ab initio Simulation Package VASP qui est basé sur la méthode du pseudo-potentiel et Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew et Wang (PW91). Ces calculs ont été effectués sur la base d'une onde plane avec une énergie de coupure de 500 eV (phase ZB et WZ).

Les pseudo-potentiels utilisés dans cette section correspondent aux configurations de valence électronique et aux rayons du cœur indiqués dans le tableau VI.1 ci-dessous :

Tableau (IV.1): Configuration de valence et rayon de cœur de chaque atome.

| Matériau | Al | N |
|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Configurations de valence | $3s^2 3p^1$ | $2s^2 2p^3$ |
| Rayon de cœur (Å) | 1.402 | 0.741 |

Deux phases de l'*AlN* ont été étudiées :

- ✚ La structure cubique de zinc blende (B3) de groupe d'espace $F\bar{4}3m$ N° 216, est représentée par deux cubiques à faces centrés décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube. La maille conventionnelle est cubique. Les coordonnées des atomes de Al sont les suivantes (0, 0, 0), les coordonnées des atomes N sont (1/4,1/4, 1/4) Figure (IV.1).
- ✚ La structure hexagonale de würtzite de groupe d'espace $P6_3mc$ N° 186, dans laquelle les atomes d'aluminium sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact en (0, 0, u) et (2/3, 1/3, 1/2+ u) avec u le paramètre interne qui est l'emplacement de l'anion par rapport au cation le long de l'axe c . Et les atomes de d'azote occupent la moitié des sites tétraédriques en (1/3, 2/3, 0) et (1/3, 2/3, 1/2) Figure(IV.2)

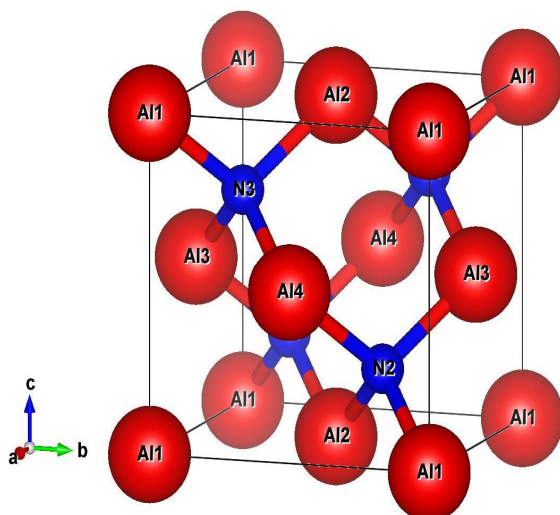


Figure (IV.1):Maille élémentaire de AlN dans la structure Zinc Blende.

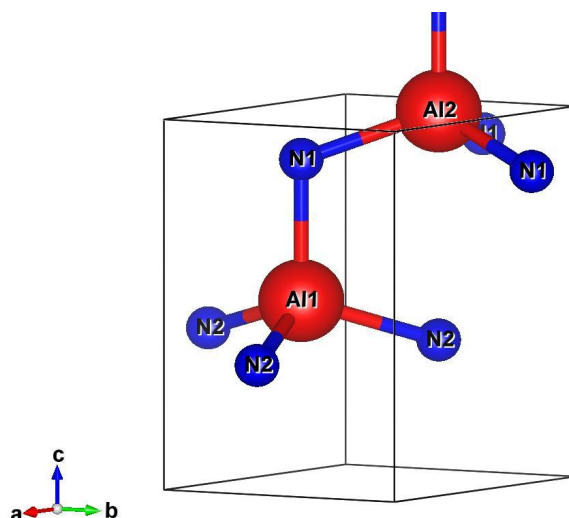


Figure (IV.2): Maille élémentaire d'AlN dans la structure würtzite.

Avant de commencer les calculs sur les propriétés structurales du *AlN*, nous avons effectué la qualité d'échantillonnage de la région de la zone de Brillouin suivant la méthode de Monkhorst et Pack sur le nombre de points k qui varie en fonction de l'énergie totale de la structure cristalline selon la phases Zinc Blende contenant 8 atomes et 4 atomes en propre pour la phase würtzite (Hexagonale).

Pour déterminer l'énergie totale du système en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} , nous avons tracé les courbes de l'énergie totale en fonction d'énergie de coupure (eV), cette dernière est augmentée jusqu'à satisfaire une convergence des calculs déterminés par une énergie minimale relativement constante.

IV.2.1.1. Optimisation de l'énergie de coupure E_{cut} :

L'influence de l'énergie de coupure sur le temps de convergence des calculs joue un rôle très important sur la taille de la base dans laquelle sont d'écrites les fonctions d'ondes.

Nous avons varié l'énergie de coupure (E_{cut}) allant de 350 à 650 eV avec un pas de 50 eV en fixant le nombre de points K à $(1 \times 1 \times 1)$ avec comme paramètre de maille hexagonale équivalente $a=3.112$ et $c=4.982$. Pour chacune de ces valeurs, nous avons calculé l'énergie totale de *AlN*. La figure (IV.3) montre l'optimisation de l'énergie totale en fonctions de l'énergie de coupure, il est à remarquer qu'à partir de l'énergie $E_{cut}=500$ eV l'énergie totale commence à converger pour la pseudo-potential utilisés, pour plus de précision et vu que le système. Cela signifie que le calcul a convergé et que la valeur de l'énergie de coupure de 500 eV représente la valeur optimisée.

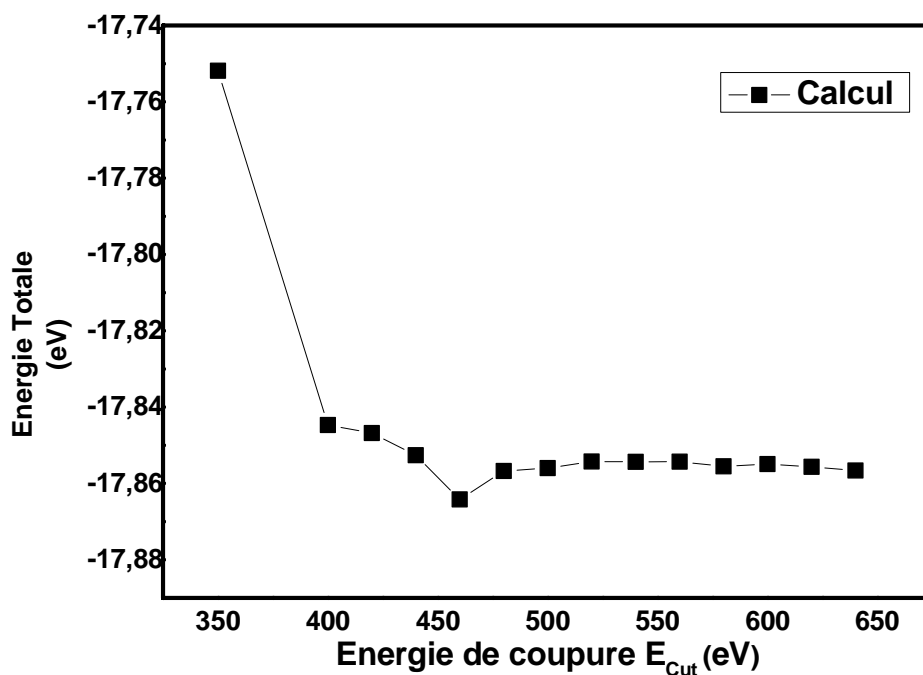


Figure (IV.3): Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}).

IV.2.1.2.Optimisation de la grille de Points K (K-points) :

Pour choisir le nombre de points k, il faudra trouver un compromis entre le temps de calculs et un nombre de points k qui donne une valeur convergée de l'énergie totale. Nous avons utilisé dans notre travail les grilles de Monkhorst-Pack [1].

Après avoir fixé la valeur $E_{cut}=500$ eV, Nous procédons à l'échantillonnage de la zone de Brillouin. Pour déterminer le nombre des points spéciaux, nous avons tracé la courbe des variations de l'énergie totale en fonction des points k dans la zone de Brillouin (système Wurtzite et Zinc blende) Figure IV.4 (a, b).

On remarque que pour des faibles valeurs des points k, l'énergie du système varie fortement. En revanche, à partir de $10 \times 10 \times 10$ pour la phase Zinc Blende et $10 \times 10 \times 8$ pour la phase Wurtzite. Ceci veut dire que le calcul a convergé, et que la valeur $10 \times 10 \times 10$ et $10 \times 10 \times 8$ des points k représente la valeur optimisée avec un pas $2 \times 2 \times 2$.

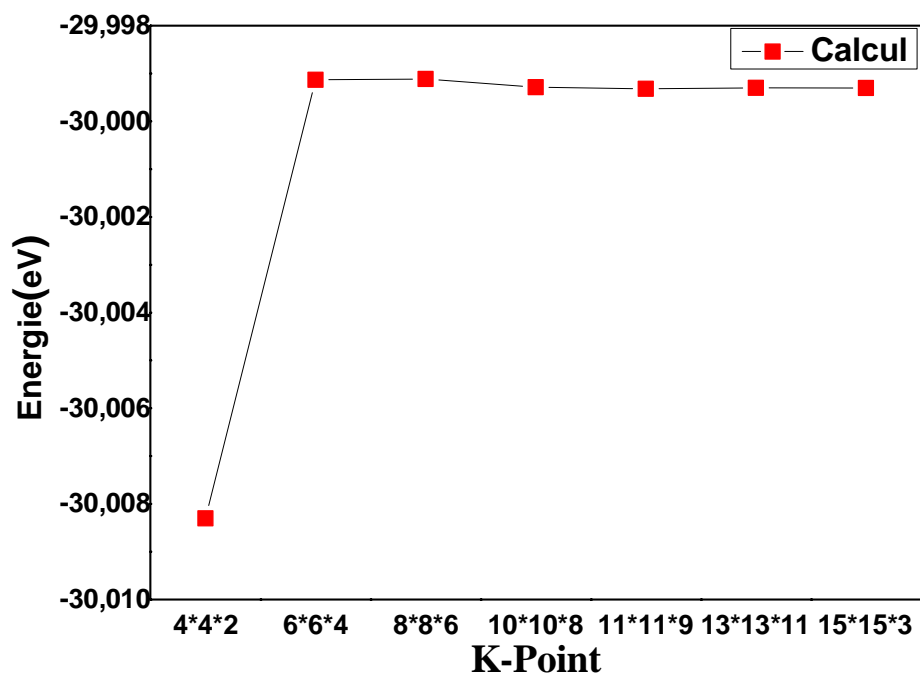


Figure (IV.4.a): Variation de l'énergie totale en fonction du K-Points (würtzite).

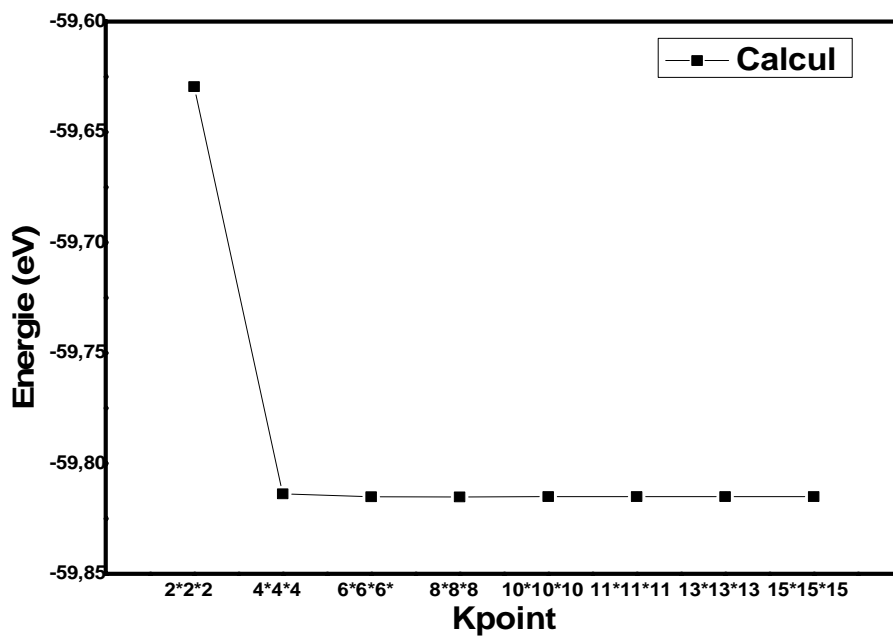


Figure (IV.4.b): Optimisation l'énergie totale en fonction des points (Zinc Blende).

IV.3. Propriétés structurales et électroniques du **AlN**.

IV.3.1. Stabilité structurale

Les paramètres d'équilibre ont été calculés par la minimisation des énergies totales E_{tot} obtenues pour différents volumes V et qui sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [2] donnée par la formule suivant :

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

Avec :

E_0 : l'énergie totale .

B_0 : le module de compression .

V_0 : le volume à l'équilibre B'_0 : la dérivée du module de compression par rapport à la pression d'équilibre

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

$$B = V \frac{d^2 E}{dV^2} \dots (IV.2)$$

a) La structure Zinc Blende :

L'optimisation structurale dans la phase de zinc-blende (ZB), est simple car seul le paramètre réseau a est disponible. Elle s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction du volume.

La figure (IV.5) présente la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume par l'approximation GGA_PW91.

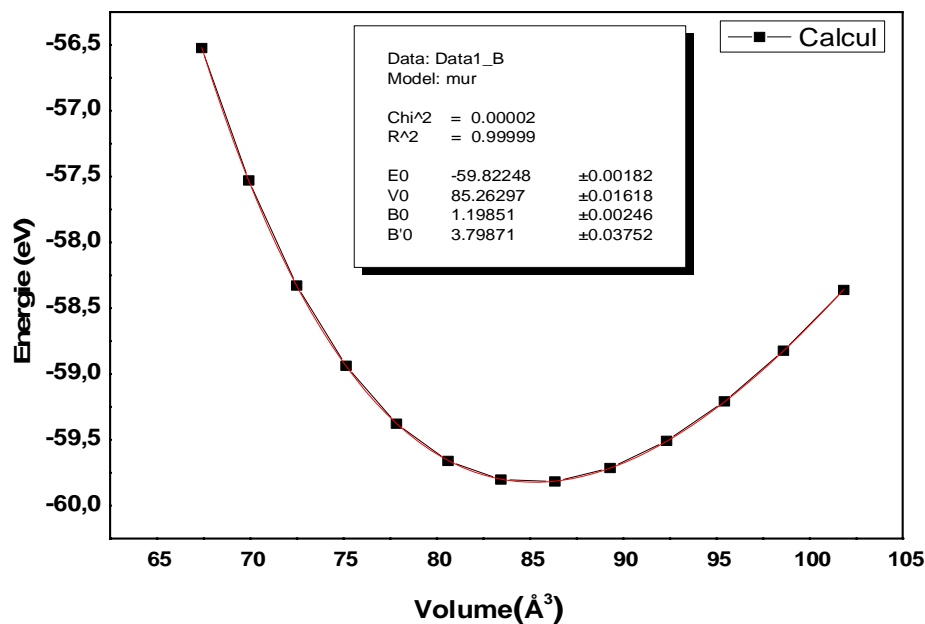


Figure (IV.5): La variation de l'énergie totale en fonction du volume par l'approximation GGA_PW91.

b) La structure würtzite

Pour la phase de Wurtzite (Hexagonale), l'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables $a, c/a$ et le volume. La courbe de variation de l'énergie totale en fonction de volume (a) et en fonction de c/a (b) pour la phase B4 calculé et représentée sur la figure (IV.6).

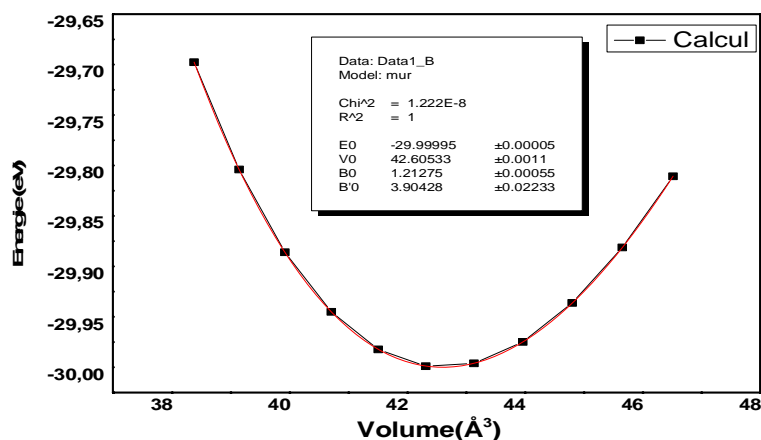
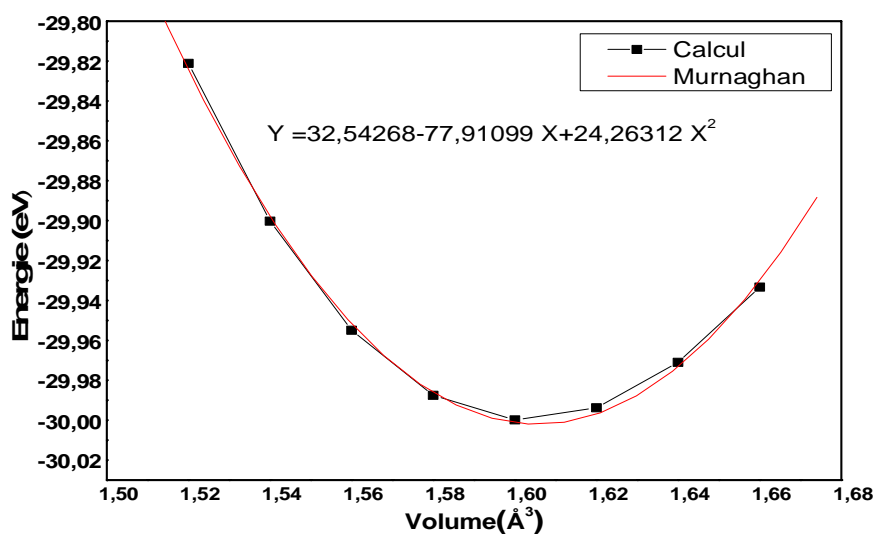


Figure (IV.6): la variation de l'énergie totale en fonction de volume (a).



Figure(IV.6):la variation de l'énergie totale en fonction de c/a (b).

Dans la Figure (IV.7) nous présentons les résultats d'énergie totale en fonction de la variation du volume cristallin pour les phases de Zinc-blende et würtzite, à partir de cette figure on a bien remarqués clairement que la structure la plus stable est la structure würtzite vu que l'énergie correspondante est la plus basse.

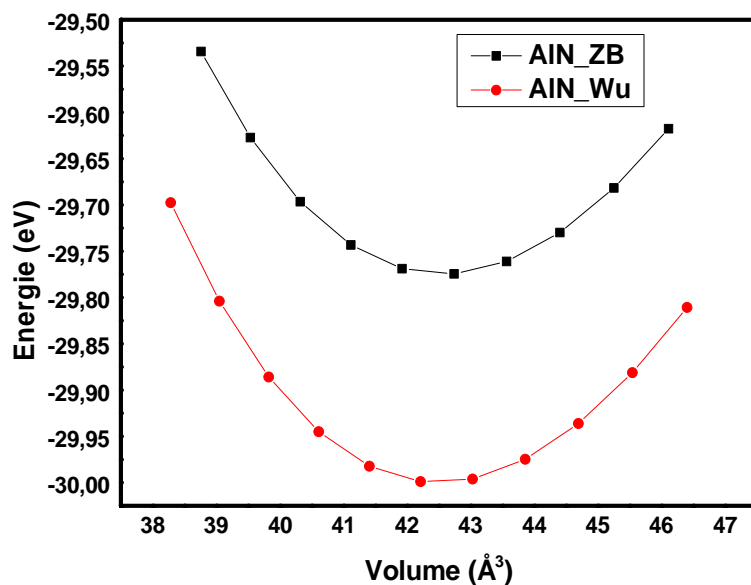


Figure (IV.7):La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les phases de Zinc-blende et würtzite, en utilisant la méthode GGA-PW91.

Les propriétés structurales calculées et expérimentales du *AlN* dans la structure wurtzite et Zinc-blende sont données dans le tableau (IV.2).

Tableau (IV.2): Les paramètres structuraux de l'état fondamental : paramètre du réseau a et c/a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' , du *AlN* dans la structure Wurtzite et zinc blende, en utilisant la GGA-PW91, en comparaison avec les valeurs expérimentales et théoriques disponibles.

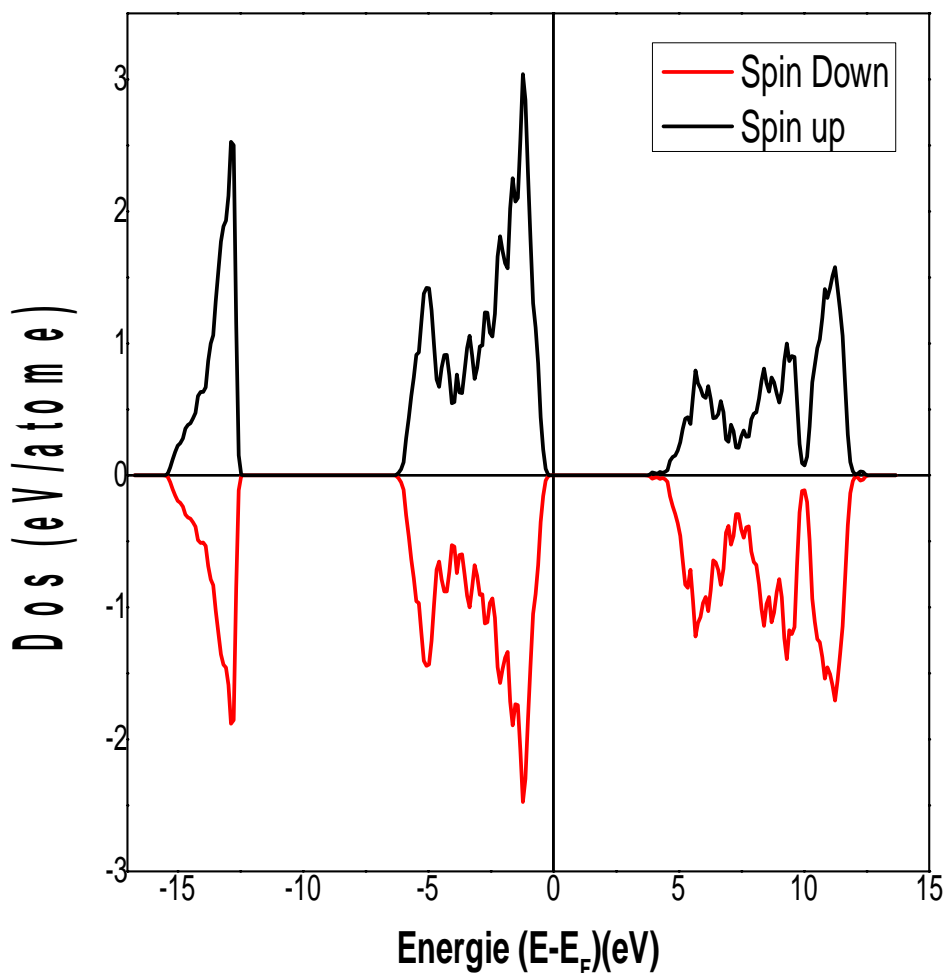
| | <i>AlN</i> Structure | |
|-------------------------------|------------------------------|----------------|
| | Wurtzite | Zinc-blende |
| Nos calcule | $a = 3.129, c = 5.023$ | $a = 4.40$ |
| | $c/a = 1.605$ | |
| B'_0 | 3.90 | 3.79 |
| B_0 (GPa) | 194.04 | 191.76 |
| Expérimentaux | $a = 3.112[3], c = 4.982[3]$ | $a = 4.38 [5]$ |
| | $c/a = 1.601[4]$ | |
| B_0 (GPa) | 208 [6] | 202[7] |

IV.3.2. Propriétés électroniques :

La densité d'états électronique (DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre la nature de la structure de bandes électroniques. La plupart des propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle a permis aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (Calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.

Les densités d'états (DOS) totales d'*AlN* et les densités partielles de spin majoritaire et de spin minoritaire sont représentées par la figure (IV.11). Le niveau de Fermi est pris comme

origine des énergies ($E_F = 0$). Cette figure nous confirme que l'AlN est un semi-conducteur non magnétique puisque sa densité d'état électronique présente une symétrie parfaite entre les états des spins up (spin haut) et spin Down (spin bas) ce qui confirme l'état non ferromagnétique de ce composé. Le grand gap de l'AlN est aussi visible.



Figure(IV.8):Densités d'états électronique (DOS) de l'AlN l'état pur.

IV.4. Etude de nitrure d'aluminium (AlN) dopé Ce

IV.4.1. Propriétés structurales :

a. Stabilité structurale :

Afin de voir l'effet du dopage en substituant l'atome de l'Aluminium (Al) par Cérium (Ce) sur les propriétés électroniques et magnétique du AlN. Nous avons procédé la technique d'une super cellule 2x2x4 contenant 64 atomes avec une concentration de 3.125% un seul dopant Ce. En d'autres termes un atome d'Aluminium est remplacé par un atome Cérium

$Al_{1-x}Ce_xN(Al_{31}Ce_1N_{32})$. Ont été évalués en adoptant la même démarche que pour le AlN pur en utilisant l'approximation GGA_PW91 pour définir les termes d'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} , sachant que l'énergie de coupure E_{cut} a été optimisée à 500 eV. Nous avons utilisé des grilles de points spéciaux (5x5x2) pour les approximations (GGA_PW91). On a incorporé les pseudopotentiels qui correspondent à la configuration électronique de l'atome de Cérium ($6s^2 4f^1 5d^1$). La structure schématique de super-cellule du AlN dopé après la relaxation sont représentées dans la figure (IV.7).

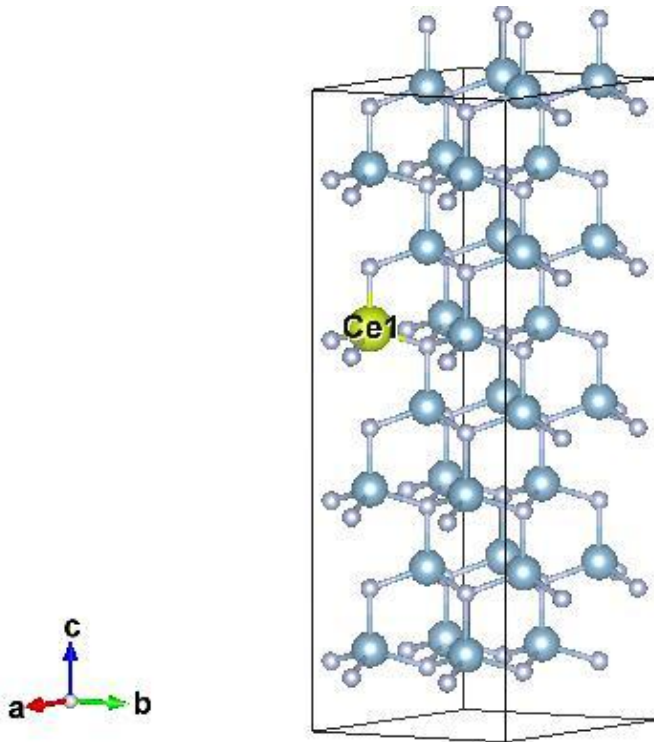


Figure (IV.9): Supercellule contenant 64 atomes de : $Al_{0.96875}Ce_{0.03125}N$.

b. Stabilité énergétique :

Afin d'étudier la stabilité énergétique des systèmes dopés (Ce), On a calculé les enthalpies de formation du AlN selon les formules suivantes:

$$\Delta E_{form} = E_{tot}^{dopé} - E_N^{tot} - (1 - x)E_{Al}^{tot} - xE_{Ce}^{tot}$$

Avec :

$$x = 1/32 = 0.03125$$

$E_{tot}^{dopé}$: Sont respectivement les énergies totales des composés dopés.

E_N^{tot} , E_{Al}^{tot} , E_{Ce}^{tot} : Sont respectivement les énergies partielles du nitrure N, l'aluminium Al et le cérium Ce.

| ΔE_{form} | E_{Al}^{tot} | E_{Ce}^{tot} | E_N^{tot} |
|-------------------|----------------|----------------|-------------|
| -5.1189 eV | -3.6481 eV | -5.8343 eV | -6.1787 eV |

Tableaux(IV.3) : Enthalpies de formation obtenues par GGA-PW91 de l'AlN dopé au Ce.

IV.4.2. Propriétés électroniques :

IV.4.2.1. Les structures de bandes :

Sur la figure IV.10, la structure de bandes de l'AlN dopé Cérium est représentée. On remarque bien qu'au point Γ , que le point maximum de la bande de valence et le point minimum de bande de conduction ne se rejoignent pas ce qui révèle un gap indirect pour le AlCeN. On remarque aussi la présence des états f de Cérium au-dessus du niveau de Fermi, ce qui révèle un caractère métallique du composé vu la disparition du gap.

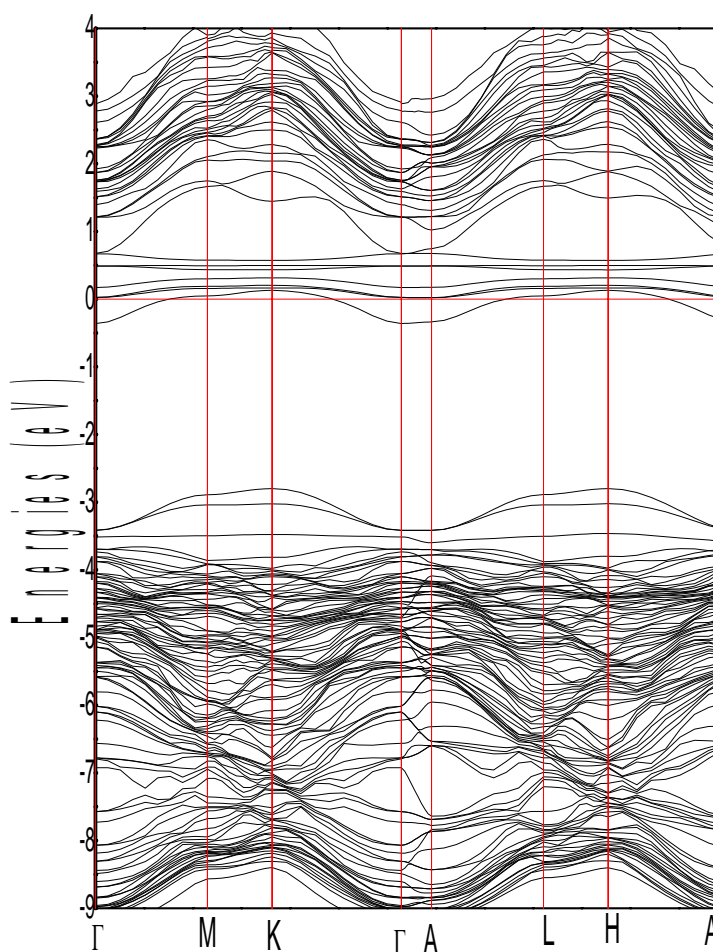


Figure (IV.10): Structures de bandes du AlN dopé Ce.

IV.4.2.2. Les densités d'états (DOS) :

Les densités totales et partielles du composé $\text{Al}_{1-x}\text{Ce}_x\text{N}$ ont été calculées et tracées sur la figure IV.11, en utilisant l'approche GGA-PW91.

On remarque sur la figure IV.11 (a) qu'au niveau de Fermi, une disparition du gap électronique ce qui révèle le caractère métallique de la structure. Dans la bande de conduction, on remarque une forte hybridation entre l'état s du cérium avec les états s et p de l'atome d'Al. Dans la bande de valence, on remarque aussi une forte hybridation entre les états d de l'azote avec les états d du Ce.

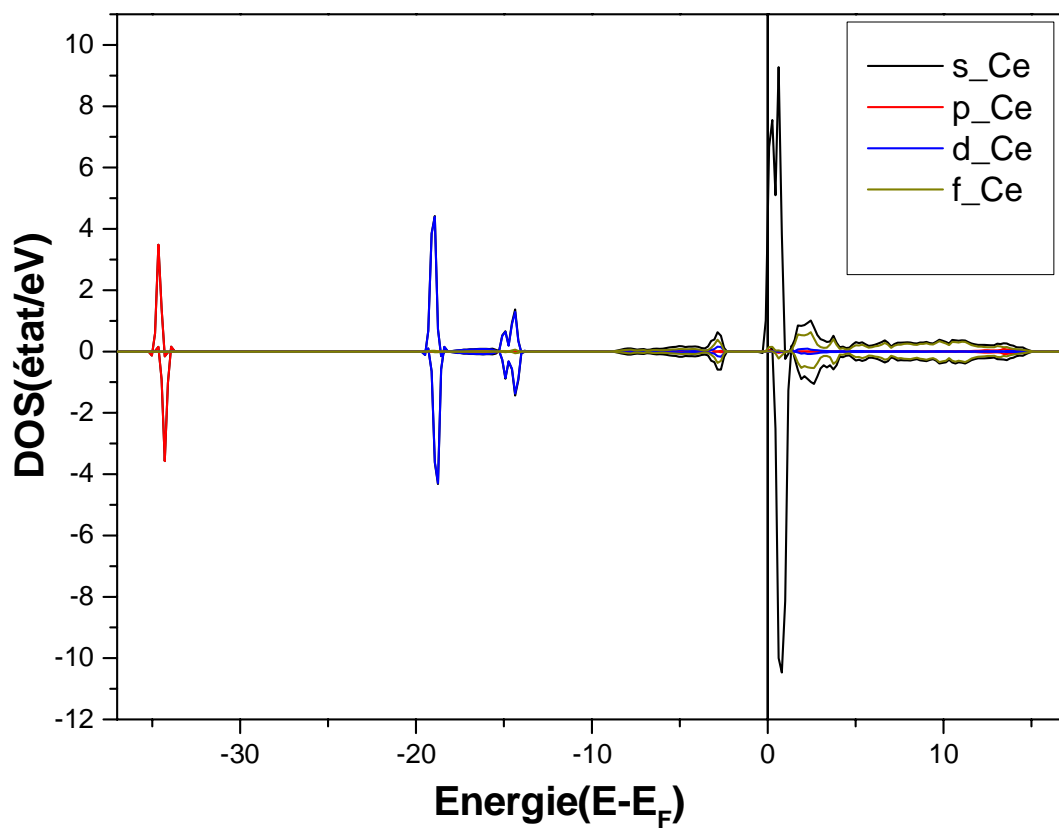
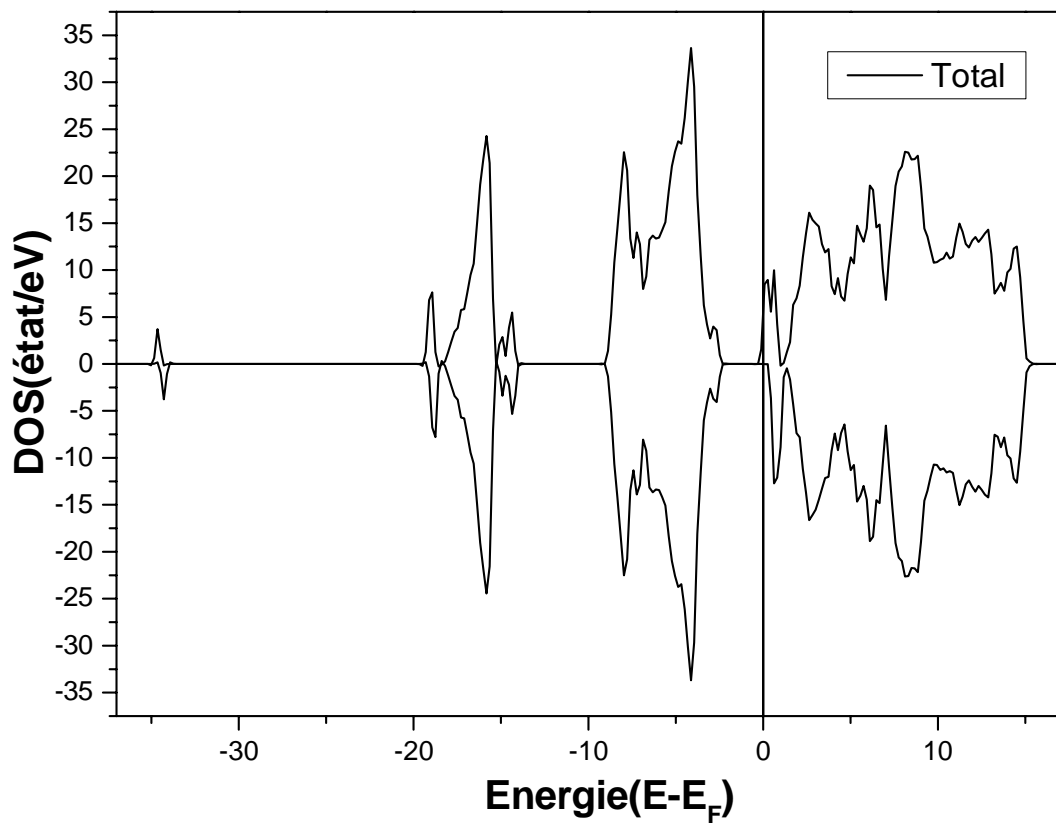
Cependant, les états de spin majoritaires et minoritaires ne sont pas du tout identiques ce qui révèle un état ferromagnétique mais pas vraiment prononcé du $\text{Al}_{1-x}\text{Ce}_x\text{N}$. Nos résultats sont en très bon accord avec ceux de A. Dar et *al.*[8] où ils ont utilisé la méthode LCAO+2P dans leurs travaux.

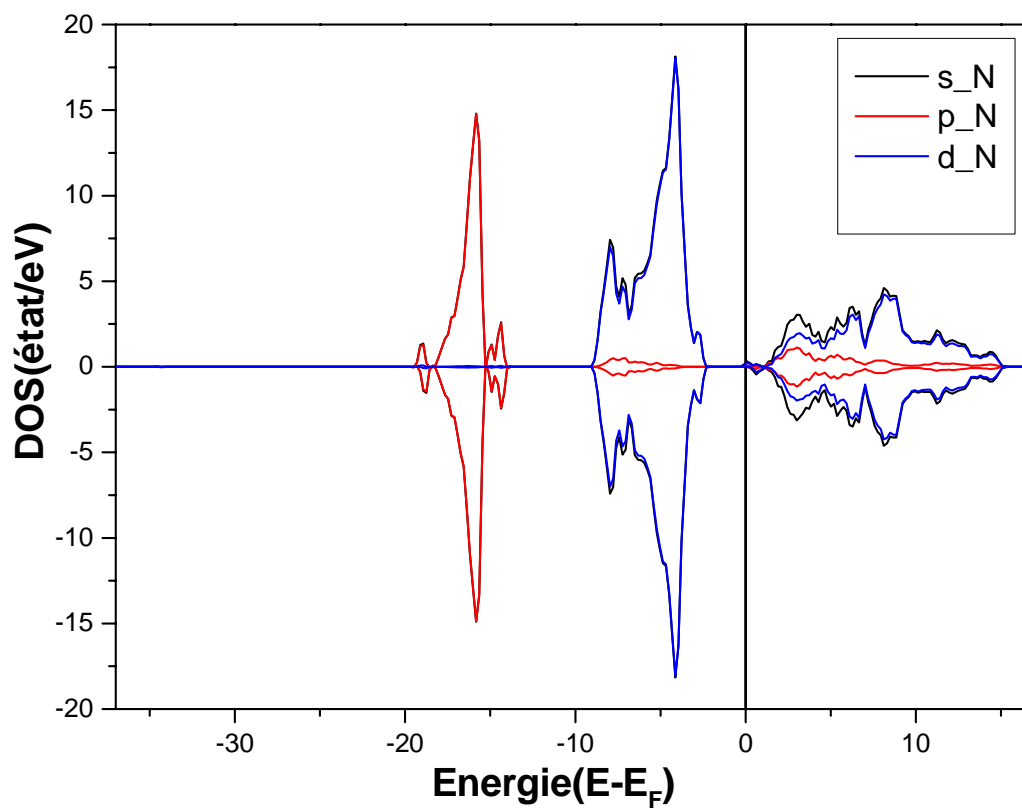
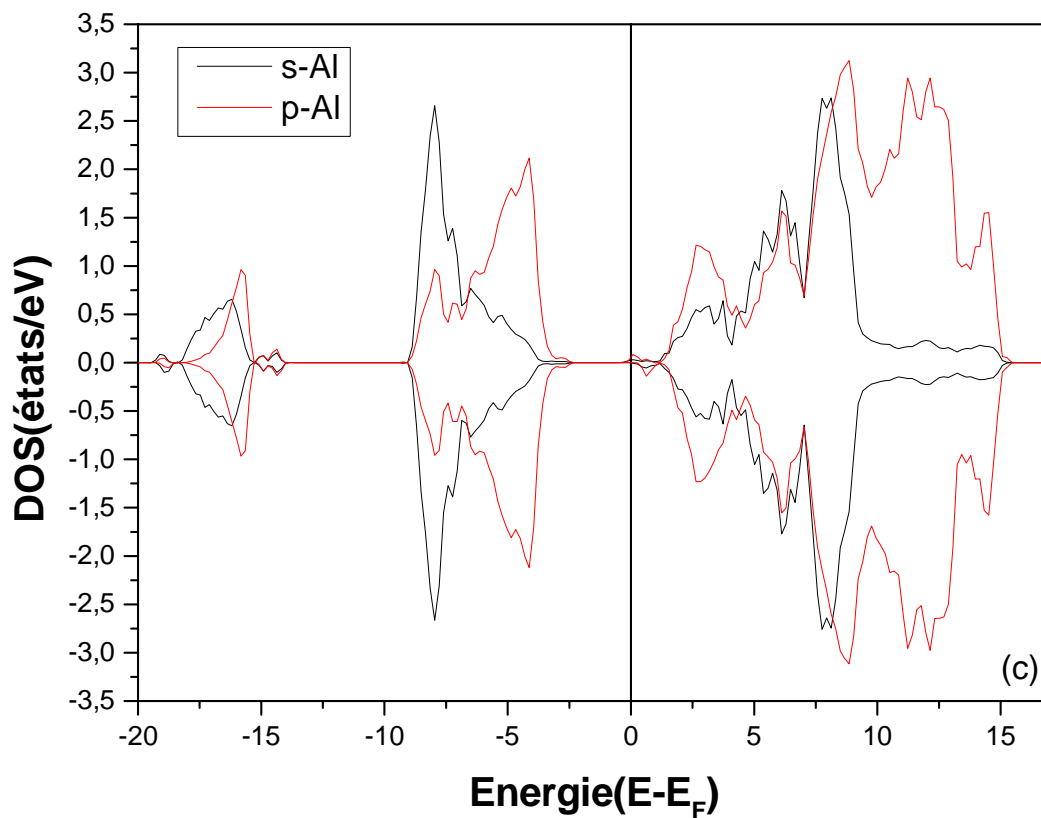
Les moments magnétiques totaux et partiels du $\text{Al}_{1-x}\text{Ce}_x\text{N}$ sont dressés sur le tableau VI.4.

| $\text{Al}_{1-x}\text{Ce}_x\text{N}$ | Moment magnétique (μ_B) |
|--------------------------------------|-------------------------------|
| Total | 0.778 |
| Al | 0.019 |
| N | 0.009 |
| Ce | 0.750 |

Tableau IV.4. Moments magnétiques total et des différents éléments du $\text{Al}_{1-x}\text{Ce}_x\text{N}$

On remarque que le moment magnétique total est plus au moins élevé, suffisamment pour confirmer le caractère ferromagnétique de ce composé.





Figure(IV.11):Densités d'états totales et partielles (a, b, c) par GGA_PW91

du : $Al_{0.96875} Ce_{0.03125} N$

IV.5.Conclusion

En conclusion, en utilisant la théorie de premier principe, on a étudié les propriétés Électroniques et magnétiques d'AlN. En premier lieu, on a dopé l'AlN avec Cérium. Une Supercellule de 64 atomes a été utilisée, dans laquelle un atome d'aluminium été substitué par Un atome de cérium (soit un dopage de 3.125 %). Cette étude nous révèle que le système Présente un caractère métallique et un état ferromagnétique.

Références

- [1] H.J. Monkhorst, D.J. Parck, « Special points for Brillouin-zone integrations ». Phys. Rev. B. 13 (1976), 5188-5192.
- [2] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390, 1944.
- [3] I. Vurgaftman, J. R. Meyer and L. R. Ram-Mohan, “Band Parameters for III-V Compound Semiconductors and Their Alloys,” Journal of Applied Physics, Vol. 89, No. 11, 2001.
- [4] J.H.Edgard, <<Properties of group-III NitridI Ses>>electronic Meterials information service(EMIS) Data reviewws series, institution of electerical engineers (IEE), London (1994).
- [5] U. P. Verma and P. S. Bisht, “Ab-initio study of AlN in zincblende and rocksalt phases,” Solid State Sci. **12**, 665–669 (2010).
- [6] M. Ueno, A. Onodera, O. Shimomura, and K. Takemura, Phys Rev B **45**, 10123 (1992).
- [7] M. E. Sherwin and T. J. Drummond, “Predicted elastic constants and critical layer thickness for cubic phase AlN, GaN and InN on β -SiC,” J. Appl. Phys. **69**, 8423–8425 (1991).
- [8] A. Dar and A. Majid, Eur. Phys. J. Appl. Phys., **71** (2015) 10101.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Notre travail est composé de deux parties :

On a procédé en premier lieu par une étude *ab initio* préliminaire sur le *AlN* pur dans laquelle, nous avons étudié les propriétés structurales de *AlN* dans les deux phases Wurtzite (P63mc), Zinc blende ($F\bar{4}3m$), en utilisant la méthode Pseudopotentielles : PAW (Projected Augmented Wave) basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec l'approximations GGA-PW91 par le code VASP. D'après ce calcul, nous avons pu déduire la phase la plus stable du *AlN* qui est la phase B4 (Wurtzite). On a ainsi optimisé ses paramètres structuraux, déterminé son module de compressibilité. Les résultats obtenus sont ainsi comparés avec ceux déterminés par l'expérience et ceux obtenus sur la base d'autres méthodes théoriques. Nous avons également étudié les propriétés électroniques de notre matériau en déterminant la densité d'état électronique de l'état pure d'*AlN*. Les densités d'état électronique totale de spin majoritaire et de spin minoritaire calculées sont parfaitement symétrique ce qui confirme que le *AlN* possède un moment magnétique total nul.

Dans la seconde partie du mémoire, les propriétés magnétiques et électroniques de l'alliage $Al_{1-x} Ce_x N$ ont été déterminées par une étude premiers principes appliquée à une super cellule de 64 atomes. En premier lieu on a substitué un atome d'aluminium par un atome de Cérium, soit un dopage de 3.125 %. Cette étude nous révèle que le système présente un caractère métallique.

Résumé :

La possibilité de doper les semi-conducteurs avec des éléments magnétiques a permis de créer une nouvelle catégorie de matériaux appelés les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Ces matériaux ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs vastes applications en Spintronique.

Le présent travail entre dans le cadre des Semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Dans la première partie nous avons étudié un semi-conducteur binaire AlN en utilisant la méthode de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). En utilisant l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA), nous avons déterminé les propriétés structurales et électroniques de AlN. Les résultats sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales et avec d'autres calculs théoriques.

Dans une deuxième partie, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) AlCeN dans la structure würtzite (3.125% dopé Ce). Nous avons trouvé que notre Supercellule peut être donnée un moment magnétique en bon accord avec les autres théories. Les résultats obtenus sont très satisfaisants et nous ne pouvons que témoigner de la fiabilité du code VASP et la puissance de la méthode du Gradient Généralisé (GGA_PW91). Ceci nous encourage à étudier l'AlN dopé par d'autres éléments magnétiques à haute concentration.

Mot clés: Spintronique, DMS, AlN, DFT, VASP, Pseudo-potentiels.

Abstract

The possibility of doping the semiconductor with magnetic elements has created a new class of materials called diluted magnetic semiconductors (DMS). These materials have attracted much attention because of their potential applications in spintronics.

This Works enters with in the Framework of the diluted magnetic Semiconductors (DMS). In the first part we studied a binary semiconductor AlN by using the method of the Functional calculus of Density (DFT). By using the Approximation of the Generalized Gradient (GGA), we determined the structural and electronic properties of AlN. The results are in very good agreement with the experimental values and other theoretical calculations.

In a second part, we studied the structural, electronic and magnetic properties of the diluted magnetic semiconductors (DMS) AlCeN in the structure würtzite (3.125% doped Ce). We found that our super cell can be given one magnetic moment in concord with the other theories. The results obtained are very satisfactory and we can only testify to the reliability of code VASP and the power of the method of the Generalized Gradient (GGA_PW91). This encourages us to study AlN doped by other magnetic elements with high concentration.

Key words : Spintronic, DMS, AlN, DFT, VASP, Pseudo-potentials.

المخلص

إمكانية زيادة العناصر المغناطيسية في أشباه النواقل سمح باكتشاف فئة جديدة من المواد تسمى أشباه النواقل المغناطيسية المخففة. وقد أصبحت هذه المواد ذات أهمية كبيرة نظرا لتطبيقاتها الواسعة في الإلكترونيات الدورانية. العمل الحالي هو في سياق أشباه الموصلات المغناطيسية المخففة (DMS) في الجزء الأول درسنا أشباه الموصلات ثنائي AlN باستخدام طريقة الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام تقريب الانحدار المعمم (GGA), حددنا الخصائص الهيكلية والإلكترونية لـ AlN النتائج في توافق جيد للغاية مع القيم التجريبية ومع الحسابات النظرية الأخرى.

في الجزء الثاني، درسنا الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية لأشباه الموصلات المغناطيسية المخففة (DMS) AlCeN في الهيكل سداسي (3.125% مخدر بالسيريوم). لقد وجدنا أنه يمكن إعطاء خليتنا الفائقة لحظة مغناطيسية في اتفاق جيد مع نظريات أخرى. النتائج التي تم الحصول عليها مرضية للغاية ويمكننا أن نشهد فقط على موثوقية كود VASP وقوة أسلوب التدرج المعمم (GGA_PW91). هذا يشجعنا على دراسة AlN مخدر من قبل العناصر المغناطيسية الأخرى عالية التركيز الأخرى.

الكلمات المفتاحية: الإلكترونيات الدورانية, DMS, AlN, طريقة المحاكاة DFT, VASP.

