

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie électrique

Thèse

Présentée pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCE

Spécialité

ELECTRONIQUE

Présenté par :

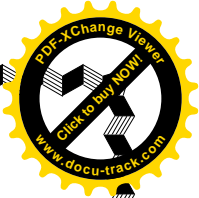
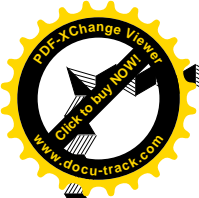
M. BOUADJEMI Bouabdellah

Modélisation des propriétés structurales et optoélectroniques des superréseaux à profil aléatoire et des pérovskites type $AMnO_3$ (A :Pr,Nd,Ce...)

DEVANT LE JURY :

Président :	B. HADRI	Pr.	Université de Mostaganem
Examineur :	B. YAGOUBI	Pr.	Université de Mostaganem
Examineur :	H. AIT KACI	Pr.	Université U.S.T.O – Oran
Examineur :	B. ABBAR	Pr.	Université de Sidi-Bel-Abbès
Examineur:	A. ZANOUN	Pr.	ENSET-ORAN
Rapporteur :	S. BENTATA	Pr.	Université de Mostaganem
Invité :	B.BOUHAFS	Pr	Université de Sidi-Bel-Abbès

Soutenu le : / / 2013



REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Technologie et des Propriétés du Solide de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem sous l'encadrement du Professeur **Samir Bentata** à qui je tiens à exprimer mes remerciements et à lui énoncer toute ma gratitude, pour son aide utile, ses indications réalistes, ses critiques précieuses et sa vision précise qui m'ont beaucoup aidé à réaliser cette étude.

Je tiens également à remercier M. **Bachir Bouhafs**, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès, et directeur du laboratoire «LMSSM», pour son aide et qui a bien voulu me faire l'honneur d'assister à la soutenance de cette thèse.

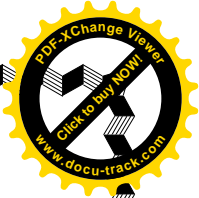
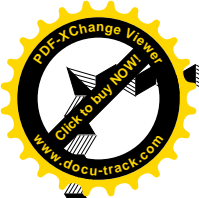
J'aimerais également remercier M. **Baghdad Hadri**, professeur à l'Université de Mostaganem pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je tiens également à adresser mes chaleureux remerciements à M. **Benabdellah Yagoubi**, (Professeur à l'université de Mostaganem), M. **Hocine Ait Kaci** (Professeur à l'université E.Senia), M. **Abdelouaheb Zanoun** (Professeur à l'université ENSET Oran) et M. **Boucif Abbar** (Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès) pour avoir bien voulu m'honorer de leur présence et de faire partie de ce jury.

Bien évidemment, je ne peux pas terminer ces remerciements sans penser à mes très chers amis pour leurs encouragements et leurs conseils. Je remercie tous mes amis sans exception.

Un dernier remerciement, et non le moindre, est destiné à tous mes collègues du Laboratoire pour leur soutien et l'ambiance de travail qui nous a permis d'avancer dans nos recherches.

Merci ...



Dédicaces

Je dédie ce mémoire en particulier pour mon encadreur **Mr Bentata Samir** pour ses conseils et son aide précieuse.

A mes parents et mes beaux parents

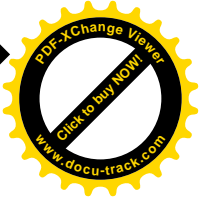
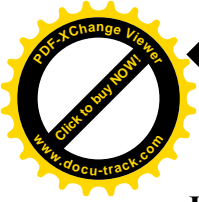
A ma femme et à mes enfants **Maria et Rayène.**

A toute la famille.

Et

A tous mes amis sans exception.

Bouabdellah. B

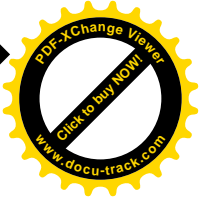
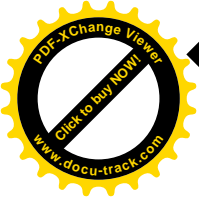


Première partie: Superréseaux

Chapitre I

Généralités sur les semi-conducteurs et les Superréseaux

I-1	Introduction	02
I-1-1	Définition	02
I-1-2	Bandes d'énergie	03
I-1-3	Electrons périphériques et trous	05
I-2	Semi-conducteur dopé	05
I-3	Notion de gap direct et gap indirect	06
I-4	Jonction P-N	08
I-5	Différents types de semi-conducteurs	
I-5-1	Semi-conducteur intrinsèque	09
I-5-2	Semi-conducteur extrinsèque	10
I-5-2-1	Semi-conducteur extrinsèque type n	10
I-5-2-2	Semi-conducteur extrinsèque type p	11
I-6	Interaction lumière et semi-conducteur	11
I-7	Masse effective des porteurs de charge	12
I-8	Superréseaux	13
I-8-1	Définition	14
I-8-2	Types de superréseaux	15
I-8-2-1	Superréseaux à puits et à barrières rectangulaires	15
I-8-2-3	Superréseaux à dents de scie	15
I-9	Classes de SR	16
I-9-1	SR type I	16
I-9-2	SR type II	16
I-10	Techniques de fabrication	17
I-10-1	Epitaxie par jet moléculaire (EJM ou MBE)	18
I-10-1-1	Technique expérimentale de l'épitaxie	19
I-10-1-2	Mécanisme physique de base de l'épitaxie	19
I-10-2	L'épitaxie en phase liquide	20



I-10-3 L'épitaxie en phase vapeur (VPE ou CVD)	21
I-11 Conclusion	22

Chapitre II

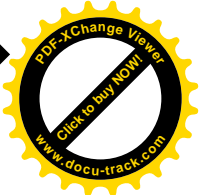
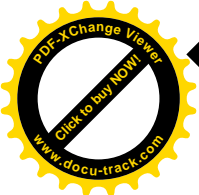
Modèles théoriques et formalismes

II-1 Introduction	25
II-2 Approximations de base	25
II-2-1 Approximation de la masse effective	25
II-2-2 Fonction enveloppe et conditions de continuité	26
II-3 Modèles théoriques	27
II-3-1 Méthodes de calcul de la structure de mini- bande	28
II-3-1-1 Modèle unidimensionnel de Kronig et Penney	28
II-3-1-2 Modèle de la matrice de transfert	32
II-4 Calcul du coefficient de transmission	35
II-4-1 Méthode exacte	35
II-4-2 Méthode approchée	39
II-5 Effet tunnel	42
II-5-1 Effet tunnel résonnant	42
II-5-2 Calcul du temps de l'ETR	43
II-5-3 Méthode de la lorentzienne	44
II-6 Densité de courant	45
II-7 Conclusion	46

Chapitre III

Résultats et discussions

III-1 Introduction	51
III.2 Etude d'une S.D.B de potentiels rectangulaires sous tension V_a	52
III.3 Structure doubles barrières trapézoïdales	52
III.4 Temps de l'effet tunnel résonnant	55
III.5 Structure double barrière dents de scie	56
III.5.1 Symétriques	56
III.5.2 Asymétrique	59
III.5.3 Temps de L'E.T.R pour différents profils	60
III.6 Densité de courant	62
III.7. Superréseaux GaAs/ Al_xGa_{1-x} As	63



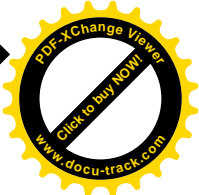
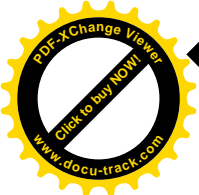
III.7.1. Structures ordonnées	63
III.7.2. Structure à séquences Monomer, dimer et trimer	65
III.7.2.1. Structures à séquence Monomère	66
III.7.2.2. Structures à séquence dimer	68
III.7.2. 3. Structures à séquence trimer	70
III.7.3. Influence de la tension appliquée	74
III.7.3.1. Structures ordonnées avec tension	74
III.7.3.2. Structure à séquences monomer, dimer et trimer	76
III.7.3.2.1. Structure à séquence monomer	76
III.7.3.2.2. Structure à séquence dimer	78
III.7.3.2.3. Structure à séquence trimer	79
III.7.3.2.4. Discussions	81

Deuxième partie: Pérovskites

Chapitre I

Généralités sur les pérovskites

I-1 Introduction	84
I-2- La structure pérovskite	87
I-3- Critères de stabilité d'une structure pérovskites	92
I-3-1 –Facteur de tolérance	92
I-3-2- L'ionicité des liaisons anions – cations	93
I-4- Les différents types de magnétisme	94
I-4-1 – Le diamagnétisme	95
I-4-2 – Le paramagnétisme	95
I-4-3 – Le ferromagnétisme	95
I-4-4 – L'antiferromagnétisme	96
I-4-5 – Le ferrimagnétisme	96
I-5- Méthodes de synthèses	97
I-5-1 –Synthèses par voie Solide « Méthode céramique »	97
I-5-2 –Synthèses par voie Liquide	97



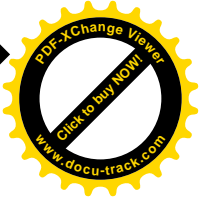
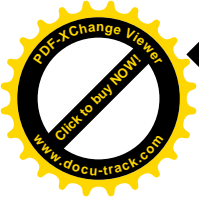
Chapitre II : Méthode de calcul et formalismes

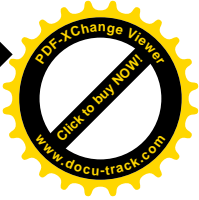
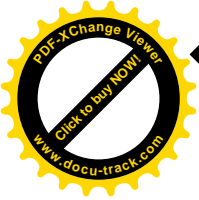
II.1 Introduction	103
II.1.1 Equation de Schrödinger (1926)	103
II.1.2 Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger	104
II.1.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer	104
II.1.2.2 Approximation de Hartree-Fock	105
II.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	107
II.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	108
II.2.2 Les équations de Kohn et Sham	109
II.2.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation	111
II.3 Approximations utilisées en DFT	111
II.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)	111
II.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	113
II.3.3 Résolution des équations de Kohn-Sham	114
II.3.4 La résolution des équations de Poisson	115
II.3.5 Le modèle de U Hubbard : GGA + U	116
II.3.6 La méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (FP-LAPW)	117
II.3.7 Logiciel Wien2k	120

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction	127
III.2 Détails de calcul	127
III.2.1 Présentation de Pérovskites étudiées	127
III.2.2 Test de convergence	128
III.3 Propriétés Structurales	129
III.4 Propriétés électroniques	135
III.4.1 structure de bande	135
III.4.2 Densité d'états (DOS)	138
III.4.3 Densité de charge	141
III.5 Propriétés magnétiques	144
III.6 Conclusion	145
Conclusion générale	148





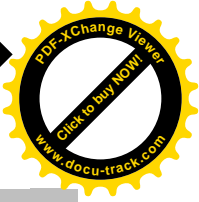
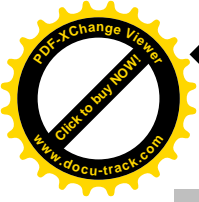
Liste des figures et des Schéma

Première partie:

Superréseaux

Chapitre I

Fig.I.1. Dessin théorique établi selon la théorie des bandes d'énergie indiquant suivant les cas la position respective de la bande de valence et de la bande d'énergie.	02
Fig.I.2. Atome de phosphore et d'aluminium en position substitutionnelle dans un réseau de silicium.	06
Fig.I.3. Structure de bande d'un semi conducteur à gap direct et à gap indirect.	07
Fig.I.4. Jonction PN en polarisation directe et inverse.	08
Fig. I.5. Situation des 2 types de S/C extrinsèque au zéro absolu.	11
Fig.I.6. Surfaces d'énergie constante dans un semi-conducteur. A gauche, la masse est anisotrope (Si), à droite, la masse est isotrope (GaAs)	13
Fig.I.7. Super réseau à puits et barrières rectangulaires.	14
Fig.I.8. Principe de l'observation par microscopie à effet tunnel STM d'un substrat semi-conducteur III-V.	14
Fig.I.9. Superréseau à puits et barrières rectangulaires	15
Fig.I.10. Profil de potentiel dans un puit quantique de type I et type II	16
Fig.I.11. Superréseaux à gap nul.	17
Fig.I.12. Ouverture d'une fenêtre dans le SR	17
Fig.I.13. Exemple d'une épitaxie n- sur un substrat de type n+ ; on dira que le substrat est épitaxie.	18
FigI.14. Bâti d'épitaxie par jet moléculaire	19
Fig.I.15. Mécanismes élémentaires de la croissance épitaxie. Les atomes dans les trous où contre les marches établissent des liaisons qui les "collent".	20
Fig.I.16. Dispositif multi bain d'épitaxie en phase liquide.	21
Fig.I.17. Banc d'épitaxie en phase vapeur.	21



Chapitre II

Fig.II.1. Interface abrupte	27
Fig.II.2. Profil de potentiel d'un SR à puits et barrières rectangulaires.	28
Fig.II.3. Profil de potentiel d'un SR à puits et barrières rectangulaires	33
Fig.II.4. Structure soumise à la tension V_a .	36
Fig.II.5. Profil arbitraire	40
Fig.II.6. Barrière de potentiel dans un modèle unidimensionnel.	42
Fig.II.7. Coefficient T en fonction de l'énergie pour structure double barrière rectangulaire.	43

Chapitre III

Fig.III.1. Coefficient T en fonction de l'énergie pour une structure double barrière rectangulaire	52
Fig.III.2. Coefficient T en fonction de l'énergie pour structure double barrière: rectangulaire et trapézoïdale à différent interfaces	53
Fig.III.3. Coefficient T en fonction de l'énergie pour structure double barrière trapézoïdal à interfaces dégradés	54
Fig.III.4. Coefficient T en fonction de l'énergie pour structure double barrière dents de scie symétriques.	57
Fig.III.5. Coefficient T en fonction de l'énergie pour structure double barrière dents de scie symétriques avec V_a variant.	58
Fig.III.6. Coefficient T en fonction de l'énergie pour structure double barrière dents de scie symétriques avec V_a variant.	58
Fig.III.7. Coefficient T en fonction de l'énergie pour structure double barrière dents de scie Asymétriques.	60
Fig.III.8. Coefficient T en fonction de l'énergie pour différents structure double barrière.	61
Fig. III.9. Logarithme de la densité du courant en fonction de la tension V_a pour structure double barrière rectangulaire et trapézoïdale avec $a = 40 \text{ \AA}$, $B = 15 \text{ \AA}$ et $V_0 = 0.3 eV$ pour $\Delta = 0 \text{ \AA}$ et $\Delta = 6 \text{ \AA}$.	63
Fig. III.10. Structure à N barrières rectangulaires.	64
Fig.III.11. Coefficient de transmission en fonction de l'énergie d'électron pour deux structures ordonnées.	65
Fig. III.12. Structure de superréseau aperiodique de séquence monomère.	66

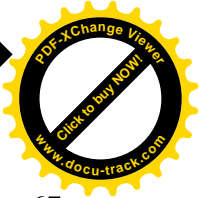
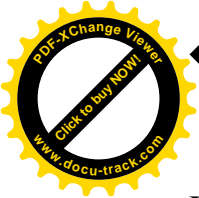
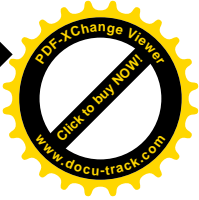
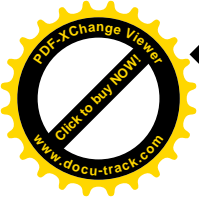
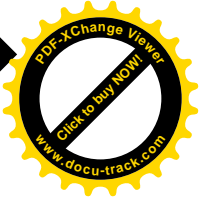
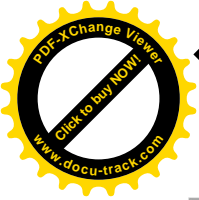


Fig. III.13. Coefficient de transmission en fonction de l'énergie d'électron pour les structures de monomer à différentes valeurs de x .	67
Fig. III.14. La largeur de minigap en fonction de la différence de fraction molaire d'aluminium Δx	68
Fig. III.15. Structure de superréseau aperiodique de séquence dimer	68
Fig. III.16. Coefficient de transmission en fonction de l'énergie d'électron pour les structures de dimer à différentes valeurs de x .	69
Fig. III.17. La largeur de minigap en fonction de la différence de fraction molaire d'aluminium Δx	70
Fig. III.18. Structure de superréseau aperiodique de séquence trimer	70
Fig. III.19. Coefficient de transmission en fonction de l'énergie d'électron pour les structures de trimer à différentes valeurs de x .	71
Fig. III.20. La largeur de minigap en fonction de la différence de fraction molaire d'aluminium Δx	72
Fig. III.21. Profil de potentiel d'un superréseau soumis à la tension V_a .	74
Fig. III.22. Coefficient de transmission d'une structure à N barrières en fonction de l'énergie pour différentes tensions appliquées	75
Fig. III.23. Schéma de deux puits : (a) couplés (b) découplés	76
Fig. III.24. Coefficient de transmission d'une structure de séquence monomer en fonction de l'énergie pour différentes tensions appliquées.	77
Fig. III.25. La largeur de minigap de la structure à séquence monomer en fonction de la tension appliquée.	77
Fig. III.26. Coefficient de transmission d'une structure de séquence dimer en fonction de l'énergie pour différentes tensions appliquées.	78
Fig. III.27. La largeur de minigap de structure à séquence dimer en fonction de la tension appliquée.	79
Fig. III.28. Coefficient de transmission d'une structure de séquence trimer en fonction de l'énergie pour différentes tensions appliquées	80
Fig. III.29. La largeur de minigap de structure à séquence trimer en fonction de la tension appliquée.	80



Liste des Schéma

Schéma.III.1. Le phénomène d'effet tunnel résonant dans la structure double barrière rectangulaire	52
Schéma.III.2. Structure double barrière trapézoïdale pour $b_1=b_2=15\text{Å}$	53
Schéma.III.3. Structure double barrière trapézoïdale	54
Schéma.III.4. Profil de potentiel d'une double barrière Dents de scie symétriques $a=0\text{Å}$	56
Schéma.III.5. Profil de potentiel d'une double barrière Dents de scie symétriques $a=10\text{Å}$	56
Schéma.III.6. Profil de potentiel d'une double barrière dents de scie asymétriques.	59



Deuxième partie:

Pérovskites

Chapitre I

Figure I.1. Deux représentations de la structure pérovskite idéales : a)- atome Pr à l'origine de la maille / b)- atome Mn à l'origine.	90
Figure I.2. Arrangement des octaèdres (BO_6) dans la structure idéale pérovskite ABO_3	91
Figure. I.3. Ordre magnétique :a) ferromagnétique, b) antiferromagnétique, c) ferromagnétique.	96

Chapitre II

Figure II.1. Diagramme auto cohérent de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).	115
Figure II.2. Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphère atomique et en région interstitielle.	119
Figure II.3. Organigramme des Programmes dans WIEN2k.	122

Chapitre III

Figure.III.01. Test de convergence de l'énergie totale en fonction ; (a) - de nombres de k- points / (b) - choix du cutoff.	128
Figure.III.02. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour PrMnO_3 Par trois approximations : LSDA, GGA et GGA+U.	131
Figure.III.03. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour PrMnO_3 par deux configurations : Ferromagnétique(FM) et Antiferromagnétique(AFM).	131

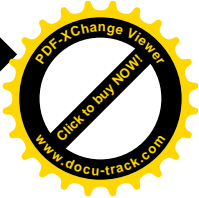
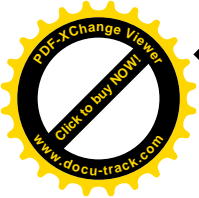
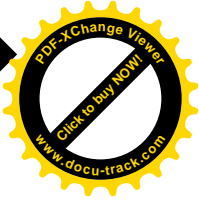
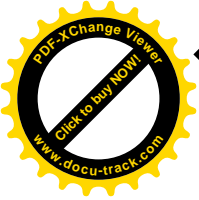


Figure.III.04. Représentation des deux configurations pour PrMnO_3 en phase: Ferromagnétique(FM) et Antiferromagnétique(AFM).	132
Figure.III.05. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CeMnO_3 par deux approximations : GGA et GGA+U	133
Figure.III.06: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour PrMnO_3 et CeMnO_3 par l'approche : GGA+U.	133
Figure.III.07. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour NdMnO_3 Par approximation: GGA+U.	134
Figure.III.08. Structures de Bandes de Pérovskites cubiques : PrMnO_3 (a) : spin majoritaire et (a') : spin minoritaire), CeMnO_3 (b) : spin majoritaire et (b') : spin minoritaire) et NdMnO_3 (c) : spin majoritaire et (c') : spin minoritaire) par l'approche GGA.	136
Figure.III.09. Structures de Bandes de Pérovskites cubiques : PrMnO_3 (a) : spin majoritaire et (a') : spin minoritaire), CeMnO_3 (b) : spin majoritaire et (b') : spin minoritaire) et NdMnO_3 (c) : spin majoritaire et (c') : spin minoritaire) par l'approximation GGA+U.	137
Figure.III.10. Densité d'état total (TDOS) et partielle (PDOS) de Pérovskites cubiques : PrMnO_3 , CeMnO_3 et NdMnO_3 par GGA.	139
Figure.III.11. Densité d'état total (TDOS) et partielle (PDOS) de Pérovskites cubiques : PrMnO_3 , CeMnO_3 et NdMnO_3 par GGA+U.	140
Figure.III.12. La Densité de charge de Pérovskites cubiques : PrMnO_3 , CeMnO_3 et NdMnO_3 pour les spins majoritaires et les spins minoritaires, par GGA.	142
Figure.III.12. La Densité de charge de Pérovskites cubiques : PrMnO_3 , CeMnO_3 et NdMnO_3 pour les spins majoritaires et les spins minoritaires, par GGA.	143



Liste des tableaux

Première partie: Superréseaux

Chapitre I

Tableau I-1 Extrait du tableau de Mendeleïev .	03
Tableau I-2 Bande interdite de quelques semi-conducteurs.	04

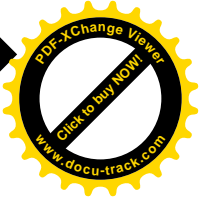
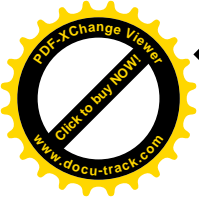
Chapitre III

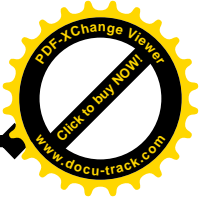
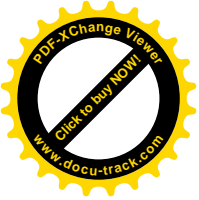
Tableau III-1 présente des valeurs de la largeur du pic de résonance ΔE , temps de l'effet tunnel résonnant t et la vitesse de l'électron V avec les paramètre : $a=40\text{\AA}$, $b=15\text{\AA}$.	55
Tableau III-2 représentation des valeurs des énergies de résonances (E_r) et de la largeur du pic de résonance (ΔE) de $T(E)$, temps de l'effet tunnel résonant t pour différents profil.	61

Deuxième partie: Pérovskites

Chapitre I

Tableau I-1 : quelques oxydes pérovskites	86
Tableau I-2 : Rayons ioniques d'après les tables de Shannon et Prewitt. HS désigne l'état haut spin et LS l'état bas spin.	88
Tableau I-3 coordonnées cartésiennes réduites des deux présentations de la structure cubique pérovskite, les deux façons sont reliés par une translation de vecteur (0.5, 0.5, 0.5) et en fonction du choix de l'origine.	90
Tableau I-4 : corrélation entre le facteur de tolérance de Goldschmidt t et la symétrie de la structure pérovskite	93
Tableau. III. 01. Paramètres du réseau $a(\text{\AA})$, le module de compressibilité B (GPa), sa première dérivée (B'), volume d'équilibre $V_0(\text{\AA}^3)$ et l'énergie totale minimale $E_0(\text{RY})$ pour les pérovskites cubiques : PrMnO_3 , CeMnO_3 et NdMnO_3 obtenus par les approximations : LSDA, GGA et GGA+U.	130
Tableau. III. 02: Les valeurs calculées des moments magnétiques des pérovskites PrMnO_3 , CeMnO_3 et NdMnO_3 par la les deux méthodes GGA et GGA+U	144





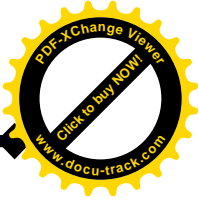
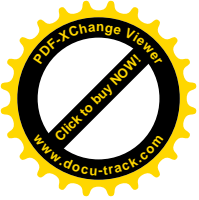
INTRODUCTION

La mécanique quantique est devenue un aspect capital en physique moderne car dans l'état actuel des connaissances scientifiques, elle joue un rôle fondamental pour la description et la compréhension des phénomènes naturels. En effet, dès que ces derniers se produisent à une échelle très fine (échelle atomique ou subatomique), ils ne sont interprétés que dans le cadre de la physique quantique. Par exemple, l'existence et les propriétés des atomes, la liaison chimique, la propagation d'un électron dans un cristal, etc... ne peuvent être comprises à partir de la mécanique classique. Même l'étude des objets physiques macroscopiques (c.à.d. de dimensions comparables à ceux que l'on considère dans la vie courante), doit commencer par examiner le comportement des divers atomes qui les constituent avant de pouvoir en donner une description scientifique complète. Par conséquent, la mécanique quantique est considérée comme la base de notre compréhension de tous les phénomènes naturels. Cette mécanique a apporté de nouveaux concepts à la physique fondamentale, parmi eux, l'effet tunnel: c'est un phénomène quantique spectaculaire par excellence, car il traduit le comportement ondulatoire de la particule en l'autorisant à franchir une barrière de potentiel même en n'ayant pas l'énergie nécessaire.

L'apparition des hétérostructures et en particulier des superréseaux (SR) a révolutionné le monde des composants électroniques, car c'est l'aspect quantique qui gouverne principalement le fonctionnement de ces dispositifs. Le développement rapide de la technologie de croissance des semiconducteurs, notamment la MBE (Molecular Beam Epitaxy), a permis l'élaboration de système unidimensionnel à profil de potentiel aléatoire et sophistiquée. Ces nouveaux composants sont construits à base de profil de potentiel ayant différentes formes, fonction de l'application technologique désirée telle que les lasers à semiconducteur et les diodes ultrarapides à ETR.

L'ETR constitue un des mécanismes de transport parmi les plus rapides. L'importance de cet effet réside dans la détermination du coefficient de transmission T , un paramètre physique formel dans la détermination de nombreuses quantités physiques.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est de présenter une méthode théorique vérifiant les trois critères essentiels de l'efficacité (simplicité, généralité et rapidité), et la meilleure manière de se familiariser avec celle ci est de s'en servir pour résoudre des problèmes concrets. C'est pourquoi un effort est fourni afin d'introduire la notion de SR en précisant leurs types et leur classes, afin de pouvoir ensuite leur appliquer le modèle théorique présenté.



Après une introduction qualitative des notions de SR, on met en évidence les propriétés importantes de ces types de matériaux, ce qui permet d'avoir une vue d'ensemble des conséquences physiques des SR. Dans cette partie l'effort de synthèse porté non seulement sur l'énoncé des propriétés, mais également sur la discussion de leur contenu physique, en présentant d'une manière synthétique les outils mathématiques et quelques approximations utilisées dans l'étude de ces dispositifs.

En deuxième lieu des modèles théoriques explicitant chacune des propriétés citées antérieurement sont présentés pour l'étude de l'ETR; deux méthodes sont présentées pour le calcul du coefficient de transmission, l'une exacte reposant sur la résolution de l'équation de Schrödinger pour les profils de potentiel linéaire utilisant les fonctions d'Airy et l'autre approchée adaptée à toute forme du potentiel en le subdivisant en plusieurs paliers rectangulaires, les solutions du système sont données par le biais des ondes planes. Ensuite les résultats et les discussions des formalismes précédents sont discutés. Vu l'importance de la méthode approchée qui réside dans son efficacité (généralité, simplicité et rapidité), une grande partie est consacrée à son application en traitant les plus simples (une seule barrière, double et triple barrières) puis des structures plus complexes (N barrières " N étant grand ").

Les résultats de la méthode proposée sont confrontés aux solutions exactes, de manière à bien dégager les similitudes et les différences avec les méthodes existantes dans la littérature et de montrer le degré de précision de l'étude effectuée.

Dans cette thèse on a aussi étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des oxydes pérovskites type $AMnO_3$. Dans cette partie on a utilisé la méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans laquelle plusieurs approximations sont utilisées tels que l'approximation de la densité locale de spin LSDA et l'approximation du gradient généralisé GGA et GGA+U (introduction du coefficient U Hubbard). Enfin nous avons présenté nos résultats du calcul suivi d'interprétation physique des propriétés.

Ce travail s'achève par une conclusion générale, résumant les principaux résultats obtenus avec les interprétations physiques associées, tout en proposant les perspectives envisagées.

Chapitre I

Généralités sur les Semi-conducteur et les superréseaux

Les différents types de semi-conducteurs et leurs propriétés électriques sont étudiés dans ce premier chapitre. Cela commence par un rappel sur les notions de bases des hétérojonctions puis sont présentées : les caractéristiques et classes du super réseaux ; ainsi que les techniques de fabrications.

I.1.1. Définition

Les semi-conducteurs sont des matériaux présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les métaux et les isolants. Dans un semi-conducteur, un courant électrique est favorisé par deux types de porteurs : les électrons et les trous.

- la propagation se fait par l'intermédiaire d'électrons est similaire à celle d'un conducteur classique : des atomes fortement ionisés passent leurs électrons en excès le long du conducteur d'un atome à un autre, depuis une zone ionisée négativement à une autre moins négativement ionisée.
- La propagation par l'intermédiaire de trous est différente: Dans ce cas les charges électriques voyagent d'une zone ionisée positivement à une autre ionisée moins positivement par le mouvement d'un trou créé par l'absence d'un électron dans une structure électronique quasi- pleine.

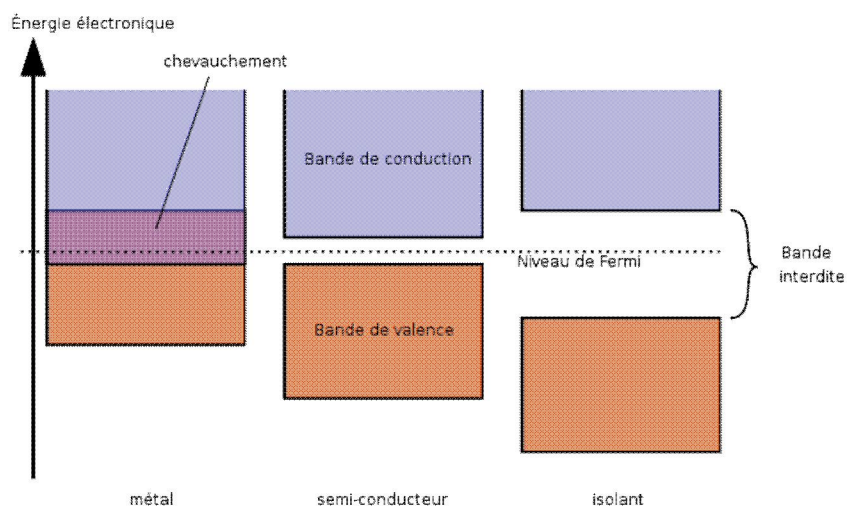
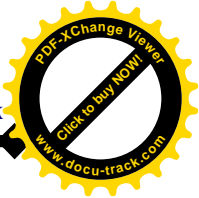
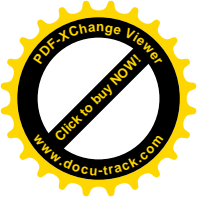


Fig.I.1. Dessin théorique établi selon la théorie des bandes d'énergie indiquant suivant les cas la position respective de la bande de valence et de la bande



- la conductivité électrique désigne la capacité d'un corps à conduire un courant électrique lorsqu'une tension lui est appliquée. C'est l'une des propriétés physiques qui varie le plus d'un corps à l'autre. Des métaux, tels que le cuivre (Cu), l'argent (Ag) et l'aluminium (Al), sont d'excellents conducteurs. Au contraire, des isolants tels que le diamant et le verre sont de mauvais conducteurs. Aux basses températures, les semi-conducteurs purs se comportent comme des isolants. A des températures élevées, ou en présence d'impuretés ou de lumière, la conductivité des semi-conducteurs s'accroît fortement, pouvant même devenir comparable à celle des métaux.

Le silicium pur (Z=14) est un semi-conducteur intrinsèque. Les propriétés d'un semi-conducteur peuvent être contrôlées en le dopant avec des impuretés déterminées: Des atomes de silicium sont substitués par d'autres atomes du III et V groupe du tableau périodique de Mendeliev (utilisant notamment l'aluminium, l'arsenic, le gallium et l'antimoine). Le tableau I-1 présente un extrait de la classification périodique des éléments, on peut aussi former des composés binaires (AsGa) et ternaires As (Ga-Al) [I-1].

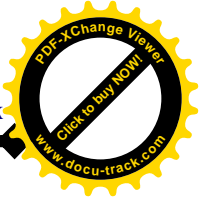
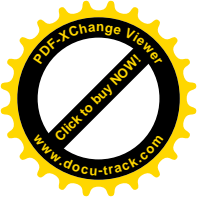
Tableau I-1 Extrait du tableau de Mendeleïev .

IIIa	IVa	Va
B	C	N
Al	Si	P
Ga	Ge	As
In	Sn	Sb

Un semi-conducteur présentant plus d'électrons que de trous est dit de type N, tandis qu'un semi-conducteur présentant plus de trous que d'électrons est dit de type P.

I.1.2. Bandes d'énergie

Les éléments de type IV (C, Si, Ge, Sn) possèdent une structure électronique de type (ns^2, np^2), qui peuvent former des orbitales σ et π liantes et anti-liantes. Lorsque ces atomes forment un réseau cristallin, l'énergie des orbitales liantes tend à diminuer, alors que celle des orbitales anti-liantes augmente (en fonction de la distance inter atomique). En parallèle, les niveaux d'énergie correspondant aux orbitales tendent à s'étaler autour d'un niveau moyen, Ce phénomène est appelé une bande d'énergie (niveau d'énergie permis).



La bande correspondant à l'orbitale σ anti-liante est nommée bande de conduction et celle correspondant à l'orbitale π liante est dite bande de valence.

Tant que l'énergie de la bande de conduction est inférieure ou comparable à celle de la bande de valence, des électrons peuvent circuler librement dans le cristal : le solide est conducteur. C'est le cas du magnésium. D'autres métaux comme le cuivre (Cu) ont des états vides dans la bande de valence. Dans cette situation, les électrons de la bande de valence peuvent conduire l'électricité en se déplaçant entre ces états et le matériau est considéré comme bon conducteur [I-W₁].

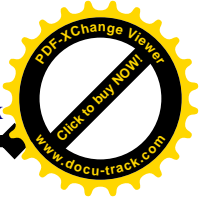
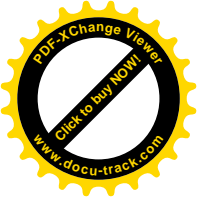
Si l'énergie de la bande de valence devient inférieure à celle de la bande de conduction, les électrons vont peupler tous les niveaux liants : le solide devient isolant au zéro absolu. La différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence est appelée gap du matériau. Si ce dernier est très important par rapport à l'énergie thermique, quasiment aucun électron ne peuple la bande de conduction : le matériau est isolant. A la température ambiante, cela signifie qu'avec un gap de 5eV on obtient un bon isolant. Pour le silicium, la bande de conduction contient quelques électrons produits par génération thermique qui suffisent à assurer une conduction minimale: le matériau est dit semi-conducteur. Les semi-conducteurs sont peu coûteux, fiables et d'une bonne durée de vie.

La valeur E_g de la bande interdite donne des caractéristiques électriques importantes à chaque semi-conducteur. Ces variations en fonction de la température peuvent être décrites approximativement par la fonction universelle ci-dessous :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{AT^2}{T+B} \tag{I-1}$$

Tableau I-2 Bande interdite de quelques semi-conducteurs.

Semi-conducteur	$E_g(0)$	A	B
Si	1.1700 eV	$4.730 \cdot 10^{-4} \text{ eV/k}^2$	636 k
Ge	0.7437 eV	$4.770 \cdot 10^{-4} \text{ eV/k}^2$	235 k
GaAs	1.5190 eV	$5.405 \cdot 10^{-4} \text{ eV/k}^2$	204 k



I.1.3. Electrons périphériques et trous

Les principaux semi-conducteurs sont le silicium (Si), le germanium (Ge), le sélénium (Se), l'arséniure (As)... etc.

L'accroissement de la conductivité en fonction de la température, de la lumière ou des impuretés s'explique par une augmentation du nombre des électrons de conduction, qui transportent le courant électrique. Dans un semi-conducteur pur tel que le silicium, les électrons périphériques d'un atome sont mis en commun avec les atomes voisins pour établir des liaisons covalentes qui assurent la cohésion du cristal. Ces électrons périphériques, dits électrons de valence, ne sont pas libres de transporter le courant électrique. Pour produire des électrons de conduction, les fabricants exposent à la température ou à la lumière les électrons périphériques, afin de rompre les liaisons covalentes : les électrons sont alors mobiles [I-W₂]. Les défauts ainsi créés, appelés «trous» ou «lacunes» participent au flux électrique. Ces derniers sont des porteurs de charge positive. Ces lacunes expliquent l'augmentation de la conductivité électrique des semi-conducteurs avec la température.

I.2. Semi- conducteur dopé

Le silicium cristallise en un réseau cubique à face centrée. Il appartient à la quatrième colonne du tableau de Mendeleïev, donc chaque atome est relié à ses voisins par quatre liaisons covalentes. Une agitation thermique peut rompre quelques liaisons et par conséquent les électrons correspondants sont libres de se déplacer dans le cristal.

Des trous, vides d'électrons sont situés dans la bande de valence. Les populations d'électrons libres (n) et de trous mobiles (p) sont égales, or celles-ci suivent la même loi de répartition énergétique symétrique par rapport au niveau de Fermi. Il faut donc que ce niveau de fermi soit dans ce cas, situé au milieu du gap (entre la bande de conduction et la bande de valence).

L'ajout d'impuretés au semi-conducteur, ou dopage, est un autre moyen d'augmenter la conductivité électrique du corps. Les atomes du matériau de dopage, ou dopant (donneurs ou accepteurs d'électrons), et ceux de l'hôte ont un nombre différent d'électrons périphériques. Le dopage produit ainsi des particules électriques chargées positivement (type p) ou négativement (type n). Ce concept est illustré par la figure (I.2), qui représente un cristal de silicium (Si) dopé au phosphore et à l'aluminium. Chaque atome de silicium dispose de quatre électrons périphériques (représentés par des points). Deux électrons (un

par atome) sont nécessaires pour former une liaison covalente entre deux atomes. Dans le silicium de type n, des atomes de phosphore (P) à cinq électrons périphérique remplacent des atomes de silicium, ils offrent donc des électrons supplémentaires (un par atome de phosphore), dans le silicium de type p, des atomes d'aluminium (Al) avec trois électrons périphérique entraînent un défaut d'électrons (création de charges positives) et engendrent la formation de trous (un par atome d'aluminium) [I-W₂]. Les électrons en excès ou les trous sont les porteurs de charges électrique dans le semi-conducteur.

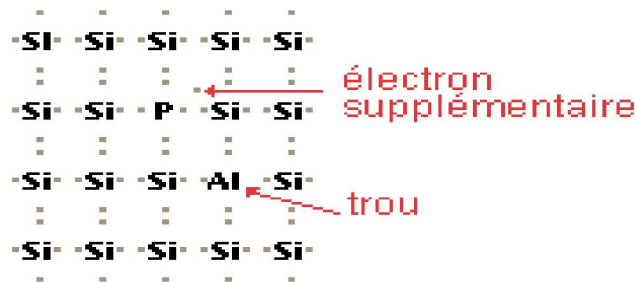


Fig.I.2. Atome de phosphore et d'aluminium en position substitutionnelle dans un réseau de silicium

I.3. Notion de gap direct et gap indirect

La famille des matériaux semi-conducteurs, à bande interdite peut être caractérisée par deux familles. Les matériaux à gap direct, comme la plupart des composés issues des colonnes III et V du tableau périodique des éléments chimiques et les matériaux à gap indirect comme le silicium (colonne IV). La notion de gap direct et indirect est liée à la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur: (voire figure I.3). Ce diagramme permet de définir spatialement les extrema des bandes de conduction et de valence. Ces extrema représentent, dans un semi-conducteur à l'équilibre, des domaines énergétiques où la densité de porteurs type p pour la bande de valence et type n pour la bande de conduction sont importantes.

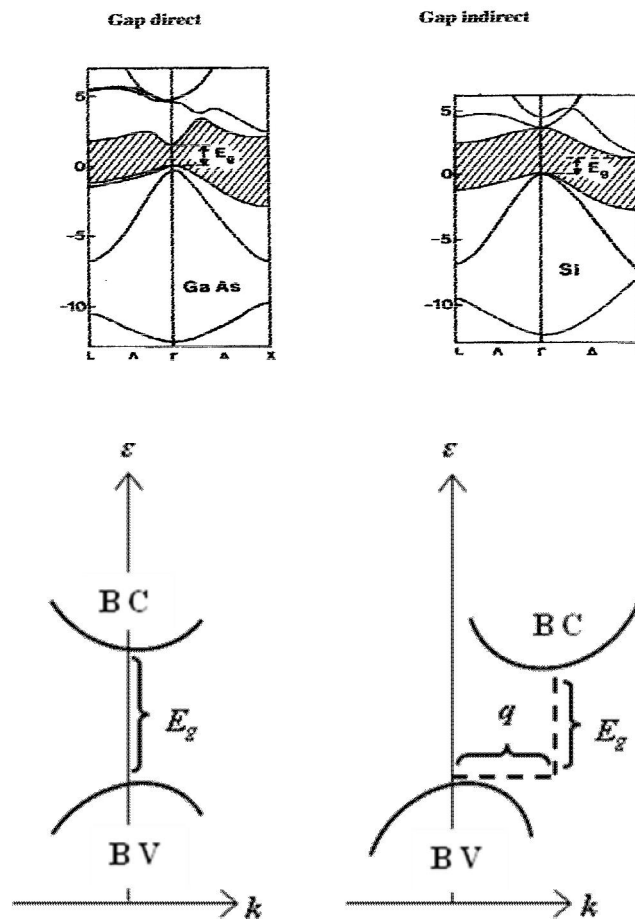


Fig.I.3. Structure de bande d'un semi conducteur à gap direct et à gap indirect [I-2].

On parle de semi-conducteur à gap direct, pour un semi-conducteur dont le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à valeur voisine du vecteur d'onde \vec{k} sur le diagramme $E(\vec{k})$ [I-3]. On parle de semi-conducteur à gap indirect, pour un semi-conducteur dont le maximum de bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situe à des valeurs distinctes du vecteur d'onde \vec{k} sur le diagramme $E(\vec{k})$.

Dans le cadre des applications en émetteur de lumière (interaction lumière/matière), on privilégie les matériaux à gap direct. Leurs extremums de bandes étant situés à des valeurs de \vec{k} semblables, les probabilités de recombinaisons radiatives des porteurs sont plus importantes car elles sont en accord avec le principe de conservation de la quantité de mouvement et donc du vecteur d'onde \vec{k} .

I.4. Jonction P-N

Une *jonction P-N* est créée par la mise en contact d'un semi-conducteur dopé N et d'un semi-conducteur dopé P. La jonction entraîne l'égalisation des niveaux de Fermi par décalage des bandes. Si l'on applique une tension positive du côté de la région P, les porteurs majoritaires positifs (les trous) sont repoussés vers la jonction. Dans le même temps, les porteurs majoritaires négatifs du côté N (les électrons) sont attirés vers la jonction. Arrivés à la jonction, soit les porteurs se recombinent (un électron tombe dans un trou) en émettant un photon éventuellement visible (LED), soit ces porteurs continuent leur course au travers de l'autre semi-conducteur jusqu'à atteindre l'électrode opposée : le courant circule, son intensité varie en exponentielle de la tension. Si la différence de potentiel est inversée, les porteurs majoritaires des deux côtés s'éloignent de la jonction, bloquant ainsi le passage du courant à son niveau. Ce comportement asymétrique est utilisé notamment pour redresser le courant alternatif.

La jonction P-N est à la base du composant électronique nommé «Diode», qui ne permet le passage du courant électrique que dans un seul sens. De manière similaire, une troisième région peut être dopée pour former des doubles jonctions N-P-N ou P-N-P qui forment les transistors bipolaires. Dans ce cas-là, les deux semi-conducteurs de même type sont appelés l'*émetteur* et le *collecteur*. Le semi-conducteur situé entre l'émetteur et le collecteur est appelé la *base*, et a une épaisseur de l'ordre du micromètre. Lorsqu'on polarise la jonction émetteur base en direct, celle-ci est passante alors que la jonction base collecteur est bloquée. Cependant la base est assez fine pour permettre aux nombreux porteurs majoritaires injectés depuis l'émetteur (fortement dopé) de la traverser avant d'avoir le temps de se recombiner. Ils se retrouvent ainsi dans le collecteur, produisant un courant contrôlé par la tension de base.

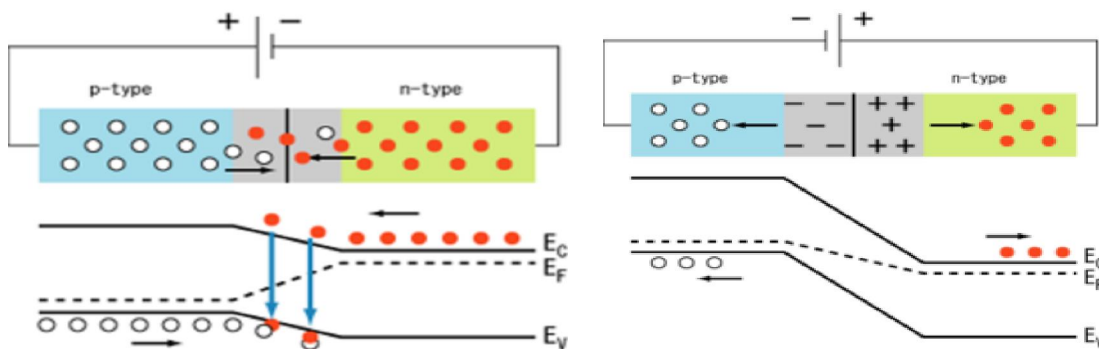
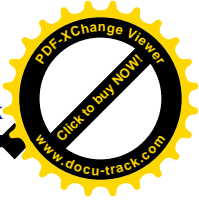
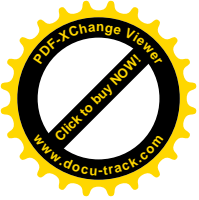


Fig.I.4. Jonction PN en polarisation directe et inverse



I.5. Différents types de semi-conducteurs

I.5.1. Semi-conducteur intrinsèque

Dans un semi conducteur pur, dit intrinsèque, les électrons libres sont créés par arrachement d'électrons de valence du réseau. Un électron libre laisse alors un trou vide. L'énergie thermique du cristal (des électrons libres en particulier) est utilisée dans l'échange énergétique de création d'une paire électron –trou. L'électron est alors dit libre parce qu'il peut se déplacer à énergie constante à travers le cristal [I-W₄].

Alors que le trou laissé dans la bande de valence peut être comblé par un électron de valence voisin et de même niveau énergétique. Cet électron, en comblant ce trou, en crée malgré tout un autre sur l'atome d'où il vient. ainsi de comblement en comblement, un trou peut se déplacer dans le cristal d'atome en atome, comme s'il était libre. On peut modéliser ce trou par une pseudo particule libre; de charge positive ayant une masse, et réagissant au champ électrique. Ce trou peut donc participer à l'installation d'un courant électrique qui vient s'ajouter au courant d'électrons (figure I.6).

La mobilité des électrons μ_n est différente de celle des trous μ_p aussi, en régime d'écoulement visqueux, la densité de courant J dans un semi conducteur, soumis au champ E est donnée par :

$$\vec{J} = \sigma \cdot \vec{E} = q \cdot \vec{E} (n \cdot \mu_n + p \cdot \mu_p) \tag{I.2}$$

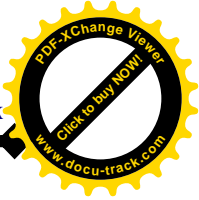
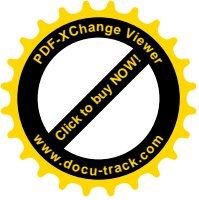
σ est la conductivité, n et p sont respectivement les concentrations d'électrons et de trous. Bien sur, pour un semi conducteur intrinsèque (pur ou de concentration compensée en impuretés). Les charges libres sont d'origine thermique et $n = p = n_i$.donc :

$$\sigma_i = q \cdot n_i (\mu_n + \mu_p) \tag{I.3}$$

Même en dehors de champs électriques appliqués, les porteurs libres sont animés d'une agitation thermique. Ils sont donc le siège de dérives, qui induisent de véritables courants électriques. S'ils sont soumis à un gradient de densité. Le flux de dérive est donné par la loi de Fick:

$$\vec{\phi}_n = - D_n \cdot \vec{\text{grad}} (n) \tag{I.4}$$

Où D_n désigne le coefficient de diffusion (relié à la mobilité et la température).



I.5.2. Semi-conducteur extrinsèque

Bien que les semi-conducteurs intrinsèques possèdent une conductivité électrique très dépendante de la température et de la largeur de la bande interdite, ils ne peuvent pas être utilisés dans la fabrication des composants électroniques tels que les diodes, transistors etc.

Il y a deux raisons majeures à cette limitation :

1. A la température ambiante ($T=300\text{k}$) beaucoup de semi-conducteurs intrinsèques se comportent encore comme des isolants.
2. Les concentrations en électrons et en trous sont toujours égales dans un semi-conducteur intrinsèque : $n= p$.

Pour remédier à ces facteurs limitatifs, on introduit d'une manière contrôlée des atomes étrangères (impuretés chimiques) à l'intérieur du semi-conducteur intrinsèque : c'est le dopage du semi-conducteur. La quantité d'impuretés introduite est de l'ordre de **1** atome étranger pour 10^8 atomes du semi-conducteur [I-4]. Ces atomes des étrangers sont choisis parmi ceux qui peuvent se mettre en position de substitution à l'intérieur du semi-conducteur. Ceux sont souvent des atomes de mêmes grosseurs que les atomes du semi-conducteur. Pour le Si et le Ge les atomes de dopage sont des atomes de la colonne III (B, Al, Ga, In) ou de la colonne V (P, As, Sb, Bi).

Un semi-conducteur où on a introduit des impuretés de dopage est dit un semi-conducteur extrinsèque.

I.5.2.1. Semi-conducteur extrinsèque type n

Les atomes de silicium ou de germanium cristallisent dans une structure où chaque atome est relié à 4 atomes voisins par des liaisons covalentes impliquant 2 électrons pour chaque liaison. Si on introduit un atome ayant 5 électrons de valence (phosphore, arsenic ou antimoine), cet atome prend la place d'un atome du cristal : 4 des électrons de l'impureté participèrent aux 4 liaisons avec les 4 atomes voisins du cristal. Le 5^{ème} électron restera célibataire. A cet atome d'impureté est associé un niveau d'énergie appelé niveau donneur qui se situe juste en dessous de la bande de conduction l'écart entre ce niveau et la bande de conduction étant faible, un électron d'un niveau donneur peut facilement passer dans la bande de conduction sous l'action de l'agitation thermique et augmenter la conductivité électrique. A température ambiante, presque toutes les impuretés sont ionisées et la conductivité devient une conductivité de type n lorsqu'on augmente le dopage.

I.5.2.2. Semi-conducteur extrinsèque type p

Si on introduit un atome d'impureté trivalent (bore, aluminium ou gallium), cet atome en ce plaçant dans le réseau ne peut saturer que 3 liaisons sur 4. Il manque donc une liaison par atome d'impureté auquel correspond un niveau d'énergie situé juste au dessus de la bande de valence, ce niveau est appelé niveau accepteur. Au zéro absolu, ces niveaux accepteurs sont vides ; lorsqu'on augmente la température. Ils peuvent être occupés par des électrons provenant de la bande de valence. Les niveaux libres de cette dernière engendrent des trous et la conductivité devient de type p lorsqu'on augmente le dopage.

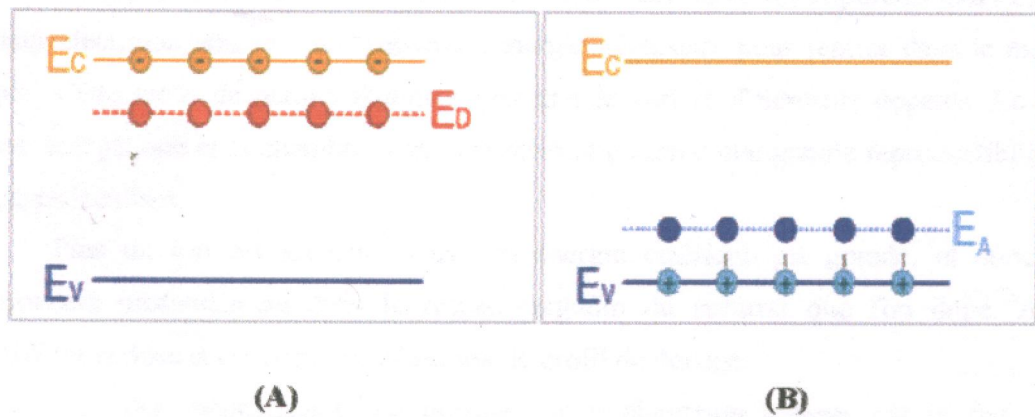
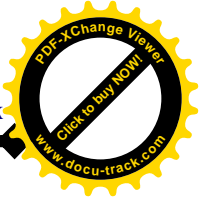
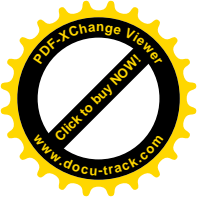


Fig. I.5. Situation des 2 types de S/C extrinsèque au zéro absolu

I.6. Interaction lumière et semi-conducteur

Les propriétés optiques des semi-conducteurs font intervenir non seulement la répartition des états d'énergie (niveaux discrets ou bandes) permis pour les électrons, mais également les divers processus par lesquels les électrons peuvent changer de niveaux d'énergie. On distingue des transitions radiatives dans lesquels l'énergie gagnée (ou perdue) par un électron est amenée (ou emportée) sous forme de rayonnement. Donnant lieu à une absorption (ou émission) de photon, et des transitions non radiatives dans lesquels l'énergie est échangée avec le réseau cristallin sous forme de phonons (quantum de vibration du réseau) ou avec d'autres porteurs libres.

La création d'une paire électron-trou dans un semi-conducteur peut être obtenue en éclairant le matériau avec une lumière de longueur d'onde suffisamment courte. L'énergie des photons doit être supérieure au gap, d'où la longueur d'onde sera inférieure à $(\hbar c / E_g)$. Avec \hbar représentent la constante de Plank réduite C et la vitesse de la lumière.



I.7. Masse effective des porteurs de charge

On définit la notion de masse effective de façon classique en tenant compte des interactions entre l'électron et son environnement. Soit une particule quasi-libre de charge « e » et de masse m_0 évoluant dans un cristal de dimension finie. La particule est soumise à :

- \vec{F} : la force extérieure appliquée ;
- \vec{F}_i : la résultante de toutes les forces d'interaction entre la particule et la structure.

Si m_0 est la masse de la particule [I-5], la mécanique classique donne :

$$\vec{F} + \vec{F}_i = m_0 \vec{\gamma} \tag{I.5}$$

donc
$$\vec{F} = \left(m_0 - \frac{\vec{F}_i}{\vec{\gamma}} \right) \vec{\gamma} \quad \text{et} \quad \vec{F} = m^* \vec{\gamma} \tag{I.6}$$

On introduit une particule fictive de masse m^* (seule intervient la force extérieure) dont l'état est identique à celui de la particule réelle (accélération, énergie). Dans le cristal, on redéfinit la masse de l'électron par :

$$\frac{1}{m_{i,j}} = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial \kappa_i \partial \kappa_j} \tag{I.7}$$

Dans le cas d'un cristal tridimensionnel, le résultat n'est plus trivial et se présente sous la forme d'un tenseur à neuf composantes. La masse m^* est constante si $E(k)$ est parabolique.

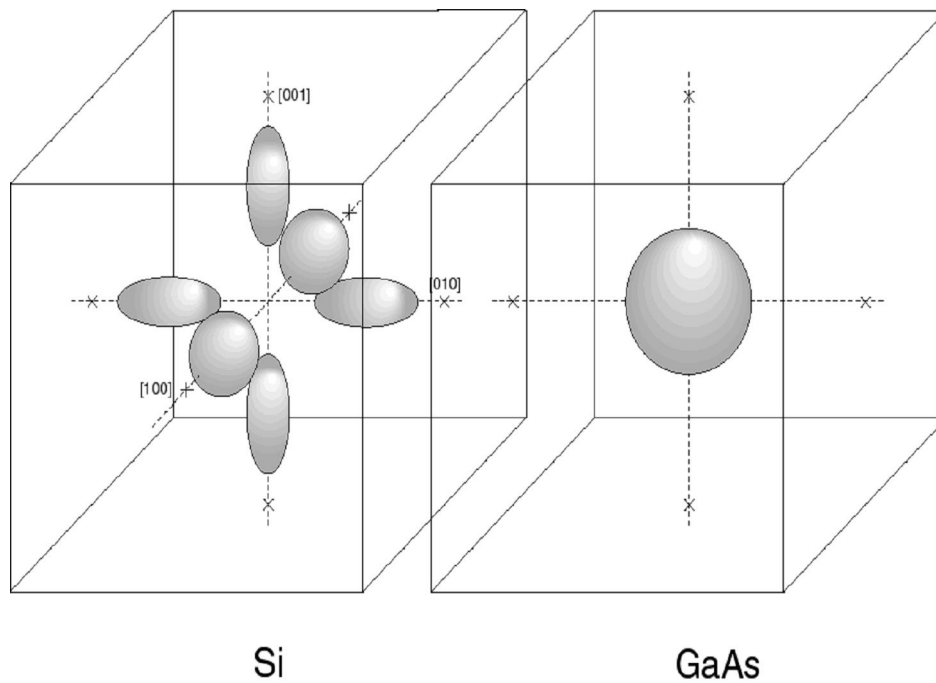


Fig. I.6. Surfaces d'énergie constante dans un semi-conducteur. A gauche, la masse est anisotrope (Si), à droite, la masse est isotrope (GaAs)

Dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct (GaAs), la masse effective est isotrope. Dans le cas d'un semi-conducteur à gap indirect (Si ou Ge), on peut définir des masses longitudinales et transverses dans certaines directions de l'espace (fig.I.6).

I.8. Superréseaux

La recherche de composants électroniques fonctionnant en très haute fréquence demande des matériaux de très grande mobilité.

C'est dans ce contexte que la physique quantique a utilisé ce principe de semi-conducteurs pour créer un nombre de type hétérostructures obtenue en juxtaposition des couches de plusieurs matériaux dotées de propriétés physiques différentes constituants des réseaux à multi puits quantiques communément appelés superréseaux.

Ces travaux portés sur l'étude de la croissance d'hétérostructures a été largement poussés, depuis 1940, les premiers superréseaux ont été réalisés pour la diffraction des rayons x [I-6], ensuite pour produire des polariseurs et des monochromateurs pour les neutrons. Très rapidement on s'est rendu compte de l'importance de l'inter diffusion dans ces structures a été largement concrétisée.

I.8.1. Définition

Un superréseau (SR) est un empilement de couches ultrafines de semi-conducteurs (quelques dizaines d'Angstrom d'épaisseurs) alternées périodiquement N fois selon l'axe de croissance. Les termes superréseaux et multicouches sont généralement employés de façon équivalente.

L'idée d'une structure de basse dimension a été proposée pour la première fois en 1969 par Esaki et al [I-7]. Son avantage est de présenter une discontinuité de bords de bandes de conduction et de valence à l'interface des deux semi-conducteurs. Le matériau à faible gap joue le rôle d'un puits de potentiel pour les électrons et l'autre, celui d'une barrière [I-8]. Ainsi un profil de potentiel périodique résultant d'une succession de puits et de barrières est obtenu figure (I.7-8).

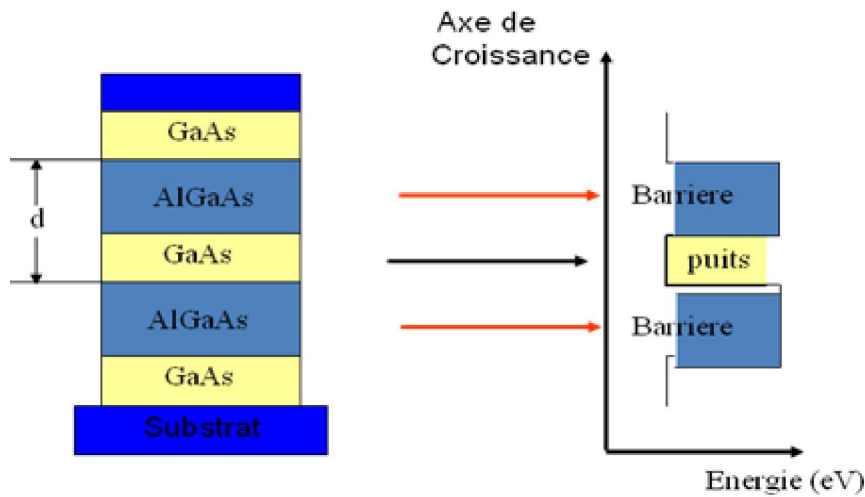


Fig. I.7. Superréseau à puits et barrières rectangulaires

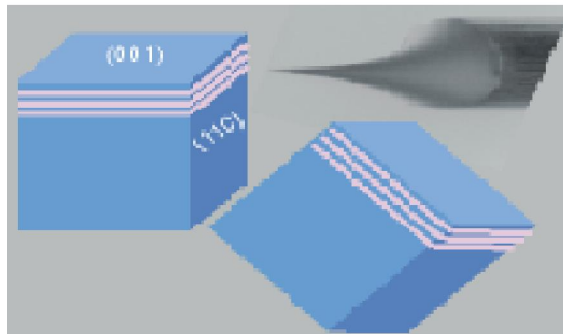


Fig. I.8. Principe de l'observation par microscopie à effet tunnel STM d'un substrat semi-conducteur III-V et une succession de puits quantiques (représentés par les lignes blanches) situés à proximité du bord de l'échantillon.

I.8.2. Types de superréseaux

Plusieurs variantes de superréseaux ont été proposées dans la littérature et développées expérimentalement à savoir :

I.8.2.1. Superréseaux à puits et à barrières rectangulaires

Cette structure est la plus utilisée car elle présente un profil de potentiel très simple à étudier figure (I.7). Ce profil est obtenu à partir de la mise en contact de deux types de matériaux A et B ayant un accord de maille presque idéal (de l'ordre de 10^{-3}) et des structures de bandes différentes, telles que GaAs/ AlAs (la valeur du bande offset dans ces types de matériaux est de l'ordre de 85 %) [I-8].

En utilisant ce type de SR plusieurs composants électroniques très utiles ont été fabriqués, tels que les photos détecteurs [I-9] et les diodes lasers [I-10].

I.8.2.2. Superréseaux à dents de scie

Cette structure est obtenue à partir d'une modulation de la composition du matériau utilisé, tel que le $Al_xGa_{1-x}As$, dans chaque période pour obtenir un gap dégradé linéairement allant d'une valeur maximale qui forme le grand gap, jusqu'à une valeur minimale qui donne le petit gap [I-11,12]. Ainsi plusieurs formes de profil sont obtenues selon la modulation utilisée figure (I.10).

Ces systèmes présentent des propriétés physiques très intéressantes, d'où viennent leurs applications technologiques dans la fabrication des rectificateurs [I-13] et des photomultiplicateurs [I-14].

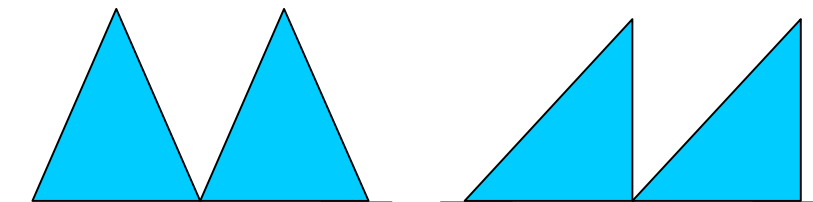


Fig. I.9. Structure double barrière à dents de scie.

I.9. Classes de SR

Le diagramme énergétique de la structure qui est représenté dans la figure (.I.12) montre que la différence de gap E_g est distribuée entre les bandes de conduction et de valence de deux manières différentes suivant la différence des affinités électroniques des semi-conducteurs.

En utilisant deux hétérojonctions, il est possible de donner un profil au potentiel pour les porteurs correspondant à un puits quantique. La superposition des matériaux impose naturellement, aux électrons ou aux trous, un point le long de l'axe de croissance.

Celui -ci va permettre de confiner les porteurs, ainsi il existe deux classes de SR [I-15] :

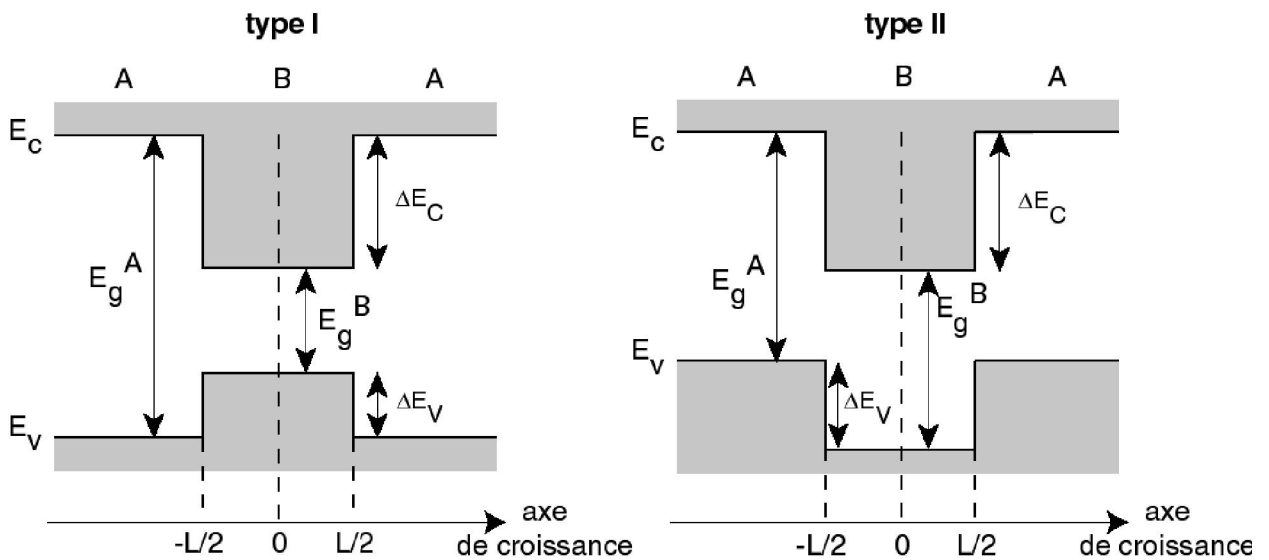


Fig. I.10. Profil de potentiel dans un puits quantique de type I et type II

1.9.1. SR type I

Les électrons et les trous dans ce type de SR sont confinés dans les mêmes matériaux. C'est dû au fait aux gaps des matériaux constituant le SR qui sont directs: tels que AlGaSb/GaAs et GaSb/AlSb [I-16].

1.9.2. SR type II

Les électrons et les trous sont séparés spatialement, c.à.d. ils sont confinés dans des régions adjacentes de la structure, car les gaps sont indirects; tels que GaSb/InAs [I-15,16] et InP/Al_{0.48}In_{0.52}As [I-15].

Un cas intermédiaire peut être obtenu dans $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{GaSb}_{1-y}\text{As}_y$, par un choix judicieux des compositions x et y , ce système peut-être du type I ou II.

D'autres cas aussi intéressants que les premiers sont obtenus:

- i- dans le HgTe/CdTe [I-15] (fig. I.13) où le HgTe possède un gap nul,
- ii- dans le GaSb/InAs où la différence des bords de bande est négative, permettant l'ouverture d'une fenêtre dans le SR [I-16] (fig. I.14).

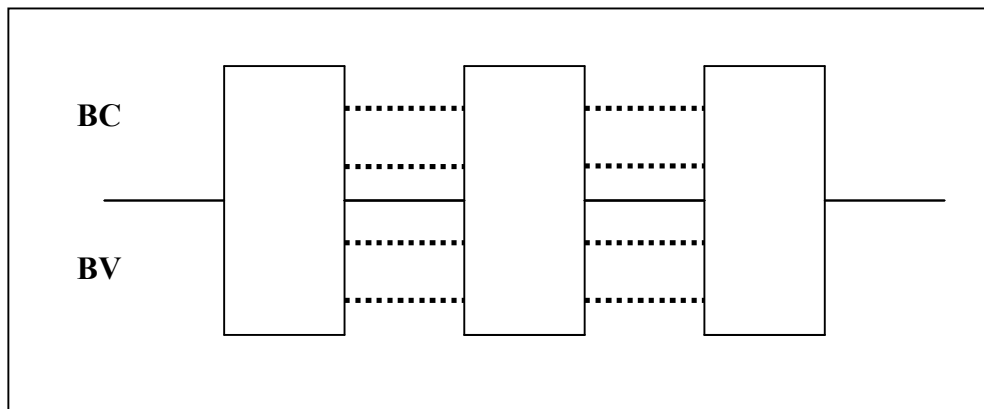


Fig. I.11. Superréseaux à gap nul.

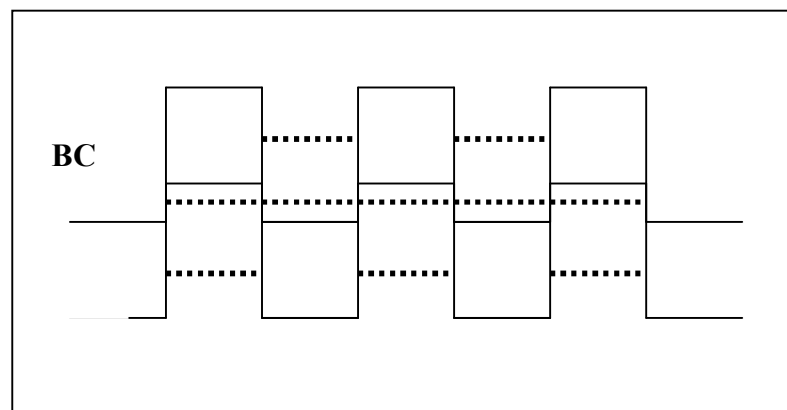


Fig. I.12. Ouverture d'une fenêtre dans le SR

I.10. Techniques de fabrication

La croissance des nanostructures, fait l'objet de ce chapitre sans donner l'importance à l'étude systématique et l'influence des conditions de croissance.

On résume les mécanismes de croissance ainsi que les paramètres essentielles régissant la morphologie des ces dispositifs optiques et électroniques tels les diodes laser [I-17] et les transistors MODFET (Modulated Doped Field Effet Transistor) [I-18]. Ces applications

ont permis le développement de nombreuses techniques permettant la croissance de ses matériaux.

I.10.1. Epitaxie par jet moléculaire (EJM ou MBE)

L'épitaxie est une étape technologique consistant à faire croître du cristal sur du cristal. Etymologiquement, "épi" signifie "sur" et "taxi", "arrangement". La technique va donc consister à utiliser un substrat comme germe cristalline de croissance et à faire croître la couche par un apport d'éléments constituant la nouvelle couche. La couche épitaxie peut être dopée ou non dopée. On parlera dans le cas ou :

- Les matériaux sont identiques, d'homo épitaxie ; par exemple, épitaxie d'une couche n- une couche n+, impliquée dans la jonction collecteur-base d'un transistor bipolaire permettant une meilleure tenue en tension de cette jonction polarisée en inverse fig. (I.15)
- Les matériaux sont différents, d'hétéroépitaxie ; par exemple croissance d'une couche de $Ga_xAl_{1-x}As$ sur une couche de GaAs ; cet assemblage permet la fabrication de super réseaux ou de couches à forte mobilité destinées aux transistors HEMT (High Electron Mobility Transistor).

Dans ce dernier cas, la croissance ne sera possible que s'il y a accord de maille, c'est à dire même réseau cristallin et paramètres de maille très voisins (distance entre atomes peu différents pour le nouveau réseau ; quelque 1 à 2 % au maximum d'écart).

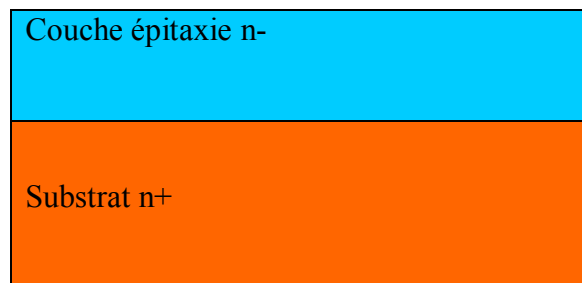


Fig. I.13. Exemple d'une épitaxie n- sur un substrat de type n+ ; on dira que le substrat est épitaxie.

I.10.1.1. Technique expérimentale de l'épitaxie

Cette technique consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination sur le parcours. Le principe de la source est l'évaporation sous vide (cellule de Knudsen) par chauffage. Les sources d'évaporation peuvent être de nature et de dopage différents ; pour chaque élément évaporé, il faut adapter la puissance de chauffe de cellules mais aussi du porte-substrat. Par le contrôle des cellules d'évaporation, on crée un jet de molécules en direction du substrat ; on peut ainsi réaliser couche par couche des structures très complexes telles que les Superréseaux, les diodes laser, les transistors à forte mobilité d'électron (HEMT). On obtient ainsi une très grande précision de croissance, des jonctions très abruptes, mais cette opération est très lente et ne concerne qu'un seul substrat à la fois. La vitesse de croissance est de l'ordre de 1nm par minute. Cette technique est donc très coûteuse et ne concerne que des dispositifs à très forte valeur ajoutée.

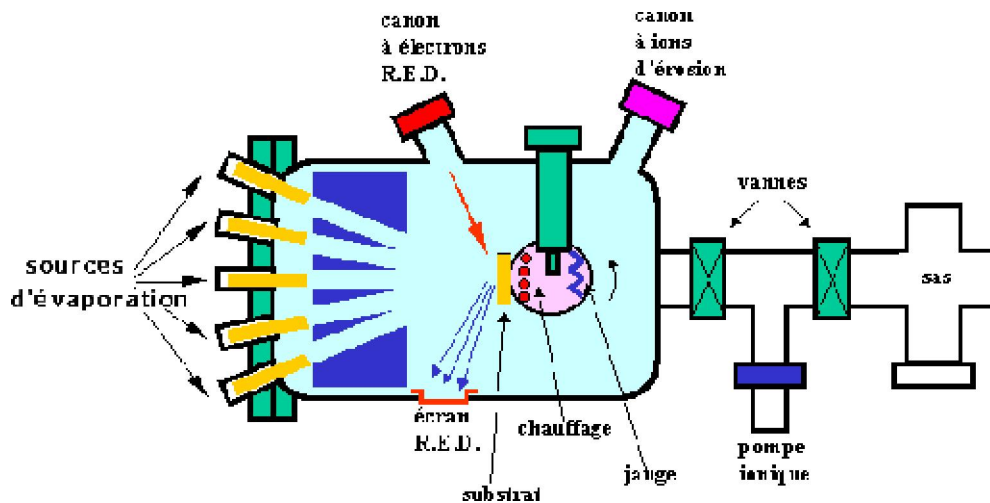


Fig. I.14. Bâti d'épitaxie par jet moléculaire [I-15]

I.10.1.2. Mécanisme physique de base de l'épitaxie

Pour comprendre la croissance épitaxiale, il faut s'attarder sur la possibilité de fixation des atomes en présence près de la surface et leur accrochage possible au réseau cristallin. Il faut d'une part que les atomes puissent se déplacer au niveau de la surface pour atteindre un site cristallin ou éventuellement quitter cette surface. Pour cela, il est nécessaire d'apporter de l'énergie qui est en générale sous forme thermique. Plusieurs situations peuvent se présenter en fonction du lieu de collage des atomes à la surface avant réalisation

des liaisons chimiques, tel que représenté sur la figure (I.17). Les 3 mécanismes prépondérants sont les suivants :

1. Un atome arrive sur la surface et repart de celle-ci, la liaison possible n'étant pas suffisante pour "accrocher " l'atome (A),
2. Un atome tombe dans un trou du réseau et établit immédiatement, vu son environnement, plusieurs liaisons qui le fixent définitivement dans le cristal (B),
3. Un atome s'accroche sur le bord d'une marche et reste en moyenne lié(C).

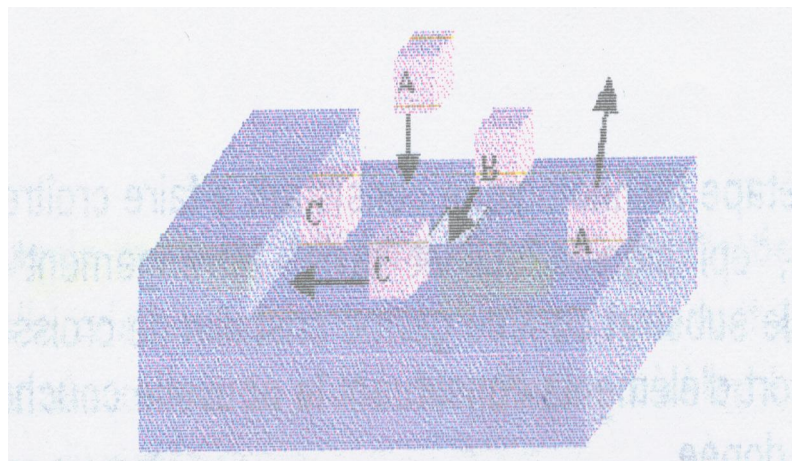


Fig. I.15. Mécanismes élémentaires de la croissance épitaxie. Les atomes dans les trous où contre les marches établissent des liaisons qui les "collent".

L'analyse de ces 3 mécanismes (dont la présentation a été simplifiée) montre facilement que les trous seront les premiers bouchés et que la croissance se fera couche atomique par couche atomique à condition que l'apport d'atomes soit bien dosé et que ces derniers aient une énergie suffisante pour se mouvoir à la surface et atteindre les sites d'accrochage. Ces conditions vont dépendre de la méthode expérimentale utilisée.

I.10.2. Epitaxie en phase liquide

Cette technique consiste à faire croître le cristal par la mise en contact du substrat avec une source liquide d'espèces réactives. Cette technique largement répandue dans les années 1970 présente l'avantage d'un faible coût et d'un appareillage simple figure (I-18). Il faut Bien contrôler les échanges thermiques pour éviter de liquéfier le cristal existant.

Cette méthode présente l'avantage d'être très rapide, la vitesse de croissance peut être de l'ordre du micron par minute mais bien sur n'a pas du tout la même précision que l'EJM.

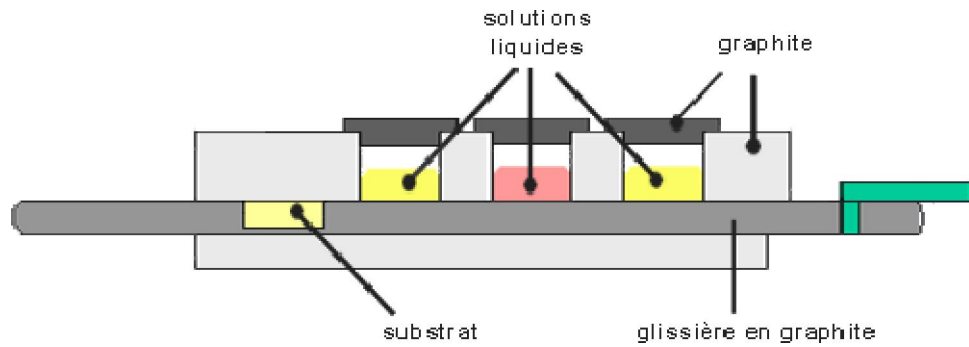


Fig. I.16. Dispositif multi bain d'épitaxie en phase liquide.

I.10.3. Epitaxie en phase vapeur (VPE ou CVD)

Cette opération consiste à faire croître le cristal à partir de sources de gaz contenant les éléments dopants. Dans le réacteur, les gaz se dissocient pour fournir par exemple le silicium qui se dépose à la surface des plaquettes. Pour assurer une bonne croissance ces dernières sont chauffées. Suivant la température de croissance, les réactions mises en jeu sont très différentes et qu'elles peuvent même conduire à des effets négatifs. Il faudra donc aussi contrôler les équilibres chimiques par injections de gaz contenant en général du trichlorosilane, du HCl et de l'hydrogène, résultant de la décomposition de la source figure (I-19).

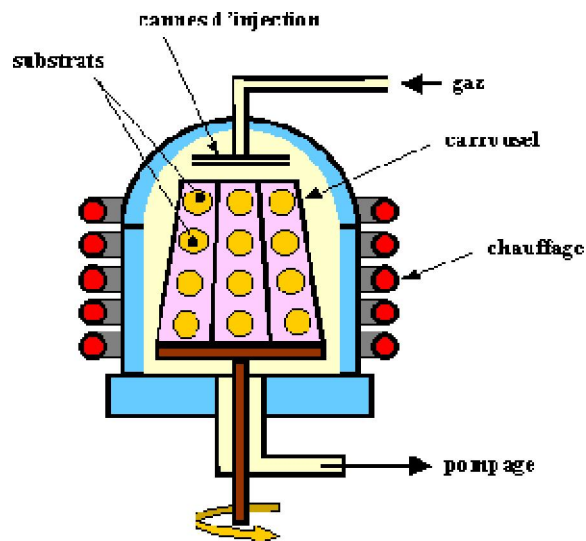
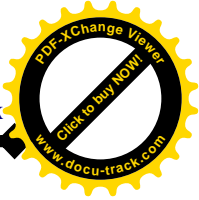
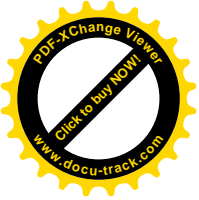


Fig. I.17. Banc d'épitaxie en phase vapeur.



I.11. CONCLUSION

Dans ce chapitre certaines notions générales sur les semi-conducteurs et les SR ont été introduites. Un développement considérable des techniques de croissance a permis la fabrication de ces matériaux. Parmi les méthodes les plus perfectionnées on peut citer: la MBE et la MOCVD.

En utilisant la propriété du désalignement des bords de bande à l'interface suivant l'axe de croissance, ces techniques ont ouvert la perspective pour l'élaboration d'un choix très vaste de types de SR:

- les SR à puits et à barrières rectangulaires, une structure utilisée très souvent vue la facilité de sa croissance et la simplicité de son étude tout en exposant des propriétés fascinantes résidant dans sa capacité de confinement des états électroniques.

- les SR à dents de scie avec leurs différentes formes. Ceux ci sont difficilement obtenus pour les faibles périodes à cause de quelques critères expérimentales liés à la modulation de la composition du matériau utilisé dans chaque période.

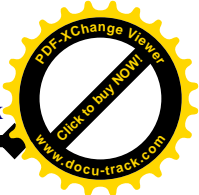
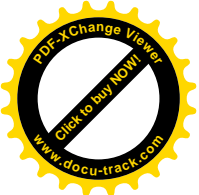
La largeur des puits dans les SR étant inférieure au libre parcours moyen de l'électron, celui ci ne subit aucune collision durant plusieurs périodes.

Dans les SR des phénomènes spectaculaires sont observés:

- l'effet tunnel interbande où les porteurs de charges passent d'une bande à l'autre.
- l'effet tunnel intrabande où le transport de charges s'effectue dans la même bande.

Par conséquent ces dispositifs trouvent des applications technologiques intéressantes, comme les lasers à longueurs d'onde variables et les diodes à ETR inter-bandes.

L'application électronique des SR impose la compréhension du comportement de l'électron, pour cela ce travail est orienté vers l'étude du profil de la bande de conduction. La notion de discontinuité des bords de bande et de la masse effective au niveau des interfaces s'est avérée le problème principal dans la détermination des propriétés des SR. La différence de la masse entre les matériaux constituant le SR induit une limite de validité pour les conditions de continuité.

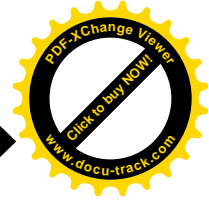


REFERENCES

- [1]. Romain Maciejko, optoélectronique, p 151(2002).
- [2].H.Mathieu, Physique des semi-conducteurs et composants électroniques, edt Masson, p 27-29, 5^e édition (2001).
- [3]. H.Mathieu, Physique des semi-conducteurs et composants électroniques, edt Masson, 3^e édition (1996).
- [4]. A –SAIDANE, physique des semiconducteurs tome II, p 22-23 (1993).
- [5]. F- FOSSARD, thèse de doctorat en sciences de l'université Paris xiorsay Page 12-13-14 (2002).
- [6]. D.W.M .Dumond and J.P Youtz, Journal of Applied PHYSICS, V0.11 P357, (1940).
- [7]. R. Tsu and L.Esaki, App, Phys. Lett . 50,157 (1975).
- [8]. A .Chomette ,B.Devraud , P.Auvray ,A.Regreny ,J.App.Phys.59,3835 (1986).
- [9]. C.M. Tan,J.M.Xuand S.Zukotynsky , J.App.Phy.67,3011(1990).
- [10]. R.Q .Yang and J.M.Xu ,App.Phys .Lett .59,181(1991).
- [11]. F. Capasso , S.Luryi,W.T .Sang,C.G .Bethea ,and B.F. Levine,Phys. Rev. Lett. 51,2318 (1983).
- [12]. J. A. Brum,P.Voisin and G .Bastard , Phys . Rev.B33, 1063 (1986)
- [13]. C.L. Allyn, A.C .Gossard and W. Wiegmann, App. Phys. Lett.36, 373 (1980)
- [14]. F.Capasso, W .T .Sang, and G.F. Williams, IEEE, Trans.Electron. Devices 30,381 (1983)
- [15]. E. F. Shubert, J. E. Cunningham, and W. T. Sang, Phys. Rev. B 36, 1348 (1987).
- [16]. D. L. Smith and C. Mailhot, Rev. Mod. Phys. **62**, 173 (1990).
- [17]. G. Bastard, “Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures”, Edition de Physique (1989).
- [18]. M. J. Ludowise, W. T. Dietze, C. R. Lewis, M. D. Camras, N. Holonyak, B. K. Fuller and M. A. Nixon, App. Phys. Lett. **42**, 487 (1983).

WEB-GRAPHIE

- W₁- <http://fr.encarta.msn.com> © 1997-2008.
- W_{2,3}- [http://fr. http://wikipedia.org /wiki/ semi- conducteur.](http://fr.wikipedia.org/wiki/semi-conducteur)
- W₄- [http://fr. Composants de l'électronique.](http://fr.Composants de l'électronique)



II.1. Introduction

Dans ce chapitre une variété de méthode est présentée avec différentes approximations permettant d'étudier les différentes propriétés des SR (énergie, masse effective, la largeur de mi-hauteur, temps de l'effet tunnel résonnant,...) ont présenté un intérêt majeur de plusieurs études aussi bien expérimentales que théoriques.

Depuis une vingtaine d'années, plusieurs méthodes de calcul tels que le modèle de Kronig Penney [1], liaison forte [2-3], Fonction d'Airy [4], matrice de transfert [5-6], ont suscité un grand intérêt en raison de leur caractère modèle pour la structure de bande et leur grande sensibilité aux propriétés structurales développées.

II.2. Approximations de base

Ce chapitre est consacré au traitement des différents formalismes qui permet le calcul de la structure de mini bande ainsi que le coefficient de transmission.

A cet effet les approximations suivantes sont considérées [7-8]:

- Approximation de la masse effective.
- Approximation de la fonction enveloppe et les conditions de continuité de Bastard .

II.2.1. Approximation de la masse effective

Le choix de la masse effective est encore problématique [9] pour des structures à très forte hauteur de barrière de potentiel.

L'hamiltonien d'un électron dans un cristal soumis à un champ extérieur s'écrit:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + V(\vec{r}) + W(\vec{r}) \quad (\text{II.1})$$

Où $V(\vec{r})$ représente le potentiel cristallin, $W(\vec{r})$ la perturbation extérieure et \hbar la constante de Planck réduite.

Vu la complexité de la résolution de l'équation de Schrödinger, due au potentiel cristallin $V(\vec{r})$, une approximation de la masse effective a été faite permettant d'obtenir des solutions approchées. Celle ci consiste à remplacer l'électron quasi-libre par un quasi-électron libre, c.à.d. le mouvement d'une particule de masse m_0 dans un cristal de potentiel $V(\vec{r})$ est semblable au mouvement d'une particule libre de masse m^* dans le vide.

Théoriquement le terme $-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + V(\vec{r})$ est remplacé par $-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + E_c$ où E_c représente le minimum de la bande de conduction, la masse effective est définie par:

$$m_{ij}^{*-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \Big|_{\vec{k}_0} \quad (\text{II.2})$$

m^* est la masse effective comportant toutes les complexités du potentiel $V(\vec{r})$, elle est définie par la dérivée seconde de l'énergie au voisinage d'un extremum \vec{k}_0 de la surface iso-énergétique [10].

Le domaine de validité de cette approximation concerne des situations où la masse varie faiblement en fonction de la position, c.à.d. au voisinage de l'extremum \vec{k}_0 .

L'étude des Superréseaux à interfaces abruptes (**fig.II.1**) présentant une symétrie parfaite dans la direction de croissance nécessite l'application de l'approximation de la masse effective associée à quelques modèles théoriques [11], afin d'explicitier des propriétés importantes tels que l'existence de la structure de minibandes, l'effet tunnel résonant (ETR), la résistance différentielle négative (RDN), etc...

II.2.2. Fonction enveloppe et conditions de continuité

La discontinuité de la masse effective au niveau des interfaces pose un problème, celui d'écrire les conditions de continuité de l'équation de Schrödinger à l'interface et de pouvoir appliquer l'approximation de la masse effective, malgré sa dépendance de la position.

Ben Daniel et al [12] ont démontré l'invalidité des conditions de continuités (C.C) conventionnelles, c.à.d. celles qui décrivent le superréseaux comme un bloc de semi-conducteurs et ne prenant pas en compte la discontinuité de la masse effective aux interfaces.

Bastard [13] a proposé une forme intuitive plus simple de C.C. (**fig.II.1**) vérifiée par la fonction enveloppe $\psi(z)$ et sa première dérivée:

$$\psi(z^-) = \psi(z^+) \quad (\text{II.3.a})$$

$$\left(\frac{1}{m_a} \right) \frac{\partial}{\partial z} \psi(z^-) = \left(\frac{1}{m_b} \right) \frac{\partial}{\partial z} \psi(z^+) \quad (\text{II.3.b})$$

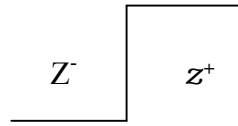
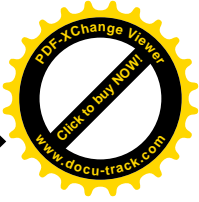
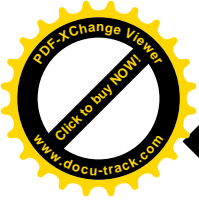


Fig.II.1 Interface abrupte

Cette forme de C.C. n'est applicable que pour des fonctions de Bloch dont la partie périodique varie très faiblement au niveau des interfaces:

$$u_A(\vec{x}_0) \approx u_B(\vec{x}_0) \tag{II.4}$$

$u_A(\vec{x}_0)$ et $u_B(\vec{x}_0)$ décrivent les parties périodiques des fonctions d'ondes des matériaux A et B à la position d'interface \vec{x}_0 .

Cette nouvelle écriture a été confirmée expérimentalement par Galbraith et al. [14].

L'application de cette forme empirique de C.C. a apporté des corrections importantes dans l'étude de l'effet tunnel résonant [15-22].

II.3. Modèles théoriques

L'équation d'onde de Schrödinger d'un électron d'énergie incidente E s'écrit sous la forme suivante [23-25]:

$$\frac{1}{m^*(z)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) + \frac{2}{\hbar^2} [E - V(z)]\psi(z) = 0 \tag{II.5}$$

Où z est la distance le long de l'axe de croissance, $m^*(z)$ la masse effective de l'électron dans chaque monocouche, \hbar la constante de Planck réduite, ψ la fonction d'onde dans la direction croissante du SR, et $V(z)$ le profil de potentiel.

Le profil $V(z)$ est considéré comme l'énergie du minimum de la bande de conduction par rapport à une origine supposée prise au niveau de la BC du matériau jouant le rôle du puits.

La résolution de l'équation (III.5) utilisant les approximations citées précédemment permet:

- le calcul de la relation de dispersion des énergies en fonction du vecteur d'onde du SR par la méthode; le modèle de Kronig-Penney [23] et celui de la matrice de transfert [26-27].

- la détermination du coefficient de transmission T , à partir des fonctions d’Airy [28-36], et des ondes planes [37-40]. Cette dernière est appliquée à différents profils de potentiel.
- l’obtention du temps de l’effet tunnel résonnant.

II.3.1. Méthodes de calcul de la structure de mini-bande

Les méthodes les plus efficaces restent:

- le formalisme conventionnel du modèle de Kronig Penney.
- la matrice de transfert.

II.3.1.1. Modèle unidimensionnel de Kronig et Penney

Ce modèle simple permet de bien comprendre la notion de bandes d’énergie permises et de bandes interdites. Dans l’approximation de Born-Oppenheimer les électrons du réseau cristallin voient un arrangement périodique d’ions. Toutefois, il reste difficile, en dépit des différentes approximations, d’évaluer la forme du potentiel cristallin $V(\vec{r})$. Dans le modèle de Kronig-Penney, on simplifie largement le problème en prenant une succession périodique de puits de potentiel (**fig. II.2**). Chacun de ces puits représente un arrangement d’ions du réseau. L’énergie de l’électron sera notée E . Comme nous nous intéressons aux états liés, nous supposons $E < V_0$.

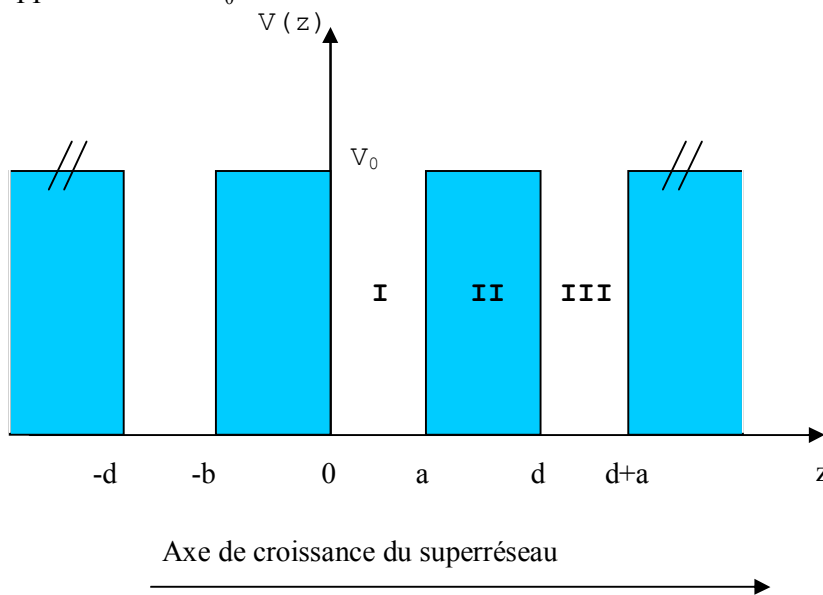
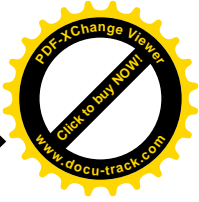
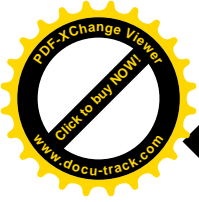


Fig.II.2 Profil de potentiel d’un SR à puits et barrières rectangulaires.



Considérons la maille élémentaire du superréseau représenté par la **fig. II.2**. L'équation de Schrödinger est :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right) \psi(z) = E \psi(z) \tag{II-6}$$

Le profil de potentiel $V(z)$ ainsi que la masse effective $m^*(z)$ sont définis dans chaque région par:

$$\text{Région 1} \quad \begin{cases} V(z) = 0 \\ m^* = m_a \end{cases} \tag{II-7}$$

$$\text{Région 2} \quad \begin{cases} V(z) = V_0 \\ m^* = m_b \end{cases} \tag{II-8}$$

L'équation (II-6) s'écrit respectivement

$$\text{Région 1} \quad \frac{d^2 \psi(z)}{dz^2} + K_1^2 \psi(z) = 0 \tag{II-9a}$$

$$\text{Région 2} \quad \frac{d^2 \psi(z)}{dz^2} - K_2^2 \psi(z) = 0 \tag{II-9b}$$

$$K_1 = \sqrt{2m_a E} / \hbar \tag{II-10}$$

Avec

$$K_2 = \sqrt{2m_b (V_0 - E)} / \hbar \tag{II-11}$$

Dans la mesure où on ne s'intéresse qu'aux états d'énergie $E < V_0$. Les solutions des équations (III-9a et III-9b) sont respectivement de la forme

$$\psi_1(z) = A_1 \cos K_1 z + B_1 \sin K_1 z \tag{II-12}$$

$$\psi_2(z) = A_2 \cosh K_2 (z - a) + B_2 \sinh K_2 (z - a) \tag{II-13}$$

En raison de la périodicité du superréseau, les fonctions d'onde électroniques et leurs dérivées doivent satisfaire au théorème de Bloch [23]:

$$\psi(z) = e^{iqz}u(z) \quad (\text{II.14})$$

où $u(z)$ décrit la périodicité du potentiel

$$u(z+d)=u(z) \quad (\text{II.15})$$

La périodicité se traduit au niveau de la fonction d'onde par

$$\psi(z+d) = e^{iqd} \psi(z) \quad (\text{II.16})$$

ainsi

$$e^{i\phi} \equiv e^{iqd} \quad (\text{II.17})$$

donc

$$\phi = qd \quad (\text{II.18})$$

Où q s'interprète comme le vecteur d'onde du SR.

Les fonctions d'onde des électrons dans la région III ne diffèrent des fonctions d'onde dans la région I que par le terme de phase e^{iqd} .

$$\psi_3(z) = e^{iqd} \psi(z - d)$$

Soit

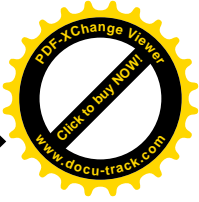
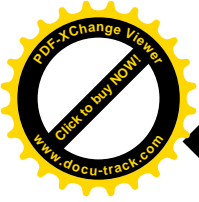
$$\psi_3(z) = e^{iqd} (A_1 \cos K_1(z - d) + B_1 \sin K_1(z - d)) \quad (\text{II-19})$$

Il en est de même pour les dérivées qui s'écrivent dans chacune des régions

$$\psi'_1(z) = -A_1 K_1 \sin K_1 z + B_1 K_1 \cos K_1 z \quad (\text{II-20})$$

$$\psi'_2(z) = A_2 K_2 \text{sh} K_2(z - a) + B_2 K_2 \text{ch} K_2(z - a) \quad (\text{II-21})$$

$$\psi'_3(z) = e^{iqd} (-A_1 K_1 \sin K_1(z - d) + B_1 K_1 \cos K_1(z - d)) \quad (\text{II-22})$$



Les conditions de continuité de la fonction d'onde ψ et de la probabilité du courant $\frac{1}{m^*} \frac{d\psi}{dz}$ en $z=a$ et $z=d$ s'écrivent

$$\psi_1(z = a) = \psi_2(z = a) \tag{II-23}$$

$$\frac{1}{m_a} \psi_1'(z = a) = \frac{1}{m_b} \psi_2'(z = a) \tag{II-24}$$

$$\psi_2(z = d) = \psi_3(z = d) \tag{II-25}$$

$$\frac{1}{m_b} \psi_2'(z = d) = \frac{1}{m_a} \psi_3'(z = d) \tag{II-26}$$

En explicitant ψ et ψ' et compte tenu de la relation $d=a+b$, ces conditions s'écrivent

$$A_1 \cos K_1 a + B_1 \sin K_1 a - A_2 = 0 \tag{II-27}$$

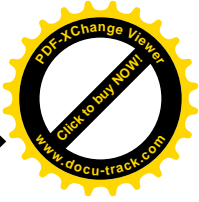
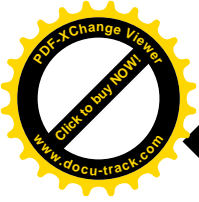
$$- A_1 \frac{K_1}{m_a} \sin K_1 a + B_1 \frac{K_1}{m_a} \cos K_1 a - B_2 \frac{K_2}{m_b} = 0 \tag{II-28}$$

$$e^{iqd} A_1 - A_2 \operatorname{ch} K_2 b - B_2 \operatorname{sh} K_2 b = 0 \tag{II-29}$$

$$e^{iqd} B_1 \frac{K_1}{m_a} - A_2 \frac{K_2}{m_b} \operatorname{sh} K_2 b - B_2 \frac{K_2}{m_b} \operatorname{ch} K_2 b = 0 \tag{II-30}$$

On obtient quatre équations homogènes relatives aux quatre coefficients A_1, B_1, A_2, B_2 , qui s'écrivent sous forme matricielle,

$$\begin{bmatrix} \cos K_1 a & \sin K_1 a & -1 & 0 \\ -\frac{K_1}{m_a} \sin K_1 a & \frac{K_1}{m_a} \cos K_1 a & 0 & -\frac{K_2}{m_b} \\ e^{iqd} & 0 & -\operatorname{ch} K_2 b & -\operatorname{sh} K_2 b \\ 0 & e^{iqd} \frac{K_1}{m_a} & -\frac{K_2}{m_b} \operatorname{sh} K_2 b & -\frac{K_2}{m_b} \operatorname{ch} K_2 b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ B_1 \\ A_2 \\ B_2 \end{bmatrix} = 0 \tag{II-31}$$



Les coefficients ne sont différents de zéro que si le déterminant de la matrice est nul ce qui donne la relation de dispersion suivante:

$$\cos qd = chK_2b. \cos K_1a + \frac{1}{2} \left(\frac{K_2m_a}{K_1m_b} - \frac{K_1m_b}{K_2m_a} \right) shK_2b. \sin K_1a \quad (II-32)$$

Compte tenu des expressions de K_1 et K_2 , l'expression (III-32) prend la forme :

$$\text{Cos}(qd) = f(V_0, a, b, m_a, m_b, E) \quad (II-33)$$

Vu que le cosinus est toujours compris entre -1 et +1, l'expression (II-33) détermine les valeurs permises de l'énergie, par la simple condition $| f(V_0, a, b, m_a, m_b, E) | \leq 1$. Cette condition délimite les bandes permises dans lesquels q est réel. Au contraire, les bandes d'énergie correspondant à $| f(V_0, a, b, m_a, m_b, E) | > 1$ sont des bandes interdites dans lesquelles q est imaginaire [55].

II.3.1.2. Modèle de la matrice de transfert

Le formalisme de la matrice de transfert est basée sur une représentation mathématique, dans ce cas-ci les amplitudes entrantes et sortantes sont relié par une matrice complexe 2×2 . L'interprétation physique est directe, elle introduit la réponse du système en terme de matrice obtenue à partir d'une relation linéaire liant les fonctions d'onde et leur première dérivée au niveau des interfaces [41-42]:

$$\begin{pmatrix} \psi(0) \\ \frac{1}{m_a} \nabla \psi_a(0) \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} \psi(0) \\ \frac{1}{m_b} \nabla \psi_b(0) \end{pmatrix} \quad (II.34)$$

Avec M : matrice de transfert

La résolution de l'équation (II.5) donne les fonctions enveloppes dans chaque région (Fig.II.3):

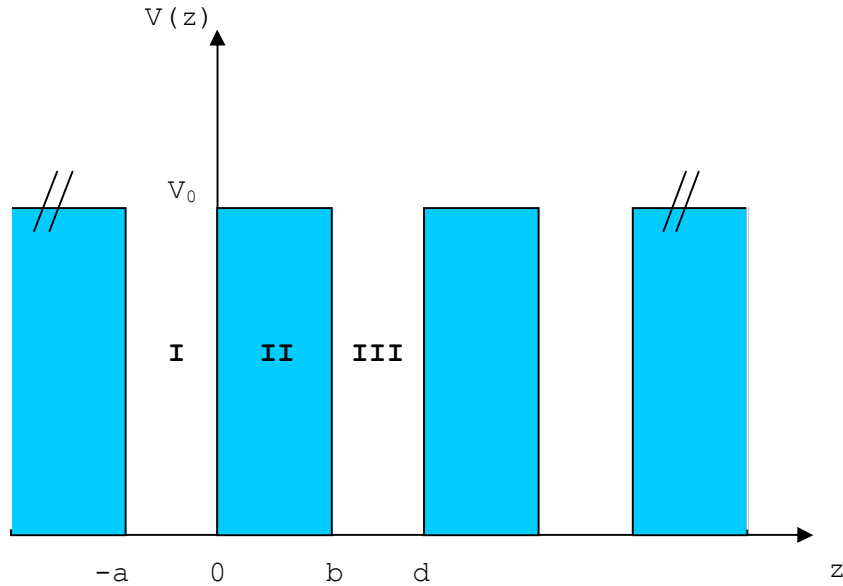


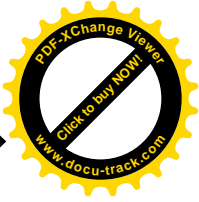
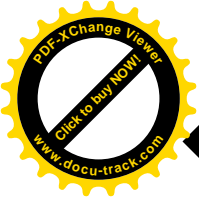
Fig.II.3. Profil de potentiel d'un SR à puits et barrières rectangulaires

$$\text{Région I} \quad \left\{ \begin{array}{l} V(z) = 0 ; m^*(z) = m_a \quad (\text{II.35}) \\ \Psi_I(z) = A.e^{ik_1z} + B.e^{-ik_1z} \quad (\text{II.36}) \end{array} \right.$$

$$\text{Région II} \quad \left\{ \begin{array}{l} V(z) = V_0 ; m^*(z) = m_b \quad (\text{II.37}) \\ \Psi_{II}(z) = C.e^{ik_2z} + D.e^{-ik_2z} \quad (\text{II.38}) \end{array} \right.$$

$$\text{Région III} \quad \left\{ \begin{array}{l} V(z) = 0 ; m^*(z) = m_a \quad (\text{II.39}) \\ \Psi_{III}(z) = E.e^{ik_1z} + F.e^{-ik_1z} \quad (\text{II.40}) \end{array} \right.$$

avec



$$k_1 = \sqrt{\frac{2m_a E}{\hbar^2}}, \quad k_2 = \sqrt{\frac{2m_b (E - V_0)}{\hbar^2}} \quad (\text{II.41})$$

Où A, B, C, D, E et F décrivent les amplitudes des fonctions d'onde. Utilisant les conditions de continuités de Bastard dans chaque zone on a:

en $z=0$

$$\psi_I(0) = \psi_{II}(0) \quad (\text{II.42})$$

$$\frac{1}{m_a} \psi'_I(z)|_{z=0} = \frac{1}{m_b} \psi'_{II}(z)|_{z=0} \quad (\text{II.43})$$

On trouve:

$$S_I(0) \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = S_{II}(0) \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \quad (\text{II.44})$$

avec

$$S_I(z) = \begin{pmatrix} e^{ik_1 z} & e^{-ik_1 z} \\ \frac{ik_1}{m_a} e^{ik_1 z} & -\frac{ik_1}{m_a} e^{-ik_1 z} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad S_{II}(z) = \begin{pmatrix} e^{ik_2 z} & e^{-ik_2 z} \\ \frac{ik_2}{m_b} e^{ik_2 z} & -\frac{ik_2}{m_b} e^{-ik_2 z} \end{pmatrix} \quad (\text{II.45})$$

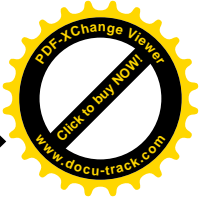
d'où:

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = S_I^{-1}(0) S_{II}(0) \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \quad (\text{II.46})$$

en $z=b$ le résultat obtenu est similaire

$$\begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = S_{II}^{-1}(b) S_{II}(b) \begin{pmatrix} E \\ F \end{pmatrix} \quad (\text{II.47})$$

en remplaçant (II.47) dans (II.46), l'expression devient :



$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} E \\ F \end{pmatrix} \quad (\text{II.48})$$

Avec

$$M = S_{II}^{-1}(b) S_{II}(b) S_I^{-1}(0) S_I(0) \quad (\text{II.49})$$

A l'aide de M toute relation entre les amplitudes peut être déterminée indépendamment des périodes :

$$\text{Tr}(M) = 2 \cos(qd) \quad (\text{II.50})$$

Cette relation décrit la conservation de l'énergie dans le système à travers la conservation de la trace. Sachant que le $\cos(qd)$ est compris entre -1 et +1, les courbes des équations (II.32) et (II.50), exprimées en fonction de l'énergie de la particule explicitent la structure de minibandes caractérisant le SR.

II.4. Calcul du coefficient de transmission

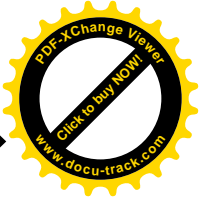
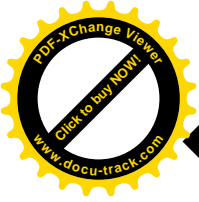
Le tracé de la courbe de transmission en fonction de l'énergie de la particule, permet de déterminer plusieurs grandeurs physiques, tel que :

- l'énergie de résonances, pour lesquelles le coefficient T décrit des pics caractérisant le passage de la particule par effet tunnel.
- Le temps de transit, connu par le temps d'effet tunnel, obtenu par l'inverse de la largeur à mi-hauteur du pic. Ce temps est très important car il permet l'application de ces dispositifs dans les systèmes électroniques à réponse rapide.

Deux méthodes sont décrites dans ce paragraphe pour déterminer T . Une exacte basée sur les fonctions d'Airy [28-36] et l'autre approchée reposant sur la discrétisation du potentiel, où les solutions sont données par les ondes planes [37-40].

II.4.1. Méthode exacte

Soit le superréseau double barrière rectangulaire à interface abrupte soumis à une tension extérieure V_a (Fig.II.4), pour calculer le coefficient de transmission T , l'équation de Schrödinger est résolue d'une façon exacte en utilisant les fonctions d'Airy.



L'équation de Schrödinger d'un électron de masse effective $m^*(z)$, d'énergie E , traversant la structure double barrière s'écrit:

$$\frac{1}{m^*(z)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) + \frac{2}{\hbar^2} [E - V(z)]\psi(z) = 0 \tag{II.39}$$

Les solutions de l'équation (III.39) dans chaque région du potentiel sont données par les relations suivantes:

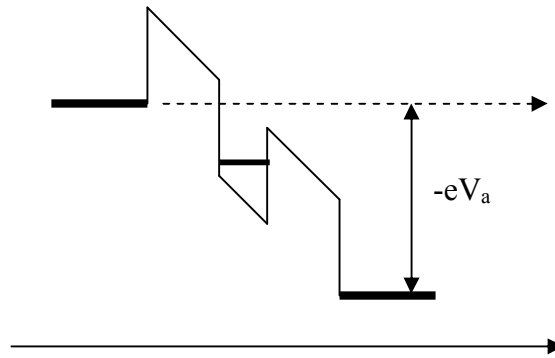


Fig.II.4 Structure soumise à la tension V_a .

Région 1

$$V(z) = 0 \quad \text{et} \quad m^*(z) = m_a \tag{II.40}$$

$$\psi_I(z) = 1 \quad e^{ikz} + R \quad e^{-ikz} \tag{II.41}$$

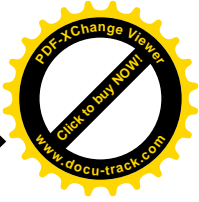
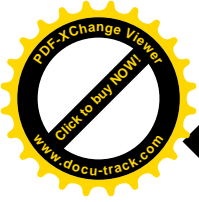
$$\text{avec } k = \sqrt{\frac{2m_a E}{\hbar^2}}$$

Région 2

$$V(z) = V_0 - \frac{eV_a}{L} z \quad \text{et} \quad m^*(z) = m_b \tag{II.42}$$

Soit le changement de variable suivant,

$$\rho(z) = \left(\frac{2em_b V_a}{L\hbar^2} \right)^{1/3} \left(\frac{V_0 - E}{eV_a / L} - z \right) = z(\eta - z) \tag{II.43}$$



L'équation (II.39) devient,

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \psi_2(\rho) - \rho \psi_2(\rho) = 0 \tag{II.44}$$

La solution de l'équation (II.44) en utilisant les fonctions d'Airy est donnée par:

$$\psi_2(\rho) = C_2^+ A_i(\rho) + C_2^- B_i(\rho) \tag{II.45}$$

où A_i et B_i représentent les fonctions d'Airy.

Région 3

$$V(z) = -\frac{eV_a}{L} (z + b) \quad \text{et} \quad m^*(z) = m_a \tag{II.46}$$

En effectuant ce changement de variable

$$\rho'(z) = \left(\frac{2em_a V_a}{L\hbar^2} \right)^{1/3} \left(-\frac{\frac{beV_a}{L} - E}{eV_a / L} - z \right) = z'(\eta' - z) \tag{II.47}$$

La résolution de l'équation dans cette région est formulée par

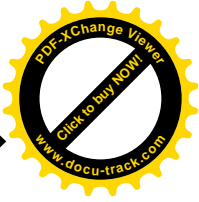
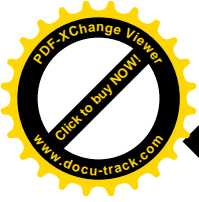
$$\psi_2(\rho) = C_3^+ A_i(\rho') + C_3^- B_i(\rho') \tag{II.48}$$

Pour des raisons de périodicité, les solutions dans les régions qui suivent sont les mêmes que celles dans 2 et 3, sauf que l'amplitude change.

Région 5

$$V(z) = 0 \quad \text{et} \quad m^*(z) = m_a \tag{II.49}$$

$$\psi_5(z) = 0 \quad e^{-ik'z} + \tau \quad e^{ik'z} \tag{II.50}$$



Avec $k' = \sqrt{\frac{2m_a(E + eV_a)}{\hbar^2}}$ et τ l'amplitude de transmission.

La première amplitude dans la relation (II.50) est nulle, car la particule est supposée venir de $z = -\infty$.

En appliquant les conditions de continuité de Bastard aux interfaces et utilisant le modèle de matrice de transfert, les coefficients d'entrée sont exprimés en fonction des amplitudes de sortie par la relation suivante :

$$\begin{pmatrix} 1 \\ R \end{pmatrix} = -\frac{m_a}{2ik} \begin{pmatrix} -\frac{ik}{m_a} & -1 \\ -\frac{ik}{m_a} & 1 \end{pmatrix} S(0, l) \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \frac{ik'}{m_a} & -\frac{ik'}{m_a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tau \\ 0 \end{pmatrix} \tag{II.51}$$

Avec

$$S(0, L) = S_p(0)S_p^{-1}(b) \cdot S_b(0)S_b^{-1}(a) \cdot S_p(0)S_p^{-1}(b) \tag{II.52}$$

L étant la taille du système complet.

où

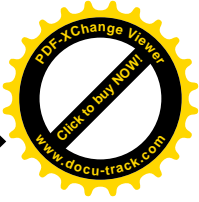
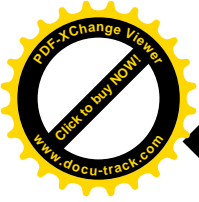
$$S_p(\rho) = \begin{pmatrix} A_i(\rho) & B_i(\rho) \\ \frac{A'_i(\rho)}{m_b} & \frac{B'_i(\rho)}{m_b} \end{pmatrix} \text{ et } S_b(\rho') = \begin{pmatrix} A_i(\rho') & B_i(\rho') \\ \frac{A'_i(\rho')}{m_a} & \frac{B'_i(\rho')}{m_a} \end{pmatrix} \tag{II.53}$$

représentent respectivement les matrices de transfert élémentaire au niveau du puits et de la barrière. La relation finale est donc donnée par :

$$\begin{pmatrix} 1 \\ R \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} \tau \\ 0 \end{pmatrix} \tag{II.54}$$

M est la matrice de transfert, comportant toutes les informations physiques du système issues de l'application des conditions de continuités de Bastard.

Le coefficient de transmission est obtenu à partir du rapport du flux transmis sur le flux incident :



$$T = \frac{k'}{k} \tau^* \tau \text{ avec } \tau = \frac{1}{M_{11}} \tag{II.55}$$

M_{11} : l'élément (1,1) de la matrice M.

Soient A, B, C et D les éléments de la matrice $S(0, l)$. Des relations (II.51) et (II.54) on

obtient :

$$M_{11} = \frac{1}{2} \left[\left(A + \frac{k'}{k} D \right) + i \left(\frac{k'B}{m_a} - \frac{C}{k} m_a \right) \right] \tag{II.56}$$

D'ou

$$T = \frac{\left(\frac{k'}{k} \right)}{\left(A + \frac{k'}{k} D \right)^2 + \left(\frac{k'B}{m_a} - \frac{C m_a}{k} \right)^2} \tag{II.57}$$

Cette relation du coefficient de transmission décrit l'interaction de la particule avec le système à travers les éléments A, B, C et D de la matrice de transfert et les masses effectives. Elle comporte aussi la manifestation de la nature ondulatoire de la particule représentée dans les vecteurs d'ondes k et k' .

II.4.2. Méthode approchée

Le développement de la technologie de croissance a permis l'élaboration de SR à différents profils de potentiel (triangulaire [43-44], parabolique [45], etc...). Afin d'optimiser les caractéristiques de ces dispositifs, des efforts considérables sont fournis pour développer des méthodes efficaces permettant l'analyse de l'ETR dans ces structures [29,40]. La mise au point de celle ci doit vérifier les critères de la simplicité, rapidité et la généralité. Cette dernière propriété apparaît dans la capacité de la méthode d'étudier n'importe quel type de profil (c.à.d. potentiel arbitraire).

Dans ce mémoire, une méthode générale est présentée calculant le coefficient de transmission T à travers un profil de potentiel arbitraire. Celle ci procède par un calcul approché des solutions de l'équation de Schrödinger par le biais des ondes planes. Soit $V(z)$ un profil arbitraire d'une structure connectée à un émetteur et un collecteur dont une tension V_a leur est appliquée. Le profil arbitraire est décomposé en n paliers équidistants de largeur l .

Chaque palier j est caractérisé par une hauteur V_j , une masse effective m_j de l'électron et une fonction d'onde ψ_j (**fig .II.5**) :

$$V(z) \equiv V_j = V\left(\frac{z_{j-1} + z_j}{2}\right) ; m(z) \equiv m_j = m\left(\frac{z_{j-1} + z_j}{2}\right) \quad (\text{II.58})$$

et

$$\psi_j(z) = A_j \exp(ik_j z) + B_j \exp(-ik_j z) \quad (\text{II.59})$$

Où $z_{j-1} < z < z_j$, j varie de 0 à $N+1$ et $k_j = \sqrt{\frac{2m_j(E - V_j)}{\hbar^2}}$ est le vecteur d'onde dans le palier j .

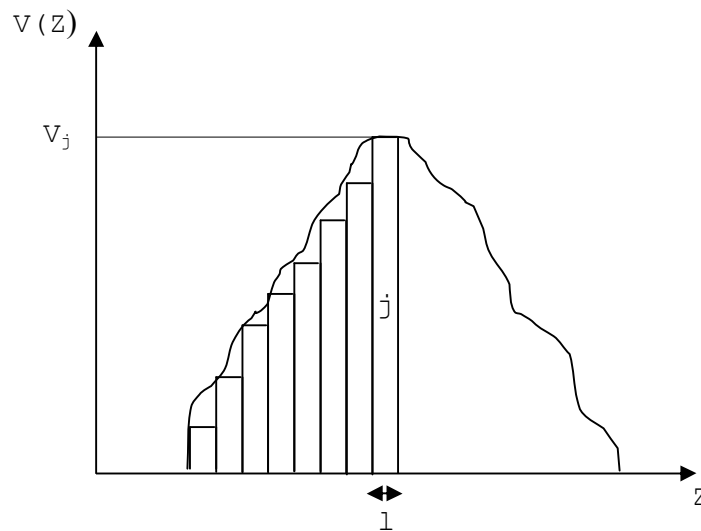
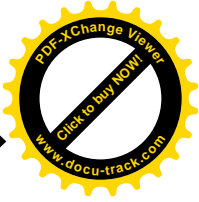
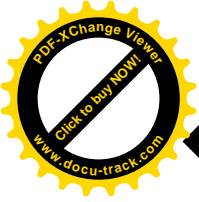


Fig.II.5 Profil arbitraire

Utilisant le modèle de matrice de transfert et les conditions de continuité de Bastard au niveau de chaque palier, on obtient une relation reliant le coefficient de réflexion avec celui de transmission :

$$\begin{pmatrix} 1 \\ R \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} \tau \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II.60})$$

Une algèbre simple conduit à la matrice de transfert :



$$M = \frac{m_a}{2ik} \begin{bmatrix} \frac{ik}{m_a} & 1 \\ \frac{ik}{m_a} & 1 \end{bmatrix} S(0,L) \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \frac{ik'}{m_a} & \frac{ik'}{m_a} \end{bmatrix} \quad (II.61)$$

La matrice $S(0, L)$ peut être formulée en terme de produit de n matrices élémentaires de transfert $D_j(l)$ associée au palier j de largeur l :

$$S(0, L) = \prod_{j=0}^n D_j(l) = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \quad (II.62)$$

avec

$$D_j(l) = \begin{pmatrix} \cos[k_j l] & -\frac{m_j}{k_j} \sin[k_j l] \\ \frac{k_j}{m_j} \sin[k_j l] & \cos[k_j l] \end{pmatrix} \text{ pour } E - V_j \geq 0 \quad (II.63)$$

et

$$D_j(l) = \begin{pmatrix} ch[\rho_j l] & -\frac{m_j}{\rho_j} sh[\rho_j l] \\ \frac{\rho_j}{m_j} sh[\rho_j l] & ch[\rho_j l] \end{pmatrix} \text{ pour } E - V_j < 0 \quad (II.64)$$

$$\text{tel que } \rho_j = \sqrt{\frac{2m_j(V_j - E)}{\hbar^2}}$$

De même que dans le cas de la méthode exacte, le coefficient de transmission est donné par la relation suivante :

$$T = \frac{\left(4 \frac{k'}{k}\right)}{\left(S_{11} + \frac{k'}{k} S_{22}\right)^2 + \left(\frac{k'}{m_a} S_{12} - \frac{m_a}{k} S_{21}\right)^2} \quad (II.65)$$

Avec S_{ij} les éléments de la matrice $S(0, L)$

II.5. Effet tunnel

L'origine de cet effet remonte aux années 1923-1927 où Louis de Broglie et Erwin Schrödinger ont expliqués ce phénomène par la dualité onde-corpuscule. A toute onde on peut associer des particules : par exemple, la lumière peut se décrire comme des ondes électromagnétiques ou se comporter comme un flux de photons et inversement.

Selon la mécanique classique, une particule ayant une énergie inférieure à la hauteur V_0 ne peut franchir une barrière ou puits (franchissement impossible).

En mécanique quantique, une particule d'énergie inférieure à la hauteur V_0 de la barrière possède une probabilité très faible, mais non nulle, de passer au travers. Ce phénomène est appelé « effet tunnel ».

II.5.1. Effet tunnel résonnant

Ce phénomène apparaît lorsqu'un tel système quantique est abordé de l'extérieur avec une énergie proche, ou égale à celle du niveau quasi-lié. La probabilité de passage à travers chacune des barrières d'entrée ou de sortie seule est très faible mais la résonance avec le niveau du puits va piéger la particule quantique, pendant un temps relativement long, de l'ordre de grandeur de la durée de vie du niveau quasi-lié, mais ce piégeage va permettre à la

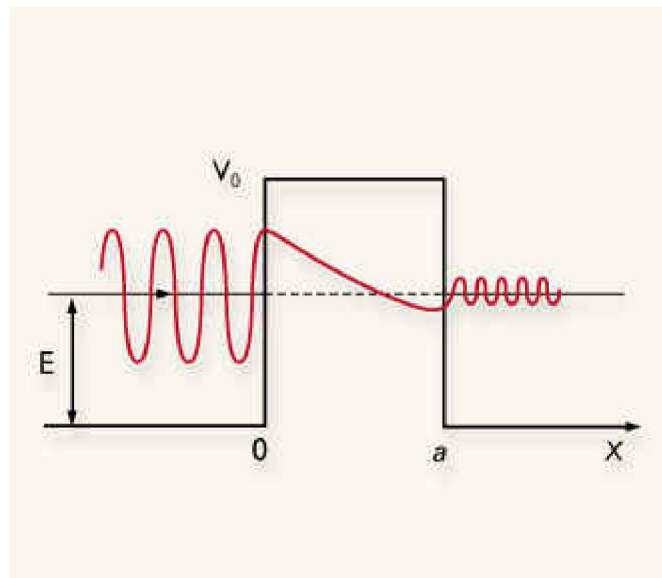


Fig.II.6. Barrière de potentiel dans un modèle unidimensionnel.

« **EFFET TUNNEL RESONNANT** »

particule de traverser l'ensemble(figII.6). La transmission de la barrière peut approcher l'unité, même pour des barrières épaisses. On peut noter que plusieurs barrières résonnantes peuvent se suivre, faisant apparaître des bandes de transmission importante. Prenons comme modèle simple deux barrières de potentiel rectangulaires distantes de quelques nm. Au cas où la hauteur de la barrière serait infinie, le calcul des niveaux discrets serait très simple (voir le chapitre III).

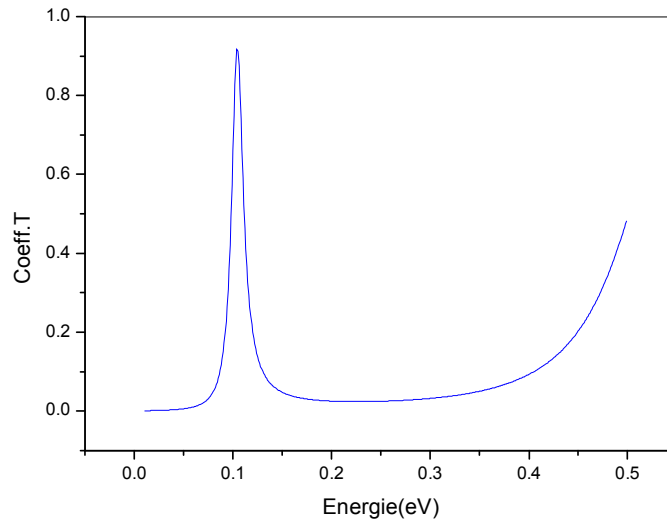
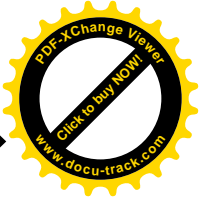
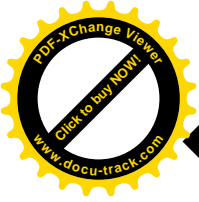


Fig.II.7. Coefficient T en fonction de l'énergie pour structure double barrière rectangulaire.

La courbe de transmission épouse la forme caractéristique des lorentziennes, propre aux résonances. La mise en évidence des aspects temporels peut s'observer si l'on suit un paquet d'onde, associé à une particule incidente, venant de la gauche, dont le spectre en énergie recouvre la courbe de résonance.

II.5.2. Calcul du temps de L'ETR

Le temps de l'ETR est une entité physique très importante, son contrôle permet d'obtenir des dispositifs ayant un temps de réponse très court [48]. Il existe plusieurs approches dans la littérature telles que la technique de l'hamiltonien de l'effet tunnel et celle des valeurs propre complexe permettant son calcul [46-53]. Dans ce travail une méthode très simple est présentée.



II.5.3. Méthode de la Lorentzienne

Celle ci est basée sur les valeurs du coefficient de transmission T obtenues à partir du formalisme de la matrice de transfert, où chaque pic de résonance de T est décrit par une Lorentzienne:

$$T(E) = \frac{\Delta E^2}{(E - E_r)^2 + \Delta E^2} \quad (\text{II.69})$$

E_r est l'énergie de résonance et ΔE la largeur de l'état quasi-lié dans le puits, elle est obtenue en l'identifiant à la mi-hauteur du pic de résonance du coefficient T [35].

En vertu du principe d'incertitude de Heisenberg, le temps de l'ETR est inversement proportionnel à ΔE :

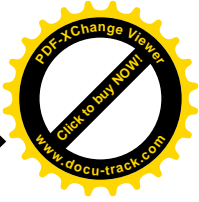
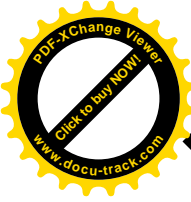
$$\Delta E = \frac{\hbar}{\mathbf{m}} \left[\exp \left(-\frac{2}{\hbar} \int_b^a |p| dx \right) \right] \left[2 \int_a^b \frac{dx}{\sqrt{2m[E_r - V(z)]}} \right]^{-1} \quad (\text{II.70})$$

tel que $V(z)$ est le profil de potentiel dans la direction de croissance.

Les structures étudiées dans ce travail possédant des barrières fines, cette approximation ne peut être appliquée, d'où ΔE est obtenue en l'identifiant à la largeur à mi-hauteur du pic de résonance du coefficient T [35].

$$t = \frac{\hbar}{\Delta E} \quad (\text{II.71})$$

Cette relation permet de calculer le temps de passage de l'électron pour tous les types de profil.



II.6. Densité de courant

Le coefficient de transmission est une grandeur physique très importante dans la détermination des caractéristiques électroniques de la structure. Tsu et al [54] ont présenté une relation permettant le calcul de la densité de courant à partir de $T(E)$:

$$j = \frac{em^*}{\pi^2 \hbar^3} K_B \theta \int_0^{\infty} T(E) \operatorname{Ln} \left(\frac{1 + \exp\left(\frac{(E_F - E)}{K_B \theta}\right)}{1 + \exp\left(\frac{(E_F - E - eV_a)}{K_B \theta}\right)} \right) dE \quad (\text{II.72})$$

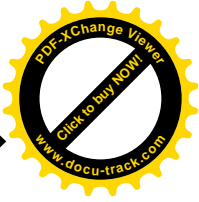
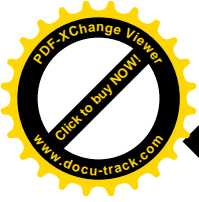
La probabilité de transmission $T(E)$ étant obtenue d'un hamiltonien ne considérant par l'interaction avec les phonons, c.à.d. l'effet de la température, le calcul de j doit être effectué à température nulle ($0.^\circ K$). Pour les basse θ , la relation (II-72) s'écrit:

$$j = \frac{em^*}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{E_F} (E_F - E) T(E) dE \quad \text{pour } eV_a \geq E_F \quad (\text{II.73})$$

Et

$$j = \frac{em^*}{2\pi^2 \hbar^3} \left[\int_0^{E_F - eV_a} T(E) dE + \int_{E_F - eV_a}^{E_F} (E_F - E) T(E) dE \right] \text{ pour } eV_a < E_F \quad (\text{II.74})$$

Le calcul de j dans le domaine de basse température est justifié car la probabilité de transmission $T(E)$ est obtenue d'un hamiltonien ne considérant par l'interaction avec les phonons.



II.7. Conclusion

Les caractéristiques des SR qui utilisent l'approximation de la masse effective avec celle de la fonction enveloppe ainsi que les C.C de Bastard sont traités par différents formalismes présentés dans ce chapitre dans le modèle de la matrice du transfert. Elles supposent découpler deux mouvements (transversal et longitudinal) de l'électron.

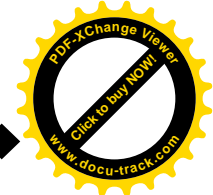
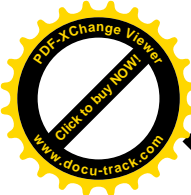
La résolution de l'équation de Schrödinger a permis, en deux méthodes prenant en compte ces hypothèses : le modèle de Kronig-Penny et la matrice de transfert, le calcul de la relation de dispersion des énergies en fonction des vecteurs d'onde du SR.

Une résolution exacte basée sur les fonctions d'Airy et une autre plus approchée à partir d'ondes planes déterminent le coefficient de transmission.

Elles aboutissent toutes à une relation identique pour le coefficient de transmission T qui décrit une interaction de la particule avec le système à travers les éléments de la matrice du transfert et les masses effectives.

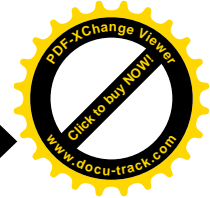
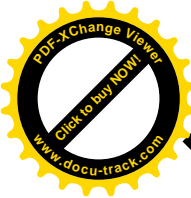
Quoique identique dans l'expression du T la méthode approchée présente une généralité implicite dans les valeurs matricielles qui comportent toutes les complexités du profil arbitraire considéré.

La technique de la lorentzienne est utilisée dans l'obtention du temps de l'ETR, basée sur la valeur de $T(E)$ correspondante au pic de transmission, grâce à la méthode approchée.

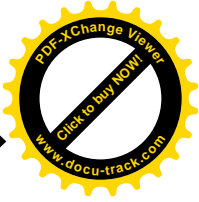
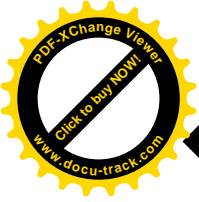


REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

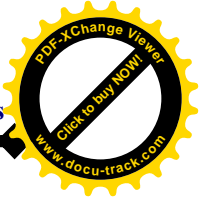
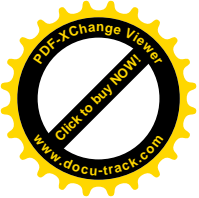
1. A.Sanchez,F.Dominguez-Adame, J.Phys.A:Math.Gen, **27** 3225(1994).
2. D.B.Balagurov, V.A.Malyshev, F.Dominguez-Adame, Physical Review B **69** (2004)104204.
3. F.Dominguez-Adame, V.A.Malyshev, Am.J.Phys, **72** 227(2004).
4. C.Mington, J.Xu, S.Zukolynski, J.Appl.Phys,**67** 3011(1990).
5. T.Kawamura, H.A.Fertig, J.P.Leburton, Physical Review B **49** 5105(1994).
6. L.N.Pandey, D.Sahu, and T.F.George, App.Phys.Lett.**56**, 277 (1990).
7. A.Brezini and N.Zekri, Solid.Stat.Comm. **86**, 613 (1993).
8. G.Bastard, Wave Mechanics Applied to Semiconductors Heterostructures “Edition de Physique (1989).
9. S.Muto, T.Inata, Y.Sugiyama, Y.Nakata, T.Fujii, H.Ohnishi and S.Hizamizu,Japanese Journal of Applied Physics, vol.26, N°3, (1987).
10. P.Kiréev, La physique des semiconducteurs, edt.Mir. Moscou (1975).
11. H. Pruszkarski, Physica B **125** 179 (1984).
12. D.J.Ben Daniel and C.B.Duke, Phys.Rev. **152**, 683 (1966).
13. G.Bastard, Phys.Rev.B **24**, 5693 (1981).
14. Galbraith and G.Duggan, Phys.Rev.B **38**, 10057 (1988).
15. K.F.Brennan and C.J.Summers, J.App.Phys. **61**, 614 (1987).
16. J.P.Peng, H.Chen, and S.X.Zhou, J.Phys.Cond.Matter I 5451 (1989).
17. M.O.Vassell, J.Lee, and H.F.Lokwood, J.App.Phys. **54**, 5206 (1983).
18. S.S.Allen and S.L.Richardson, Phys.Rev.B **50**, 11 693 (1994).
19. S.S.Allen and S.L.Richardson, J.App.Phys.**79**, 886 (1996).
20. A.N.Khonder, M.R.Khan, and A.F.N.Anwar, J.App.Phys. **63**, 5192 (1988).
21. Y.Zebda and A.M.Kan'an, J.App.Phys. **72**, 559 (1992).
22. A.M.Tan, J.M.Xu, and S.Zukotynski, J.App.Phys. **67**, 3011 (1990).
23. H.S.Cho and P.R.Prucnal, Phys.Rev.B **36**, 3237 (1987).
24. D.J.Ben Daniel and C.B.Duck, Phys.Rev. **152**, 683 (1966).
25. A.Nogaret, L.A.Cury, D.K.Maude, J.C.Portal, and D.L.Sivco, Semi.Sci.Tech. **8**,1819 (1993).
26. T.Ando, S.Wakara, and H.Akera, Phys.Rev.B **40**, 11 610 (1989).
27. J.Leo and J.A.Toombs, Phys.Rev.B **43**, 1944 (1994).



28. H.A.Antosiewicz, Handbook of Mathematical Functions “Eds M. Abramowitz and I.A.Stegun, (1972).
29. F.Berz, Semi.Sci.Tech. **8**, (1993).
30. M.O.Vassell, J.Lee, and H.F.Lokwood, J.App.Phys. **54**, 5206 (1983).
31. K.F.Brennan and C.J.Summers, J.App.Phys. **61**, 614 (1987).
32. J.P.Peng, H.Chen and S.X.Zhou, J.Phys.Cond.Matter I 5451 (1989).
33. S.S.Allen and S.L.Richardson, Phys.Rev.B **50**, 11 693 (1994).
34. S.S.Allen and S.L.Richardson, J.App.Phys. **79**, 886 (1996).
35. D.J.Fisher and C.Zhang, J.App.Phys. **76**, 606 (1994).
36. H.X.Jiang and J.Y.Lin, J.App.Phys. **61**, 624 (1987).
37. Y.Ando and T.Itoh, J.App.Phys.**61**, 1497 (1987).
38. P.R.L.De Carvalho, V.N.Freire, M.M.Auto, and G.A.Farias, Super.Micros. **14**, 221 (1993).
39. C.M.Tan, J.M.Xu and S.Zukotynski, J.App.Phys. **67**, 3011 (1990).
40. N.Sekkal, H.Aourag, N.Amrane, and B.Soudini, Phys.Rev.B **215**, 171 (1995).
41. T.Ando, S.Wakara and H.Akera, Phys.Rev.B **40**, 11 610 (1989).
42. Tsung L.Li and K.J.Kuhn Phys.Rev.B **49**, 2608 (1994).
43. A.C.Gossard, W.Brown, C.L.Allyn, and W.Wiegmann, J.Vac.Sci. Tech. **20**, 694 (1982).
44. F.Capasso, S.Luryi, W.T.Tsang, C.G.Bethea, and B.F.Levine, Phys.Rev.Lett. **51**, 2318 (1983).
45. R.C.Miller, A.C.Grossard, D.A.Kleinman, and O.Munteanu,Phys. Rev.B **29**, 3740 (1984).
46. T.G.C. Sollner, W.D.Goodhue, P.E.Tannanwald, C.D.Parker,and D.D.Peck, App.Phys.Lett. **43**, 588 (1985).
47. Luryi, App.Phys.Lett. **47**, 490 (1985).
48. T.B.Bahder, C.A.Morrison, and J.D.Bruno,App.Phys.Lett. **51**, 1089(1987).
49. Zou, J.Rammer, and K.A.Chao, Phys.Rev.B **24**, 15 912 (1992).
50. Landauer and T.Martin,Rev. Mod.Phys. **66**, 217 (1994)
51. H.Hauge and J.A.Stonvneng, Rev.Mod.Phys. **61**, 917 (1989).
52. Jauho, in Hot Carriers in Semiconductor Nanostructures, edited by J.Shah (Academic, New York, (1992).
53. Juang, Phys.Rev.B **44**,10706 (1991).



54. R. Tsu and L. Esaki, App. Phys. Lett. **22**, 562 (1973).
55. H.Mathieu, Physique des semi-conducteurs et composants électroniques, edt Masson, p563-565, 5^e édition (2001).



III.1 INTRODUCTION :

Ce chapitre est consacré à l'étude numérique des différentes méthodes et approximations illustrées dans le chapitre précédent.

La nature des différents paramètres de la simulation sera discutée ; ainsi que l'étude des hétérostructures à profil de potentiel : rectangulaire, dents de scie et trapézoïdale à double barrières et généralisé à N barrières.

L'objectif de ce chapitre est de montrer l'importance de la probabilité de transmission dans les différents cas de potentiel et d'identifier les applications technologiques de ces dispositifs.

Ce chapitre sera enrichi par des exemples de simulation et phénomènes physiques effectués dans le cadre de ce travail tel que l'effet tunnel résonnant dans la double barrière.

Dans cette partie, on va étudier un SR type $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ ordonnés et désordonnés avec un désordre spécifique. Ce choix est justifié dans la mesure où la littérature procure tous les paramètres expérimentaux utilisés dans notre calcul numérique. En particulier, l'expression du potentiel de ce SR fonction de la fraction molaire x de l'Aluminium, utilisant la règle des 60% des queues de bande de conduction, est donnée par la relation:

$$V_{SR}(x) = 0.6 (1.247 x) \quad \text{pour } 0 \leq x \leq 0.45 \quad (\text{III.1})$$

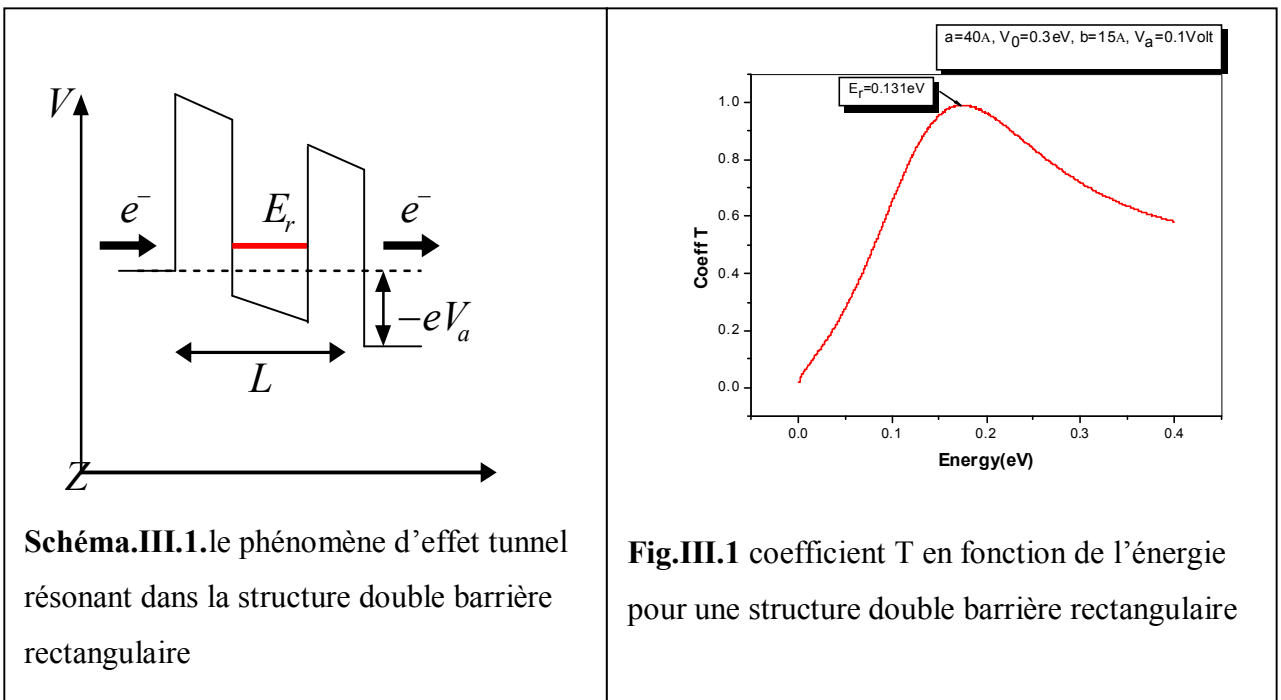
L'intervalle de x dans (III.1) délimite la région du gap direct de $Al_xGa_{1-x}As$ dans la direction Γ . De même la masse effective dans cette région est donnée par:

$$m(x) = (0.067 + 0.083 x) m_0 \quad \text{pour } 0 \leq x \leq 0.45 \quad (\text{III.2})$$

m_0 étant la masse de l'électron libre.

III.2 Etude d'une structure double barrières de potentiels rectangulaires sous tension V_a :

En traçant $T(E)$ pour une structure double barrière rectangulaire ayant ($a=40\text{\AA}$, $b_1=b_2=15\text{\AA}$ et $V_0=0.3\text{eV}$) pour une tension $V_a=0.1\text{Volt}$ (Voir fig. (III-1), Schéma (III-1)); on obtient un comportement oscillatoire de T , c.à.d la probabilité de passage par effet tunnel est proche de l'unité pour une énergie précise ($E_r=0.131\text{eV}$), dite énergie de résonance. Ce pic de résonance est dû aux interférences constructives des ondes électroniques transmises et réfléchies sur les parois du puits de potentiel. Celui-ci est exploité par la particule pour transpercer les deux barrières, ce phénomène est appelé « effet tunnel résonnant » (ETR). Se résultat est en parfait accord avec la littérature [III.6-12].



III.3 Structure doubles barrières trapézoïdales

En réalité il n'existe pas une structure double barrière abrupte, car à l'interface des deux matériaux GaAs et AlGaAs il existe une diffusion des atomes de part et d'autre ce qui implique l'apparition d'une région intermédiaire qui va être présentée dans notre cas par une interface dégradé.

Les résultats numériques concernant le coefficient de transmission T pour un SR à interfaces dégradés d'une structure double barrière trapézoïdale, avec les paramètres

suivants : $V_0=0.3eV$, $b_1=b_2=15\text{\AA}$, $a=40\text{\AA}$ et Δ_i fixe avec V_a variant, sont présentés dans la figure (III-2).

On observe le même comportement oscillatoire de T que celui d'un profil rectangulaire. Une translation des pics de résonances vers les basses énergies est constatée avec l'augmentation des interfaces Δ_i . On remarque aussi l'apparition d'un deuxième pic pour chaque structure. Ces deux phénomènes sont dus au confinement des états électroniques à l'intérieure du puits causé par l'élargissement de ces derniers.

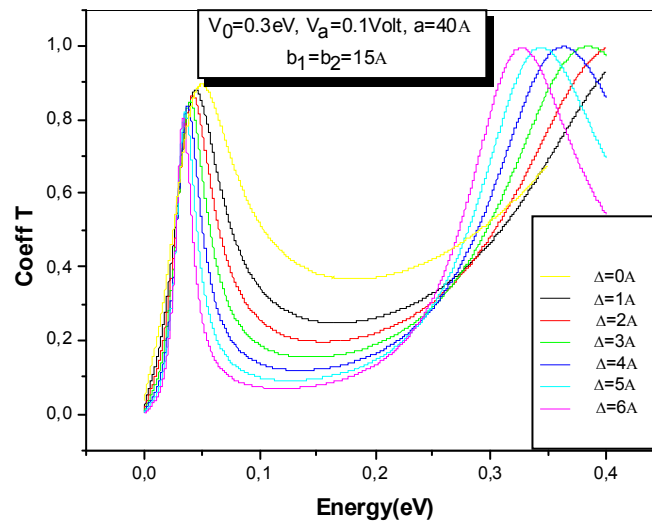


Fig.III.2. Coefficient T en fonction de l'énergie pour structure double barrière: rectangulaire et trapézoïdale à différent interfaces

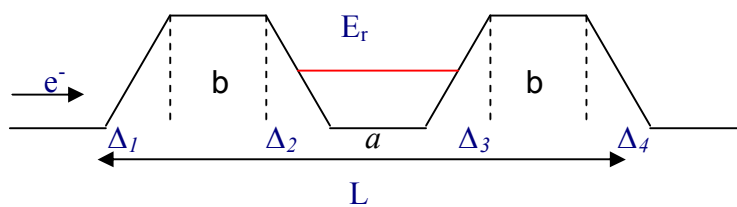


Schéma.III.2. Structure double barrière trapézoïdale pour $b_1=b_2=15\text{\AA}$

En appliquant différentes tensions sur la structure précédente, le champ électrique provoque une forte translation des pics de résonances vers les basses énergies avec une diminution du sommet des pics (voire figIII-3). Cela est dû à l'effet Stark [III.1-5].

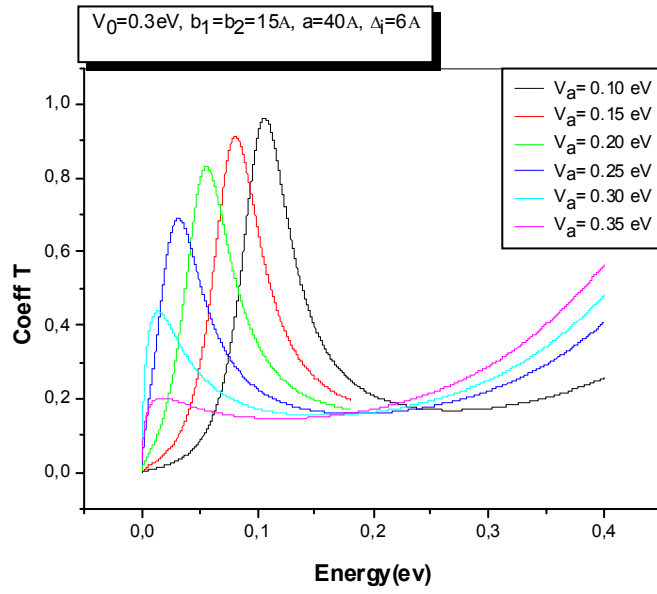


Fig.III.3. Coefficient T en fonction de l'énergie pour structure double barrière trapézoïdal à interfaces dégradés

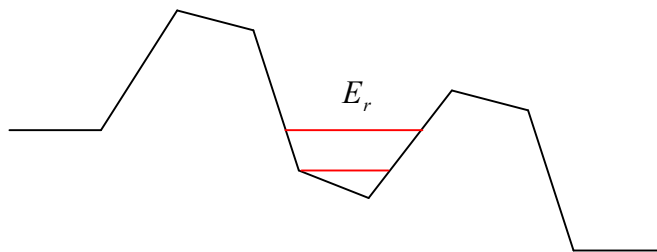
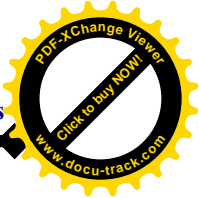
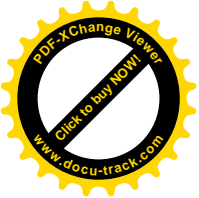


Schéma.III.3. Structure double barrière trapézoïdale



III.4 Temps de l'effet tunnel résonnant

Parmi les méthodes étudiées dans le chapitre précédent ; On a choisi l'utilisation de la lorentzienne basée sur la largeur à mi-hauteur du coefficient de transmission ΔE , pour calculer le temps de passage de l'électron pour tous les types de profil de potentiel.

Pour toutes les structures étudiées dans le paragraphe précédent ; le calcul du temps de l'ETR ainsi que la vitesse de l'électron peuvent être obtenus ; en prenant les valeurs de la largeur à mi-hauteur du pic de résonance ΔE en Joule.

Pour calculer t utilisant la relation suivante : $t = \frac{\hbar}{\Delta E}$

Avec \hbar : la constante de Planck réduite. On remarque dans le tableau (III-1) que le temps de passage par effet tunnel résonnant est de l'ordre du femtoseconde (10^{-15} s), et que celui – ci augmente avec l'augmentation des interfaces Δ_i .

Dans ces structures la vitesse de l'électron est de l'ordre de 10^{-4} de la vitesse de la lumière. Cela implique que le temps de réponse de ces dispositifs est très court.

Tableau III-1 présente des valeurs de la largeur du pic de résonance ΔE , temps de l'effet tunnel résonnant t et la vitesse de l'électron V avec les paramètre : $a=40\text{\AA}$, $b=15\text{\AA}$.

Structure	Interface $\Delta(\text{\AA})$	Largeur de la structure L (\AA)	ΔE (eV) $\times 10^{-3}$	ΔE (j) $\times 10^{-16}$	t(S) $\times 10^{-15}$	V (m/S) $\times 10^5$
Double barrière rectangulaire	0	60	52.80	84.48	78.43	0.76
Double barrière trapézoïdale	1	64	40.70	65.12	101.62	0.63
	2	68	36.70	58.72	112.84	0.60
	3	72	27.60	44.16	150.04	0.48
	4	76	24.10	38.56	171.83	0.44
	5	80	19.60	31.36	211.28	0.38
	6	84	15.90	25.44	260.45	0.32

III.5 Structure double barrière dents de scie

III.5.1 Symétriques

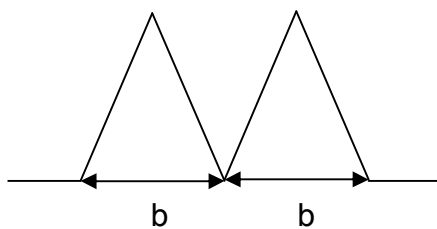


Schéma.III.4. Profil de potentiel d'une double barrière
Dents de scie symétriques $a=0\text{Å}$

Pour: $a=0\text{Å}$, $b=10\text{Å}$ et $V_0= 0.3\text{ eV}$, (voire fig (III-4).

On remarque que le coefficient de transmission T varie de 0 à 0.8 sans oscillatoire cette allure de T ressemble à une structure simple barrière, Ce qui implique l'absence d'état résonant à l'intérieure du puits.

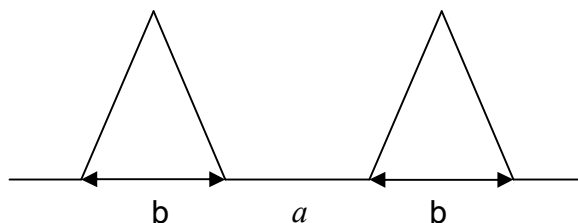


Schéma.III.5. Profil de potentiel d'une double barrière
Dents de scie symétriques $a=10\text{Å}$

Pour $a=10\text{Å}$, $b=10\text{Å}$ et $V_0= 0.3\text{ eV}$.

Le coefficient de transmission T possède le même comportement que dans le cas précédent avec une augmentation de sa valeur atteignant l'unité.

Pour $a=20\text{Å}$, $b=10\text{Å}$ et $V_0= 0.3\text{ eV}$; on remarque l'apparition d'un large état résonant pour $E_r=0.138\text{eV}$. En augmentant la valeur de a (40Å et 50Å) l'état devient de plus en plus confiné; avec l'apparition d'un 2^{ème} pic. Et pour $a=20\text{Å}$ et $b=20\text{Å}$; on obtient un état résonant bien confiné à $E_r=0.09\text{eV}$.

Donc pour les structures dents de scie symétriques, il faut choisir des barrières plus épaisse, avec un puits moyen afin d'obtenir des états bien confiné à résonance atteignant l'unité.

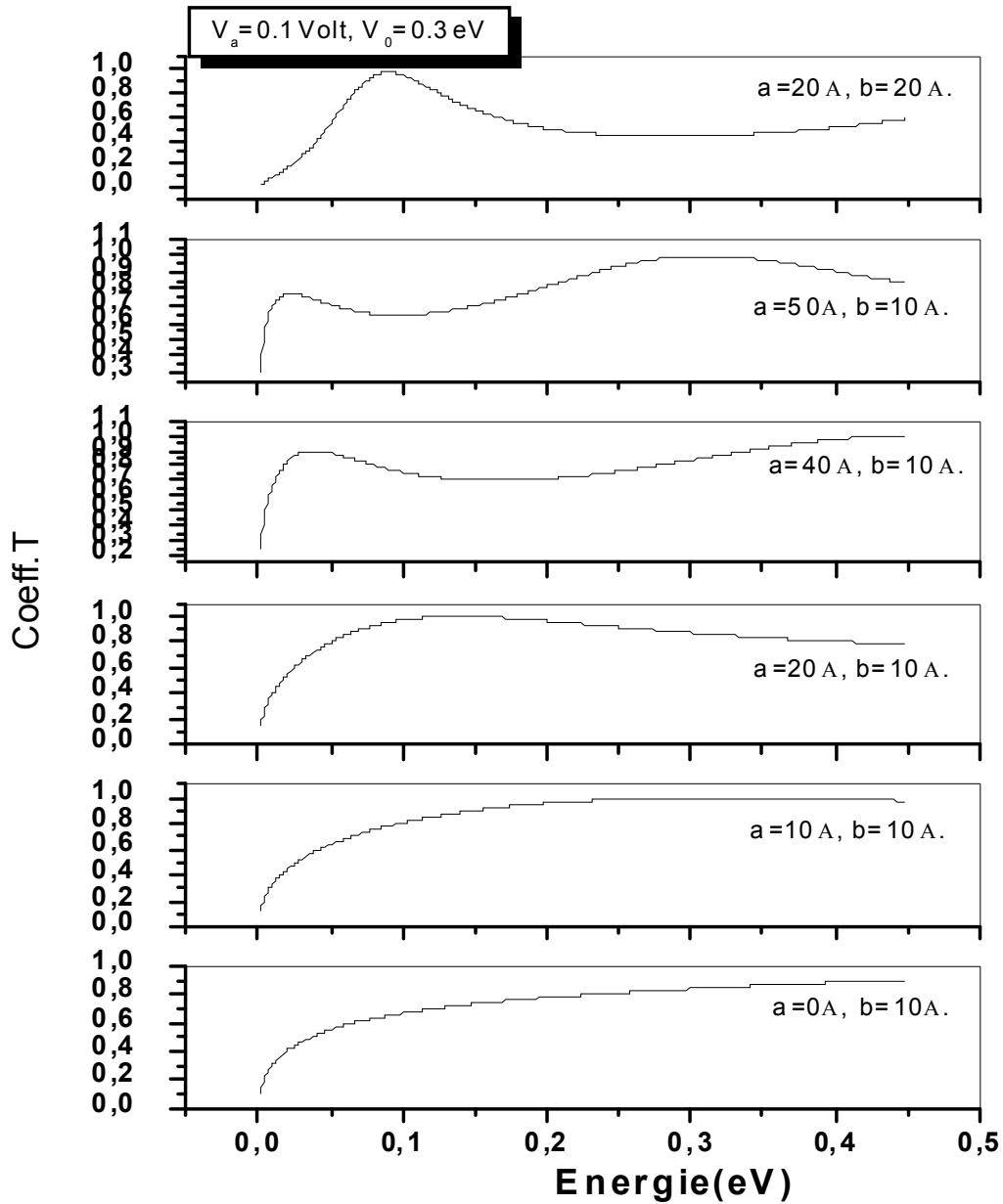


Fig.III.4. Coefficient T en fonction de l'énergie pour structure double barrière dents de scie symétriques.

En variant la tension V_a sur la structure présentée dans la figure (III- 5.A), on observe que L'amplitude de T diminue légèrement avec une translation du pic vers les basses énergies.

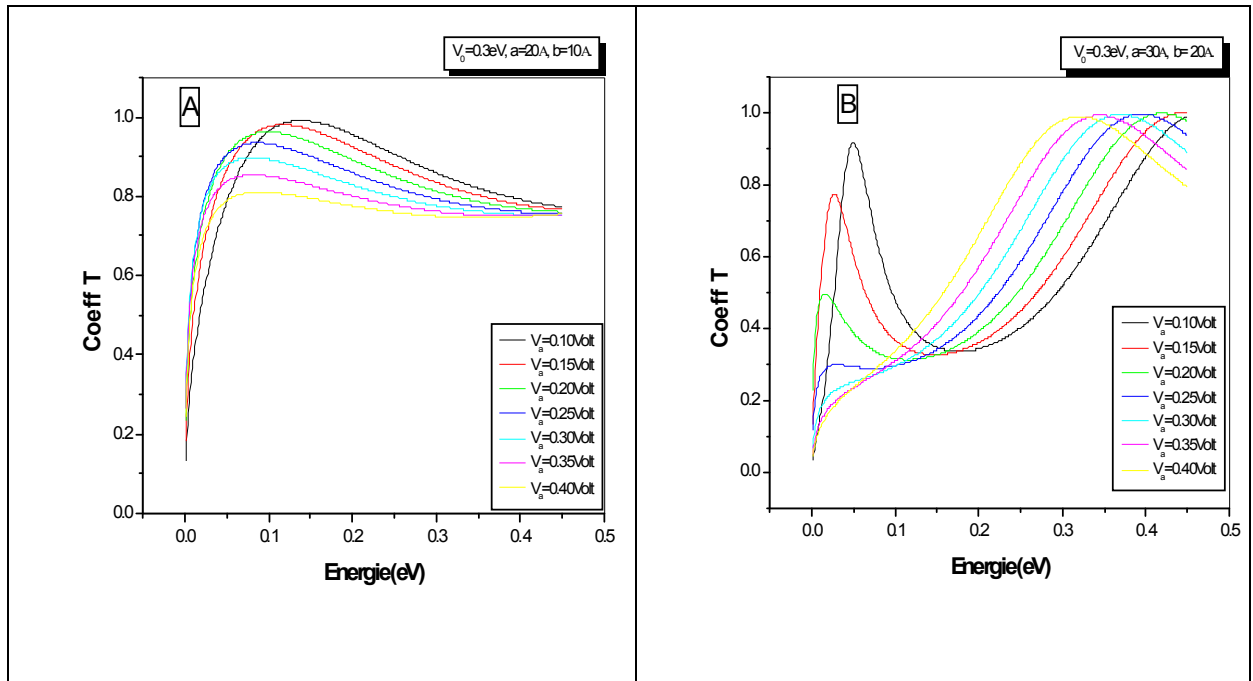


Fig.III.5. Coefficient T en fonction de l'énergie pour structure double barrière dents de scie symétriques avec V_a variant.

La figure (III-5.B) montre qu'en appliquant différentes tensions sur la structure; cela provoque une translation des premiers pics de résonances vers les basses energies; avec une diminution des sommets des pics jusqu'à l'annulation (Effet de Stark [III.1-5]).

On remarque aussi l'apparition d'un deuxième pic de résonances, celui-ci subit une translation sans perte d'amplitude.

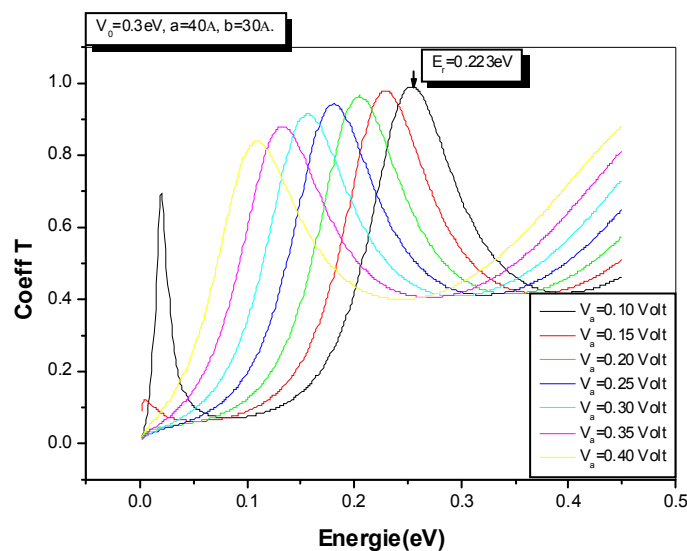


Fig.III.6. Coefficient T en fonction de l'énergie pour structure double barrière dents de scie symétriques avec V_a variant.

Pour une barrière plus épaisse et un puit plus large, on observe dans la fig (III-6) l'apparition d'un deuxième pic de résonance plus important que le premier atteignant l'unité pour $V_a = 0.1$ Volt, localisé à $E_r = 0.223$ eV.

Le premier pic subit le même phénomène observé précédemment.

III.5.2 Asymétrie

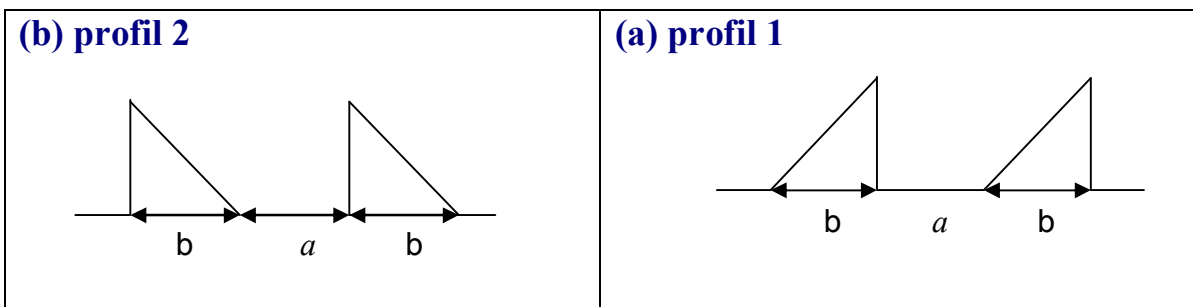


Schéma.III.6. Profil de potentiel d'une double barrière
Dents de scie asymétriques.

Pour: $a = (0\text{Å}, 10\text{Å}, 20\text{Å})$, $b = 10\text{Å}$, $V_0 = 0.3\text{eV}$.

On remarque que le coefficient de transmission T varie de 0 à 0.9 sans oscillatoire, les courbes représentant (a) ont la même structure précédente (symétrique).

Lorsque on augmente la valeur de a (40Å et 50Å), on constate un translation des pics de résonances vers les basses énergies qui est due aux confinements des états à l'intérieure du puits.

La figure (III-7) présente les courbes de $T(E)$ pour les deux profils asymétriques. On constate que $T(E)$ possède le même comportement que dans le cas symétriques, la seule différence réside dans la position du pic de transmission.

Quand b augmente ($b = 20\text{Å}$) la portée de l'onde diminue ce qui donne naissance à un pic de résonance plus étroit.

On remarque aussi un large état résonant pour $E_r = 0.08$ eV

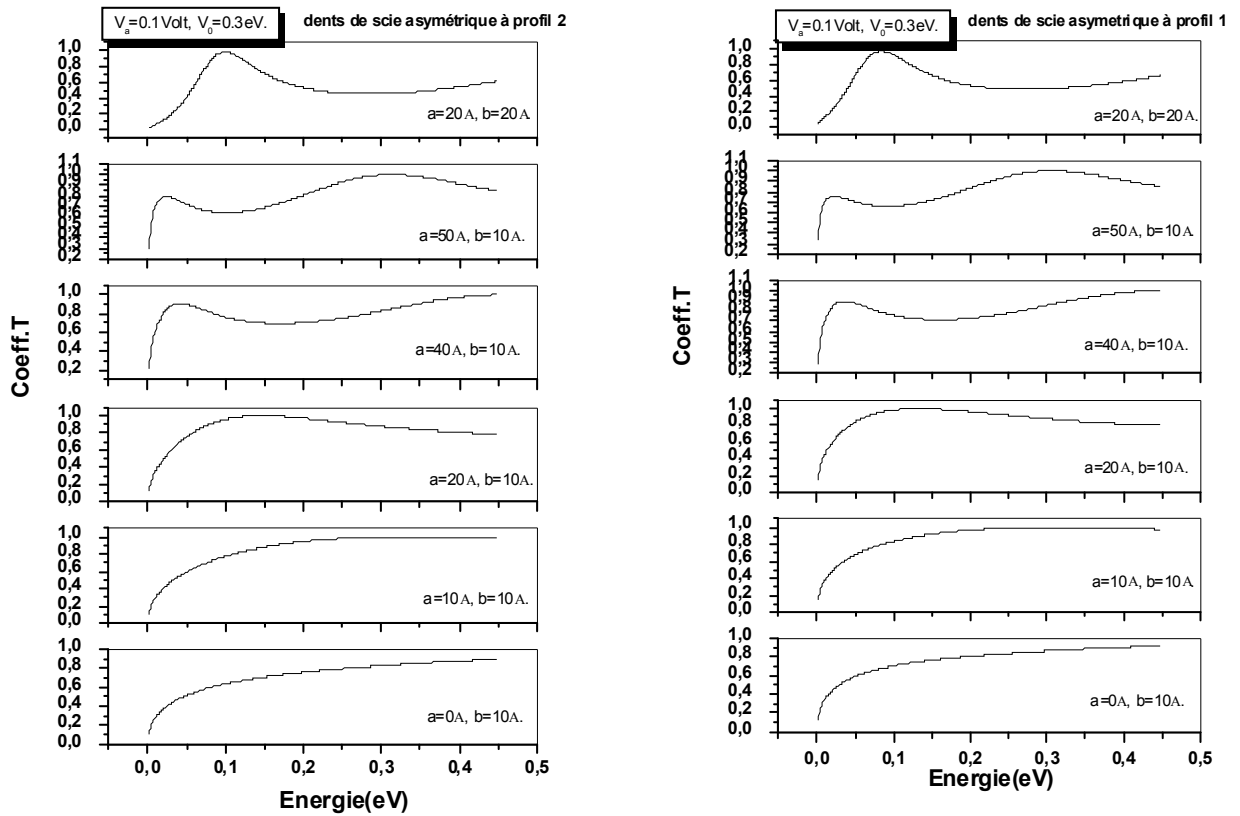


Fig.III.7.coefficient T en fonction de l'énergie pour structure double barrière dents de scie Asymétriques.

III.5.3 Temps de l'effet tunnel résonnant pour différents profils

Le temps de l'effet tunnel résonnant peut être calculé pour toutes les structures doubles barrières représentées dans le fig (III-8).

On remarque que le pic de la structure trapézoïdale est étroit par rapport aux autres structures.

Le tableau (III-2) présente les valeurs des énergies de résonances (E_r) la largeur à mi-hauteur du pic de résonance ΔE et le temps de l'effet tunnel t pour les structures: rectangulaires, trapézoïdales, dents de scie symétriques et dents de scie asymétriques.

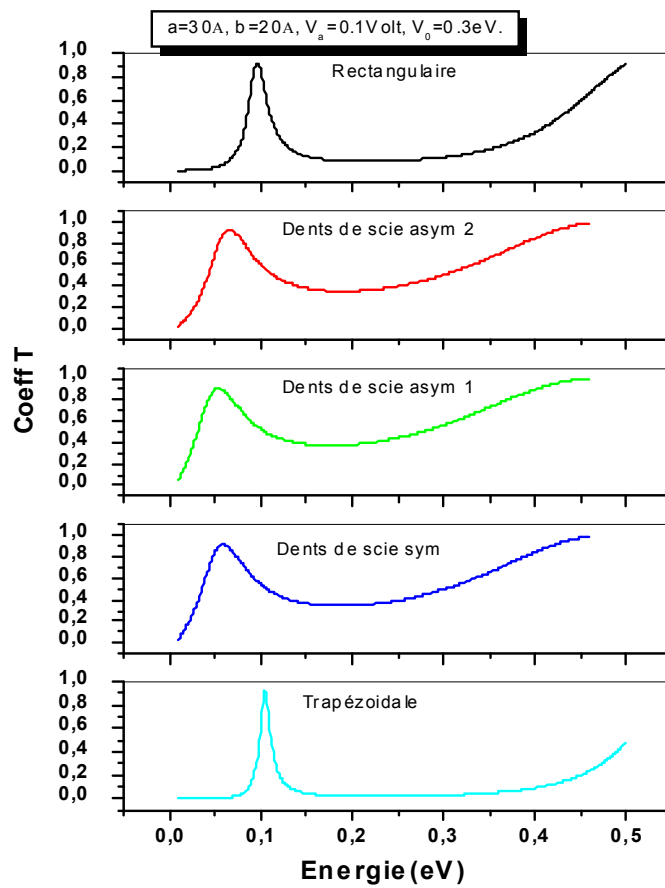
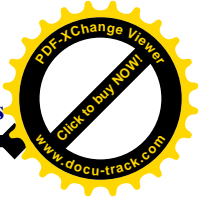
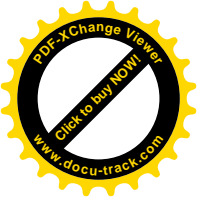


Fig.III.8. Coefficient T en fonction de l'énergie pour différents structure double barrière.

Tableau III-2 représentation des valeurs des énergies de résonances (E_r) et de la largeur du pic de résonance (ΔE) de $T(E)$, temps de l'effet tunnel résonant t pour différents profil.

Structure Double barrière	E_r (m eV)	ΔE (m eV)	$t(S) \times 10^{-13}$
rectangulaire	96	24	1.725
Trapézoïdale	105	59	0.705
Dents de scie symétriques	58	128	0.323
Dents de scie asymétriques 1	52	133	0.311
Dents de scie asymétriques 2	66	156	0.265



III.6 Densité de courant

La figure (III-9) montre la courbe du logarithme de J en fonction de la tension appliquée V_a calculée en prenant $E_f = 0.005\text{eV}$ pour des structures ayant comme paramètre $a = 40\text{\AA}$, $b = 15\text{\AA}$, $V_0 = 0.3\text{ eV}$ et Δ varie entre $\Delta=0\text{ \AA}$ et $\Delta=6\text{ \AA}$. Quand le niveau de fermi E_f coïncide avec l'une des énergies de résonance pour une tension donnée, un pic de courant est observé.

Pour des tensions plus élevées le courant diminue ce qui permet d'avoir une région de résistance différentielle négative (RDN). Plusieurs régions de RDN peuvent exister, dont les paramètres sont adaptés pour obtenir plusieurs pics à l'intérieur des puits. La valeur de la RDN est toujours déterminée par le rapport pic vallée (P-V), traduisant le rapport entre la valeur maximale du premier pic et celle minimale de la première vallée du courant. Une grande valeur de ces deux paramètres physiques conditionne la qualité de l'ETR dans des dispositifs à hautes fréquences. Dans cette mesure l'intérêt technologique consiste à réaliser les conditions optimales pour augmenter la RDN et le rapport PV.

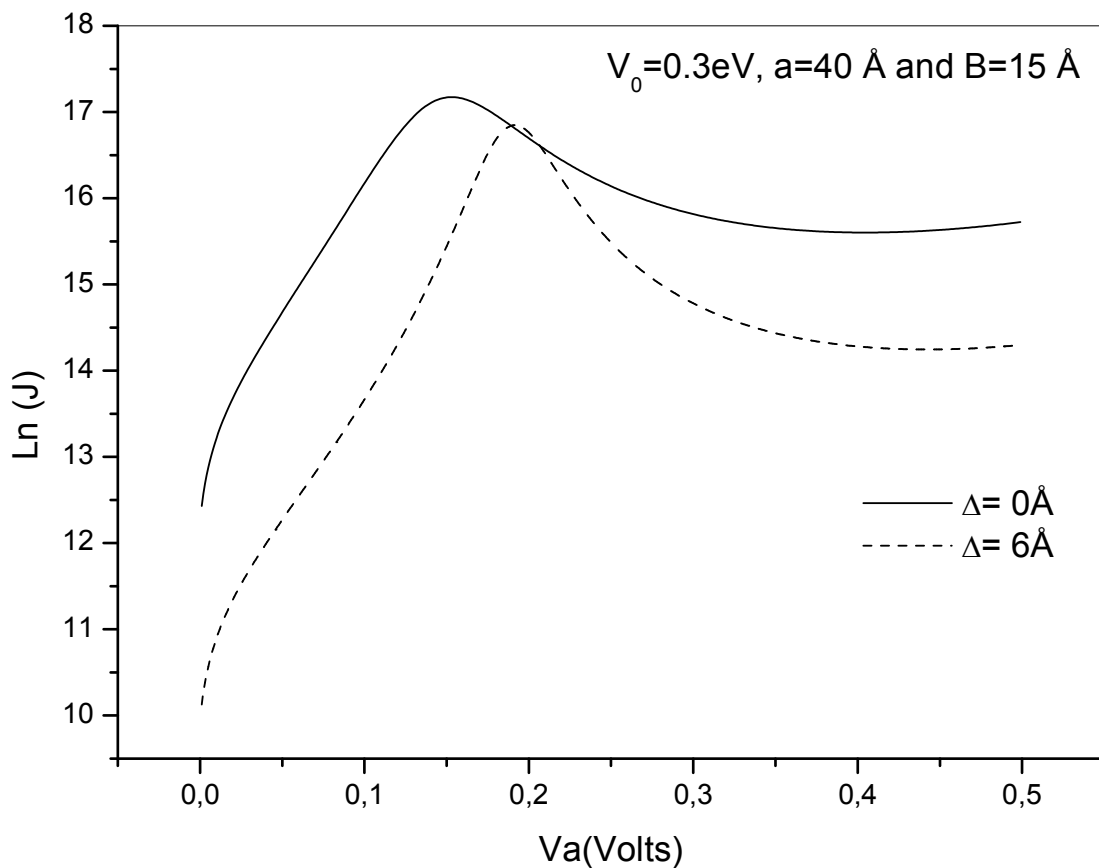


Fig. III-9. Logarithme de la densité du courant en fonction de la tension V_a pour structure double barrière rectangulaire et trapézoïdale avec $a = 40 \text{ \AA}$, $B = 15 \text{ \AA}$ et $V_0 = 0.3 \text{ eV}$ pour $\Delta = 0 \text{ \AA}$ et $\Delta = 6 \text{ \AA}$.

Comme on a cité précédemment pour l'étude de superréseau $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ à profil de potentiel double barrière rectangulaire et trapézoïdale et généralisé à N barrières, ce qui nous permet d'avoir un aperçu général sur la nature des différents états électroniques dans ces systems et voir l'influence sur la structure ordonnés et désordonnés avec un désordre spécifique.

III.7. Superréseaux à N barriers

III.7.1. Structures ordonnées

Avant d'entamer les propriétés de transport des superréseaux générés par des séquences spécifiques en monomer, dimer et trimer, il est nécessaire de bien connaitre le

comportement des structures ordonnées. Le profil du superréseau ordonné avec une hauteur de potentiel constant, tout en gardant la période spatiale suivant la direction de croissance, contenant N barrières rectangulaires comme le montre la figure (III.10).

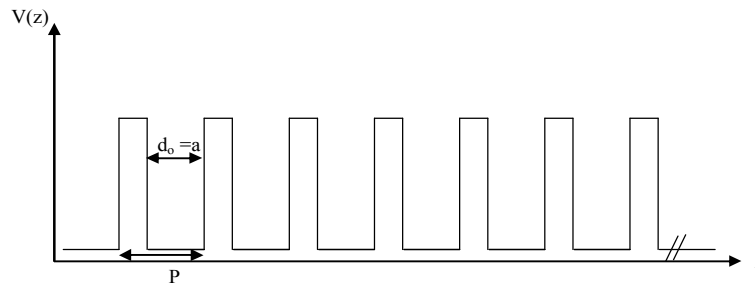


Fig. III.10. Structure à N barrières rectangulaires.

Les paramètres physiques utilisés pour calculer le coefficient de transmission de cette structure sont : $N=300$ barrières rectangulaires périodiques de période $P = a + b$ constante le long de la structure, $a=20 \text{ \AA}$, $b=10 \text{ \AA}$, $V_1= 329,29\text{meV}$ et $V_2=112,23\text{meV}$; où a et b représentent respectivement la largeur du puits et l'épaisseur de barrière.

Les masses effectives correspondantes à chaque région du potentiel sont : $m_p=0,067m_0$, $m_1=0,10352m_0$ et $m_2=0,07945m_0$ respectivement du puits, de barrière de hauteur V_1 et de barrière de hauteur V_2 .

Ces paramètres sont choisis de telle sorte que la minibande obtenue sera inférieure aux hauteurs des barrières.

La figure (III.11) montre la variation du coefficient de transmission en fonction de l'énergie d'électron pour deux structures ordonnées.

L'électron dans ces structures de potentiel possède $N-1$ états permis confinés à l'intérieur du puits lui permettant de transpercer les N barrières, c'est le phénomène d'effet tunnel résonnant (ETR). En effet chaque puits de potentiel procure un état permis de transmission exploité par l'électron pour passer par ETR. Donc pour une structure à N barrières de potentiel on a $N-1$ pics de transmission très proches les uns des autres, ce qui donne naissance à une structure de minibande permise.

Les positions des bords inférieurs et supérieurs de la minibande des deux hauteurs de barrières V_1 et V_2 sont aussi observées dans la figure (III.11).

Pour $V_1=329,29\text{meV}$ la minibande s'étend de $101,41\text{meV}$ jusqu'à $492,28\text{meV}$ et de $36,31\text{meV}$ jusqu'à $567,29\text{meV}$ pour $V_2=112,23\text{meV}$. Nous constatons ainsi que pour la

faible hauteur de barrière (112,23meV) l'épaisseur de la minibande est plus significative ($\Delta E=455\text{meV}$), le temps de réponse du système dans ce cas est très rapide.

Nos résultats sont en étroite corrélation avec celles prouvés par Bentata et al. [III.13], Gomez et al. [III.14], Aziz et al. [III.15] et Djelti [III.16] pour des conditions comparables.

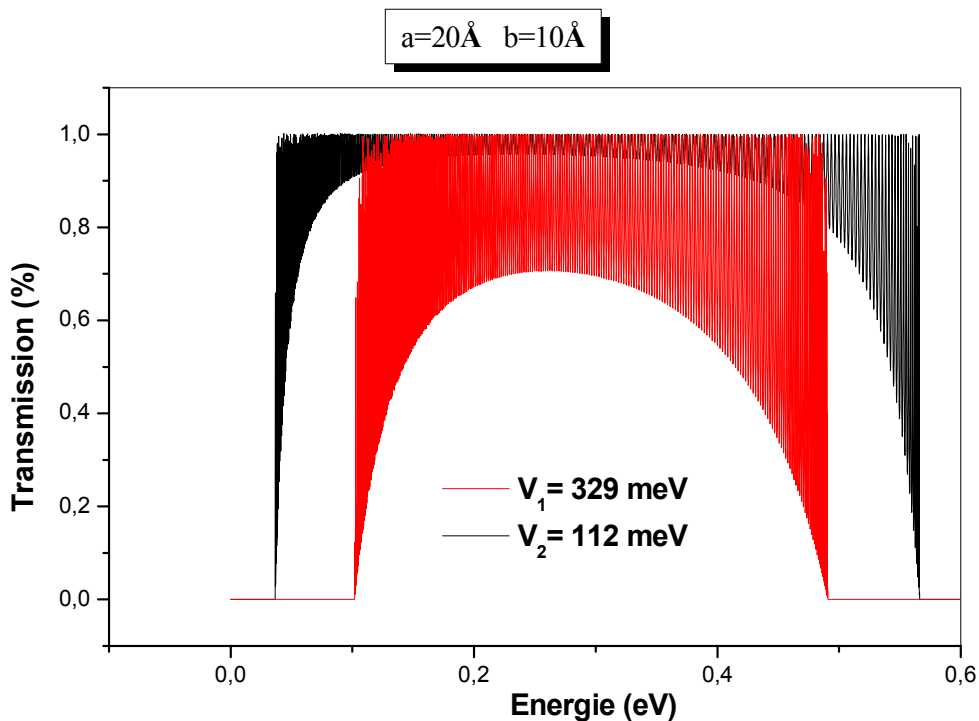


Fig.III.11. Coefficient de transmission en fonction de l'énergie d'électron pour deux structures ordonnées.

III.7.2. Structure de séquences Monomer, dimer et trimer

Après la description du formalisme de calcul des structures de minibandes dans le chapitre II suivi par l'analyse de la transmission électronique pour les structures ordonnées dans le point précédent, on va maintenant aborder le problème de la transmission dans des systèmes apériodique avec une séquence spécifique.

A partir du travail original d'Anderson [III.17], plusieurs démonstrations ont confirmé que la présence du désordre peut localiser les fonctions d'onde d'un système sans interaction grâce aux interférences quantiques, les électrons ne peuvent plus être décrits par les fonctions de Bloch mais par des fonction d'onde localisée.

Il y a lieu de préciser lors de plusieurs recherches effectuées la suppression possible de la localisation pour les systèmes désordonnés unidimensionnels induits par la non linéarité [III.18], la corrélation dans le désordre [III.19] ou les interactions à longue portée [III.20].

III.7.2.1. Structures de séquence Monomère

Ce modèle consiste à introduire un défaut de potentiel V_2 dans la structure ordonné de hauteur de barrière V_1 selon la séquence suivante : $S_i=S_{i-1}+2$ avec $S_1=2$, i varie de 1 à N avec N le nombre de barrières. Le superréseau étudié tel qu'il est présenté dans la figure (III.12).

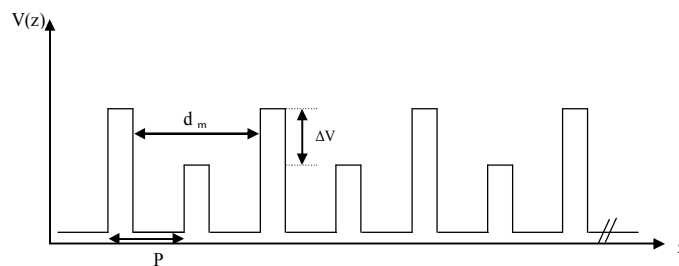


Fig. III.12. Structure de superréseau aperiodique de séquence monomère.

La figure (III.13) représente La variation du coefficient de transmission en fonction de l'énergie d'électron pour le superréseau de séquence monomère à différentes valeurs de fractions molaires x suivi de l'existence de deux minibandes séparées par un minigap. L'apparition de ce dernier est due à la subdivision de la minibande citée précédemment dans le cas de superréseau ordonné (Voir Fig. III.11). Ceci est provoqué par la substitution de barrière de hauteur V_1 de la structure ordonné par un défaut de potentiel en hauteur V_2 selon la séquence monomère. On constate aussi que la largeur de minigap est fonction de la fraction molaire d'aluminium (x_2) qui détermine le défaut en hauteur de barrière V_2 dans la structure étudiée. On remarque que la largeur de minigap augmente avec le décroissement de x_2 .

Afin de bien illustrer cette variation on a tracé $\Delta x = x_1-x_2$ en fonction de la largeur de minigap (voir Fig. III.14), tout en remarquant dans cette figure un accroissement linéaire de minigap de 0 à 72 meV lors de l'augmentation de Δx de 0 à 0,3.

La relation reliant la largeur de minigap à la différence de fraction molaire Δx est obtenue par un simple fit linéaire de courbe de la figure (III.14). En effet, $\Delta E=253,86 \Delta x - 2,95$.

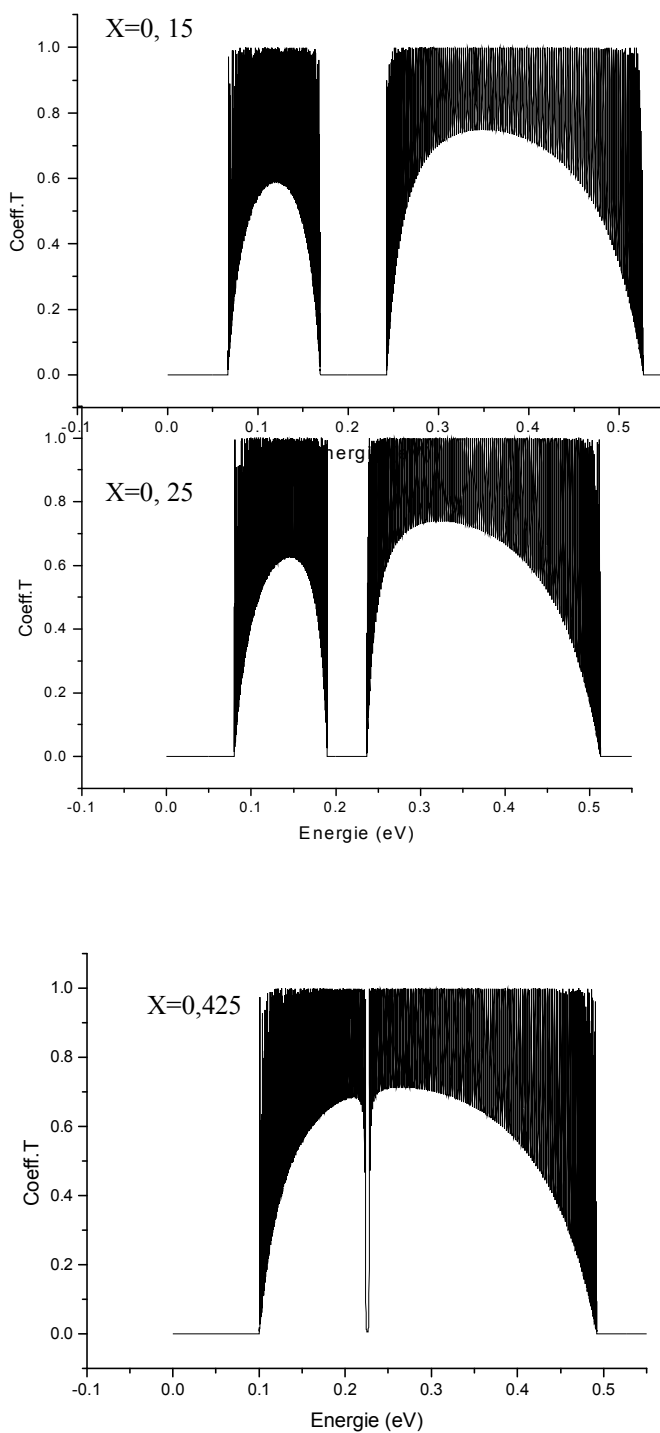


Fig.III.13. Coefficient de transmission en fonction de l'énergie d'électron pour les structures de monomer à différentes valeurs de x .

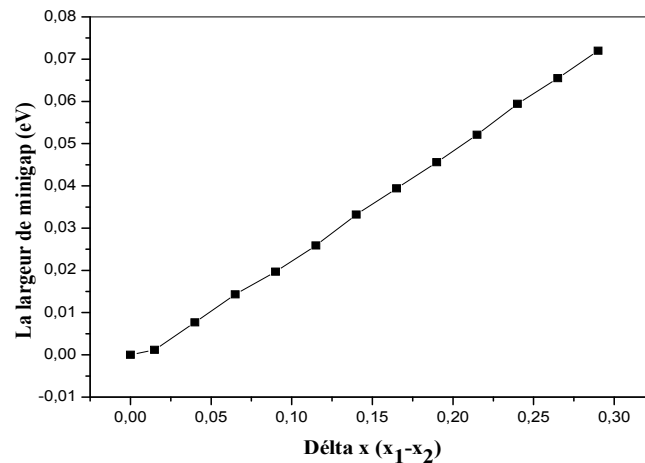


Fig. III.14. La largeur de minigap en fonction de la différence de fraction molaire d'aluminium Δx

III.7.2.2. Structures de séquence dimer

La figure (III.15) montre comment on a introduit un défaut de potentiel V_2 en dimer dans la structure ordonné de hauteur de barrière V_1 selon la séquence suivante : $S_i=S_{i-1}+3$ avec $S_1=2$, i varie de 1 à N avec N le nombre de barrières.

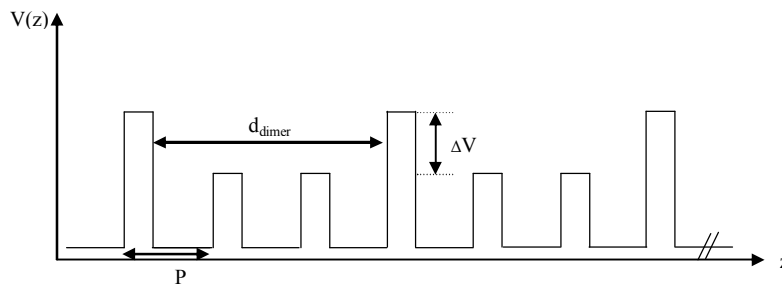


Fig. III.15. Structure de superréseau apériodique de séquence dimer

On remarque dans la figure (III.16) la variation du coefficient de transmission en fonction de l'énergie d'électron pour la structure de séquence dimer à différentes valeurs de fractions molaires x est donnée.

L'introduction de défaut en hauteur de barrière V_2 en dimer dans la structure ordonnée va faire apparaitre trois minibandes séparées par deux minigaps (voir figure (III.16)). Il est aussi constaté que les largeurs de trois minibandes aussi ceux de deux minigaps varie avec la variation de x . La figure (III.17) montre clairement cette variation.

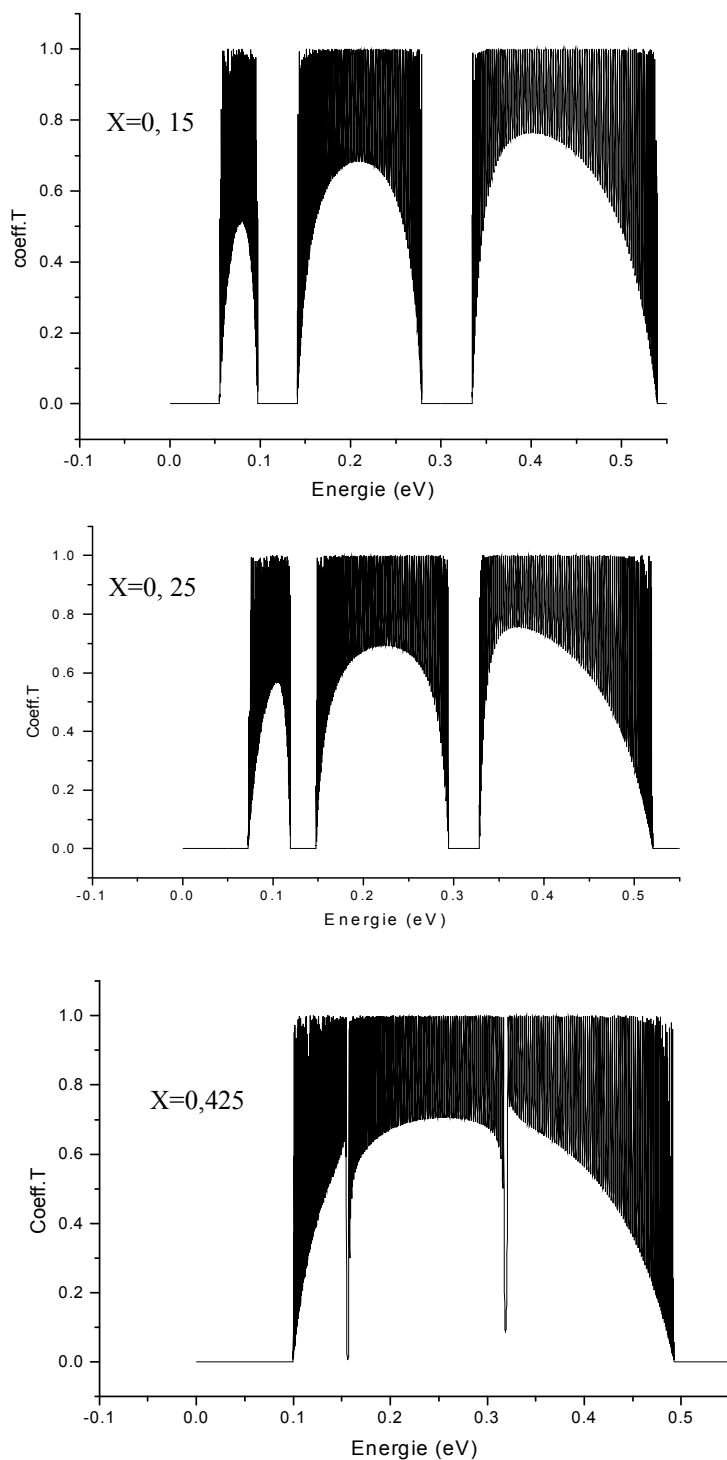


Fig. III.16. Coefficient de transmission en fonction de l'énergie d'électron pour les structures de dimer à différentes valeurs de x .

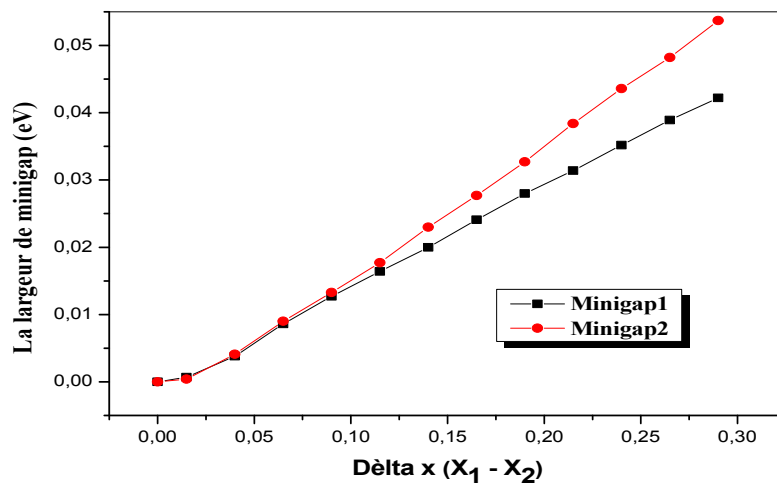


Fig. III.17. La largeur de minigap en fonction de la différence de fraction molaire d'aluminium Δx .

D'après la figure (III.17) qui présente la variation de la largeur de minigaps en fonction de Δx , montre aussi une allure linéaire de ΔE pour les deux largeurs de minigaps et le fit simple linéaire de deux droites est exprimé par les deux équations suivantes:

Pour le 1^{er} Minigap: $\text{Minigap}_1 = 152,58 \Delta x - 1,44$

Pour le 2^{ème} Minigap : $\text{Minigap}_2 = 195,88 \Delta x - 3,89$

III.7.2. 3. Structures de séquence trimer

Le défaut de potentiel V_2 dans la structure de trimer est introduit, selon la séquence suivante $S_i = S_{i-1} + 4$ avec $S_1 = 2$, i varie de 1 à N avec N le nombre de barrières, dans la structure ordonné de hauteur de barrière V_1 . Cette structure est montrée dans la figure (III.18)

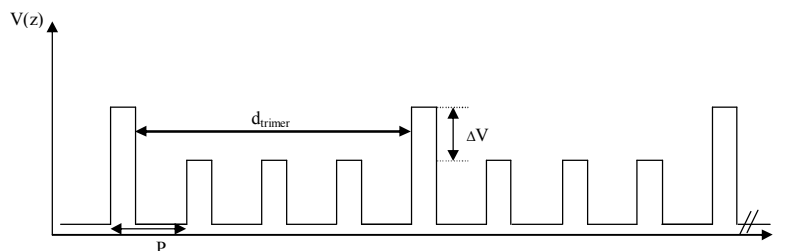


Fig. III.18. Structure de superréseau a périodique de séquence trimer

Les résultats du coefficient de transmission en fonction de l'énergie de l'électron pour différentes fractions x sont clarifiés dans la figure (III.19).

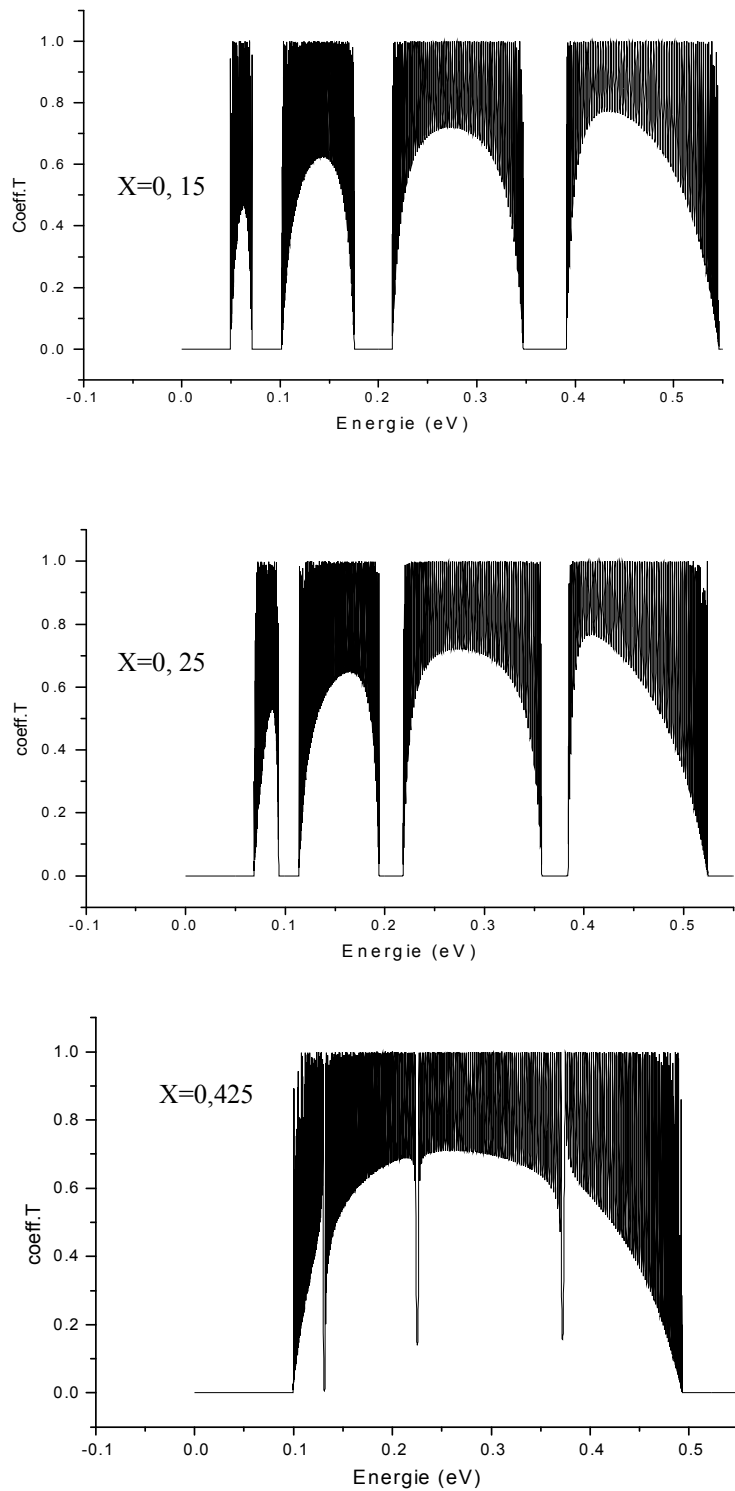


Fig. III.19. Coefficient de transmission en fonction de l'énergie d'électron pour les structures de trimer à différentes valeurs de x.

La figure (III.19), montre les constats du profil de transmission de la structure de séquence trimer qui diffère clairement de celui de la structure ordonnée. D'après cette figure, l'apparition de quatre minibandes séparées par trois minigaps est constaté. Ces trois minigaps présent décrit le défaut en potentiel en hauteur de barrière V_2 en trimer introduit dans la structure ordonné provoque ainsi une division de la minibande initiale qui a été présenté dans la structure ordonné précédemment (Figure. III. 11).

La figure (III.20) montre que les largeurs de minigaps augmentes avec l'augmentation de la différence de fractions molaires x .

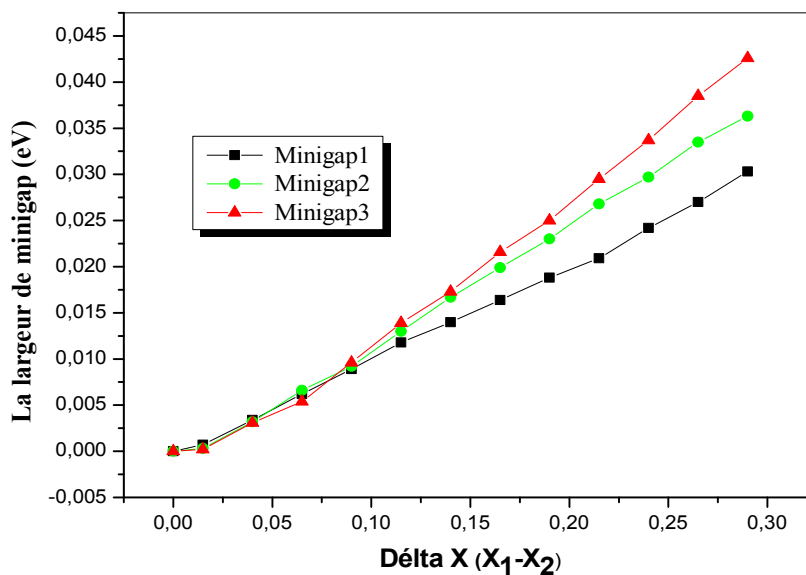


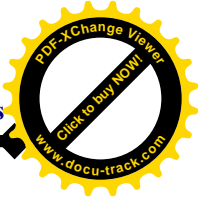
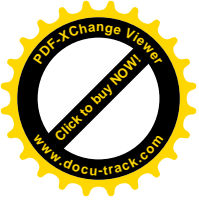
Fig. III.20. La largeur de minigap en fonction de la différence de fraction molaire d'aluminium Δx .

On peut déduire de la figure (III.20) que la largeur de trois minigaps varie linéairement avec l'augmentation de Δx et le fit linéaire de ces droites est exprimé par les deux équations suivantes:

Pour le 1^{er} Minigap : $\text{Minigap}_1 = 104,54 \Delta x - 7275,00$

Pour le 2^{ième} Minigap : $\text{Minigap}_2 = 133,07 \Delta x - 2,11$

Pour le 3^{ième} Minigap : $\text{Minigap}_3 = 156,65 \Delta x - 3,86$



D'après l'analyse de nos résultats, nous avons conclu que:

Les phénomènes observés dans les figures (III.13), (III.16) et (III.19) sont les résultats des interférences destructives des fonctions d'onde électronique dus à la différence de phase causés par les distances d_m , d_d et d_t provoqué par les séquences des séries propres à chaque superréseau.

Depuis les résultats précédents on peut remarquer quand on introduit le défaut de potentiel en hauteur de barrière V_2 est introduit dans la structure de superréseau ordonné cela va créer des minigaps. Il y'a une liaison entre le nombre de minigaps crée et le nombre de défaut introduit dans la structure ordonnée.

L'apparition d'une seule minigap est constaté pour un superréseau en défaut de monomère V_2 , cela n'est pas le cas pour un superréseau en défaut dimer (V_2, V_2) on a une création de deux minigaps et le cas d'un superréseau en défaut trimer (V_2, V_2, V_2), ou trois minigaps sont constatés. Alors on peut généraliser que pour n défauts introduits en potentiel en hauteur de barrière dans le superréseau ordonné suivant une série S_i tel que $S_i = S_{i-1} + (n+1)$ avec $S_1 = 2$ et $i = 1, \dots, N$ le nombre de minigaps créé sera égale à n .

La largeur de minigap ΔE créé augmente linéairement en fonction de la différence de fraction molaire Δx pour les différentes structures étudiés : $\Delta E = a \cdot \Delta x + b$. Cette relation permet d'extraire la longueur d'onde λ pour n'importe quelle valeur de fraction molaire x_2 .

III.7.3. Influence de la tension appliquée

III.7.3.1. Structures ordonnées avec tension

Quand on applique un champ électrique au puits de potentiel, une modification de son profil aura lieu . Cet effet est présenté par la figure (III.21).

Aussi, l'application d'une tension à la structure a pour effet de modifier l'écart d'énergie entre les niveaux ainsi que la distribution de la fonction d'onde. Une variation de la bande interdite du matériau est induite directement par le champ électrique et par conséquence modifie le profil de la structure de minibande ce qui va provoquer une modification des propriétés optoélectroniques du système.

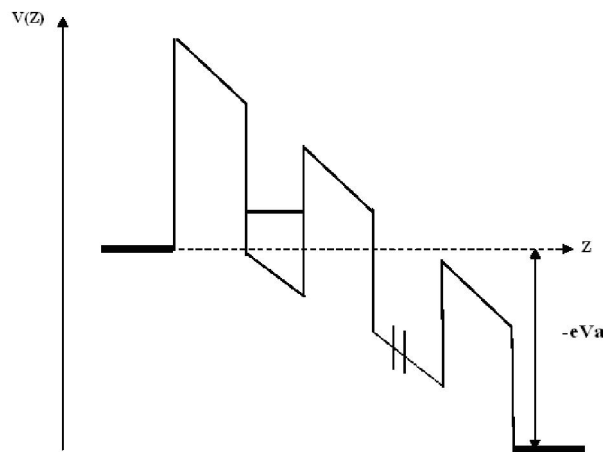


Fig. III.21. Profil de potentiel d'un super-réseau soumis à la tension V_a .

La figure (III.22) représente l'évolution du coefficient de transmission $T(E)$ en fonction de la tension appliquée V_a pour une structures unidimensionnelles ordonnées à N barrières .

Il est bien claire qu'une augmentation de la tension appliquée V_a engende :

- Des minibandes détruites et translatées, vers les basses énergies ($E < V_0$), cela est provoqué principalement par la pente de la barrière du potentiel, qui devient de plus en plus grande $v(z) = v_0 - \frac{eV_a}{L}z$. Ce résultat est accordé parfaitement avec celui obtenu par Consuelo et al [III.21].
- une largeur diminuée de la minibande jusqu'à la disparition totale pour V_a supérieure à 0.4Volts.

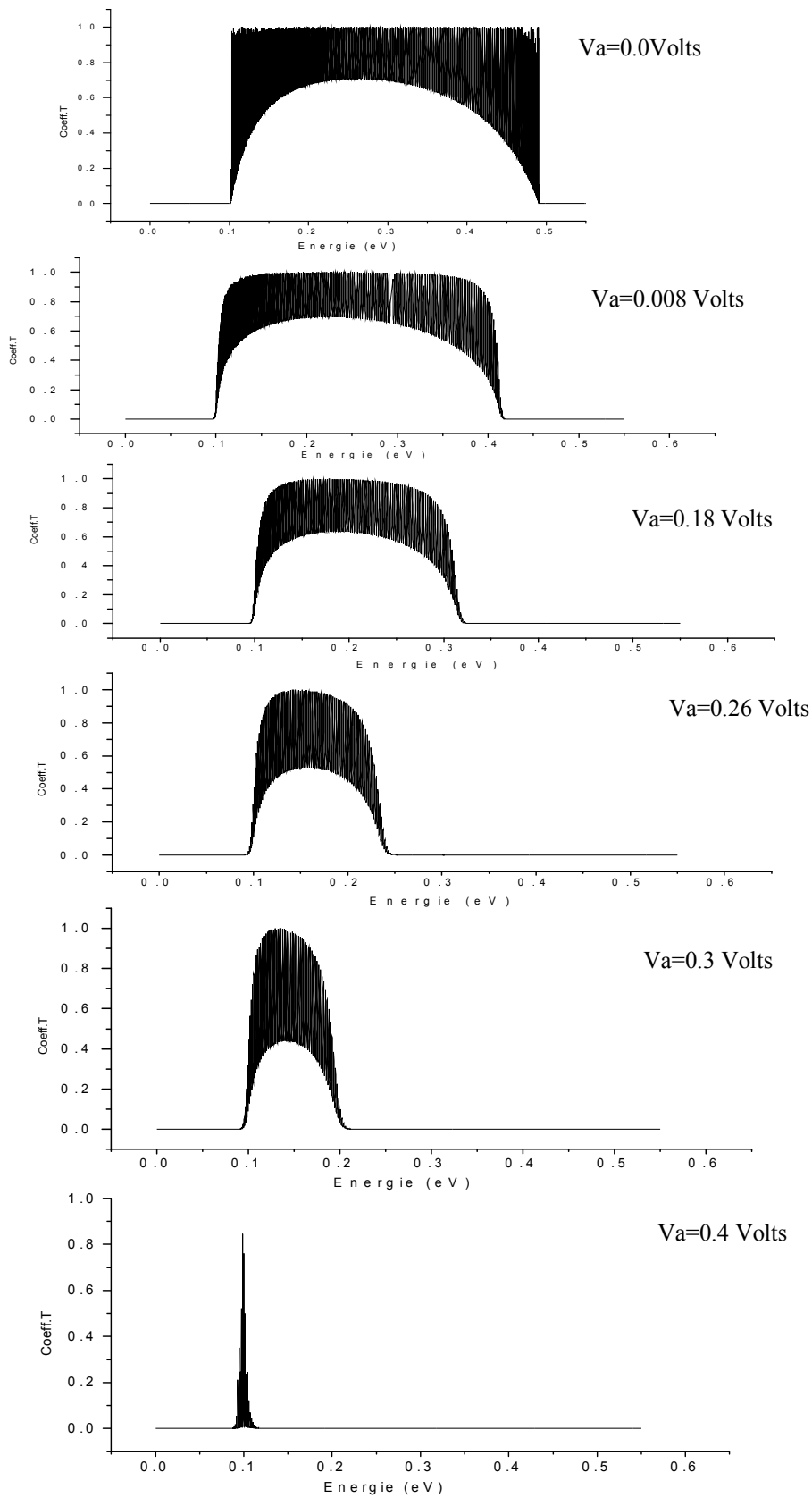


Fig. III.22. Coefficient de transmission d'une structure à N barrières en fonction de l'énergie pour différentes tensions appliquées

C'est possible d'expliquer ce phénomène par le fait qu'un champ électrique localise les fonctions d'onde. On pourra considérer les puits comme découplés car les extensions des fonctions d'onde ne permettront pas le couplage entre niveaux consécutifs (Figure III.23), contrairement en absence du champ électrique, les fonctions d'onde sont délocalisées. Les électrons subissent des diffusions associées aux deux puits adjacents.

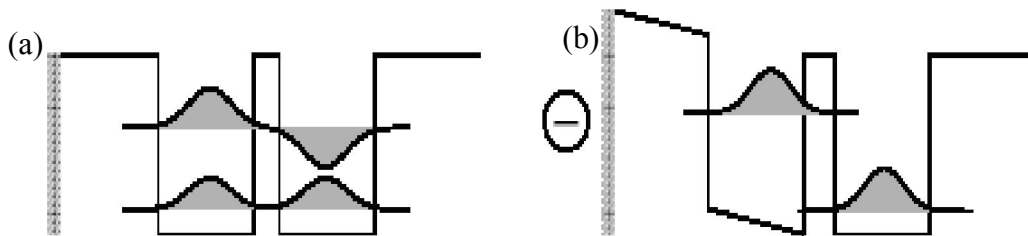


Fig. III.23. schéma de deux puits : (a) couplés (b) découplés

III.7.3.2. Structure de séquences monomer, dimer et trimer

Ce qui nous intéresse dans ce point est la nature des états électroniques sous l'effet de l'application d'une tension sur des structures à séquence monomer, dimer et trimer.

III.7.3.2.1. Structure à séquence monomer

L'effet d'une tension de polarisation appliquée sur la structure à séquence monomer est illustré sur la figure (III.24)

C'est bien claire qu'une augmentation de la tension appliquée V_a provoque une translation des minibandes vers les énergie les plus basses et qu'une disparition de la première minibande est note lorsque la tension est supérieure à $V_a=0.1$ Volts.

Il est remarquable aussi qu'en fonction de la tension appliquée la largeur de minigap est nettement différente d'une tension à l'autre, pour cela on a tracé la variation des largeurs de minigaps en fonction des valeurs croissantes de V_a (voir Fig. III.25). La relation qui relie la largeur de minigap à la tension appliquée V_a est obtenues par un simple fit linéaire de la courbe de cette figure : $\Delta E_g = 0.84744 V_a + 0.07072$. L'explication de cette translation linéaire des résonances sous l'effet de V_a est attribuée par le déplacement des états permis dans chaque puits vers les basses énergies jusqu'à la disparition totale (c-à-d passage en dessous du bas de l'énergie de conduction du GaAs qui est pris comme référence).

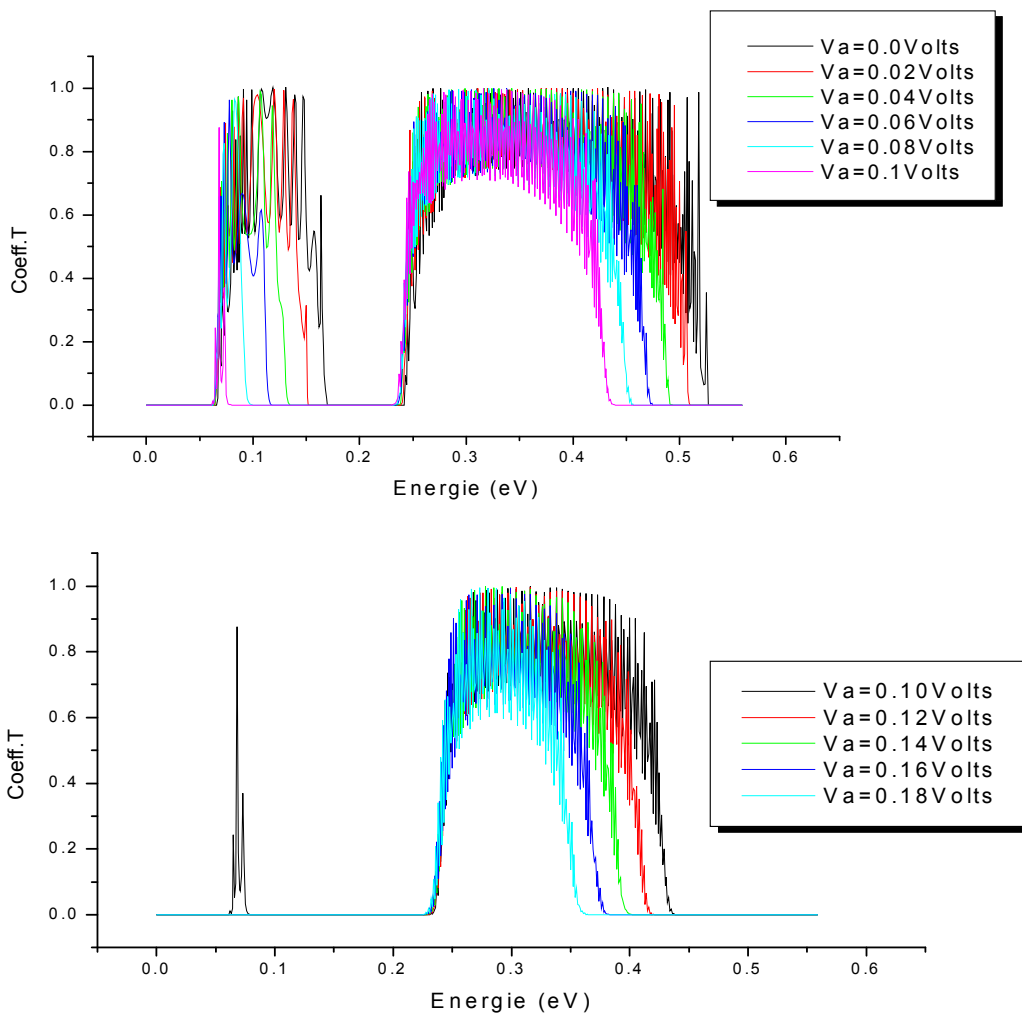


Fig. III.24. Coefficient de transmission d'une structure de séquence monomer en fonction de l'énergie pour différentes tensions appliquées.

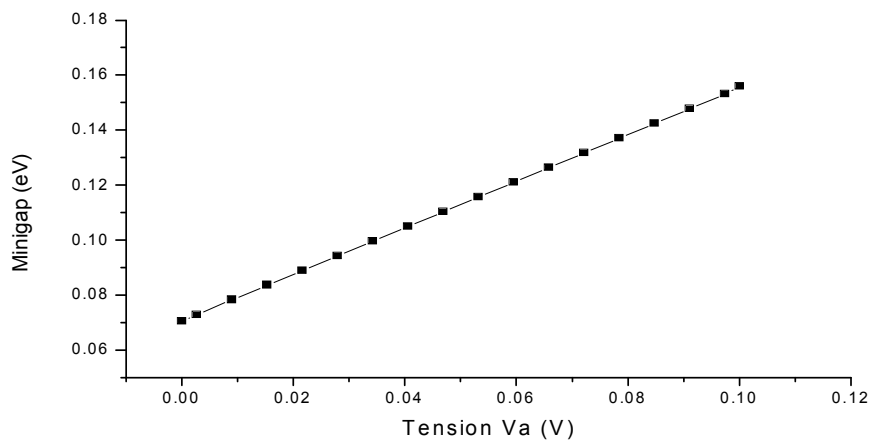


Fig. III.25. La largeur de minigap de la structure à séquence monomer en fonction de la tension appliquée.

III.7.3.2.2. Structure à séquence dimer

La figure (III.26) représente le profil de transmission d'une structure à séquence dimer qui montre le déplacement et le rétrécissement de trois minibandes avec l'augmentation de la tension V_a . La disparition de la première minibande est notée pour une tension supérieure à 0.04Volts et la deuxième minibande s'annule pour une tension supérieure à 0.14Volts. On remarque aussi que la largeur des deux minigaps de la figure (IV.17) augmente avec l'augmentation de V_a jusqu'à sa disparition.

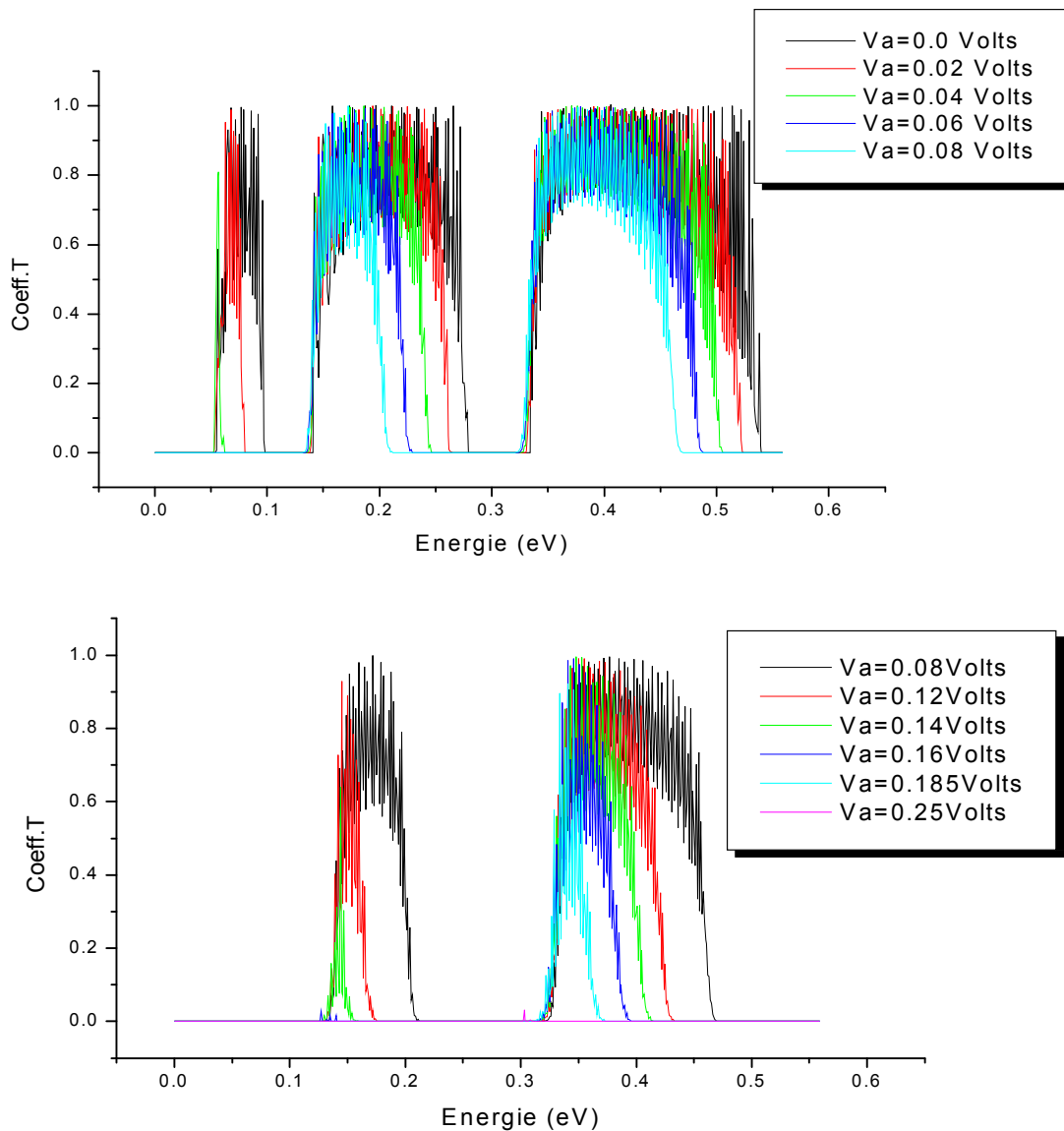


Fig. III.26. Coefficient de transmission d'une structure de séquence dimer en fonction de l'énergie pour différentes tensions appliquées.

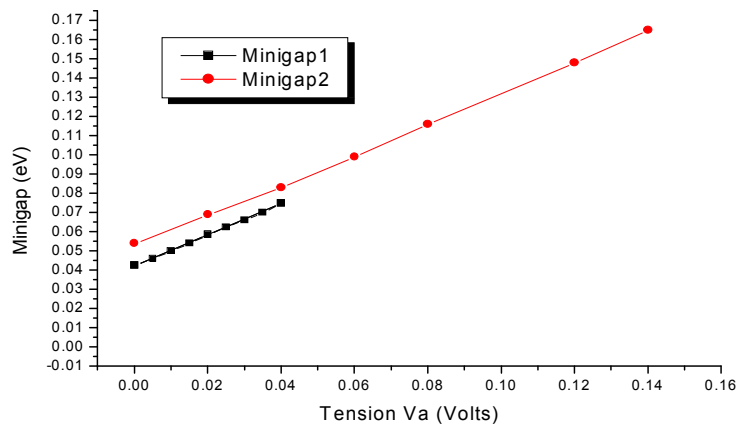


Fig. III.27 La largeur de minigap de structure à séquence dimer en fonction de la tension appliquée.

L'augmentation linéaire de la largeur des minigaps en fonction de la tension appliqué V_a est représentée par la figure (III.27). Le fit de deux droite donne les relations suivantes :

- Pour le 1^{ier} Minigap : $Minigap_1 = 0.80700 V_a + 0.04213$
- Pour le 2^{ième} Minigap : $Minigap_2 = 0.79547 V_a + 0.05258$

III.7.3.2.3. Structure à séquence trimer

La figure (III.28) montre les réponses de la transmission de structure à séquence trimer, qui correspondent à différentes tensions appliquées V_a . Nous remarquons une translation et une rétrécissement de la largeur des minibandes avec l'augmentation de la tension V_a . La disparition de la première minibande est notée pour une valeur de tension supérieur à $V_a=0,02\text{Volt}$, la deuxième à une tension supérieure à $V_a=0.08\text{Volt}$ et la troisième à V_a supérieure à 0.14Volt .

La largeur des trois minigaps augmente avec l'augmentation de la tension appliquée (voir Fig. III.29). Cette augmentation est linéaire pour tous les minigaps. Le fit de trois droite donne les relations suivantes :

- Pour le 1^{ier} Minigap : $Minigap_1 = 0.82861 V_a + 0.02847$;
- Pour le 2^{ième} Minigap : $Minigap_2 = 0.77577 V_a + 0.03600$;
- Pour le 3^{ième} Minigap : $Minigap_3 = 0.74345 V_a + 0.04004$.

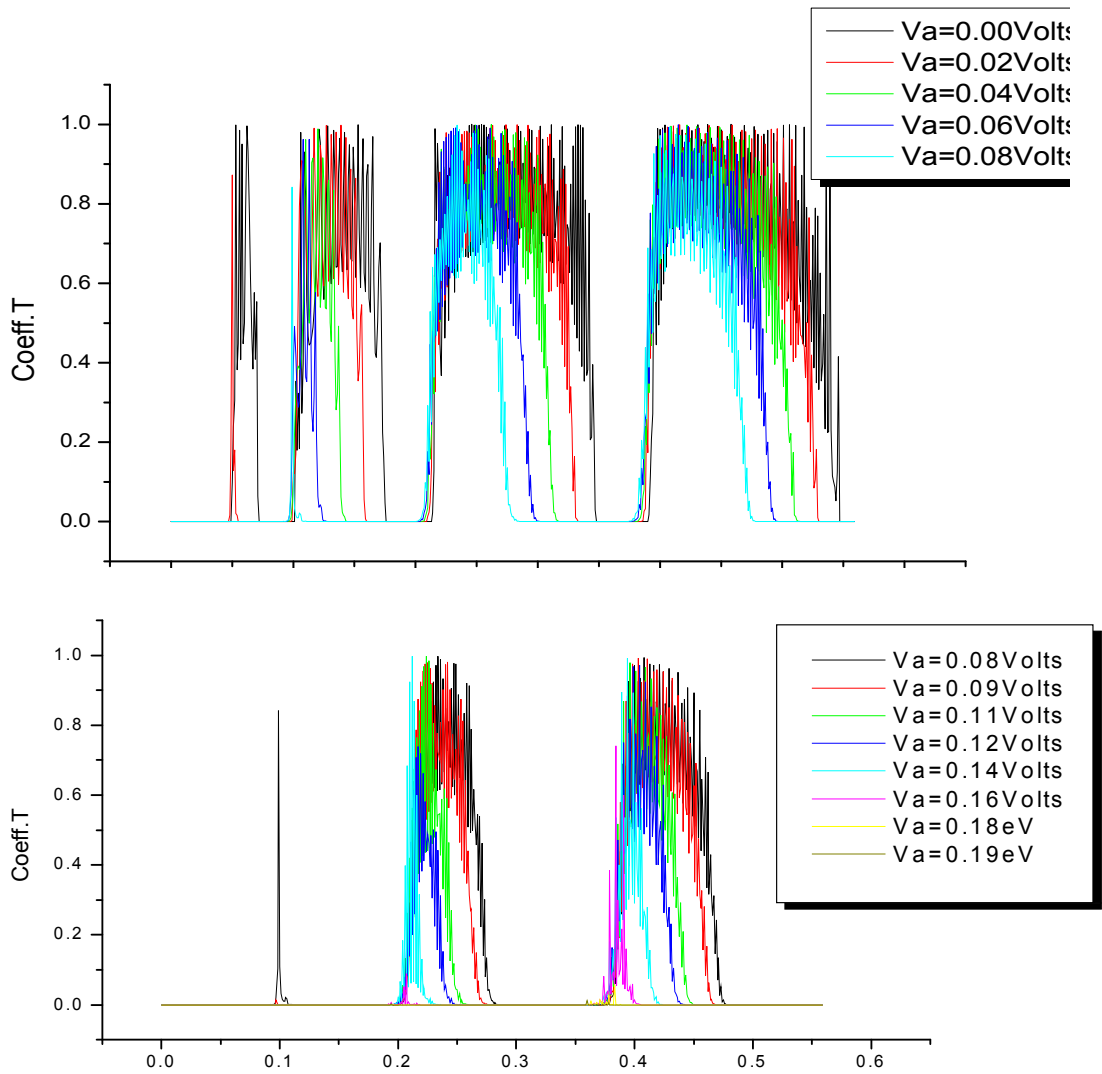
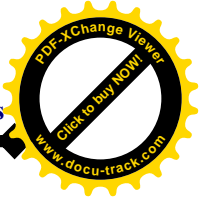
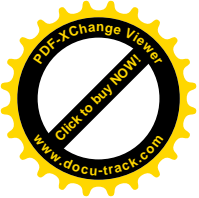


Fig. III.28. Coefficient de transmission d'une structure de séquence trimer en fonction de l'énergie pour différentes tensions appliquées

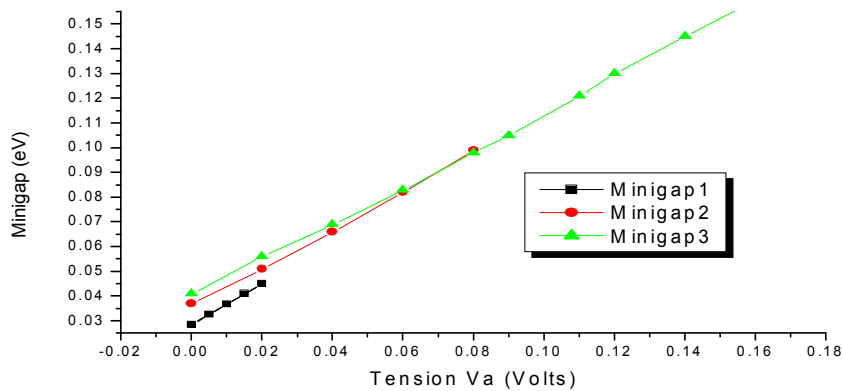
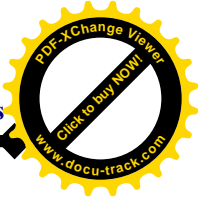
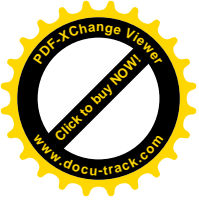


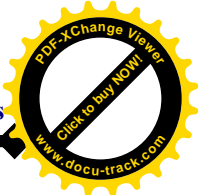
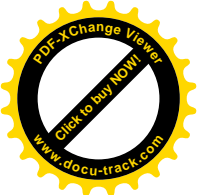
Fig. III.29. La largeur de minigap de structure à séquence trimer en fonction de la tension appliquée.



III.7.3.2.4. Discussions

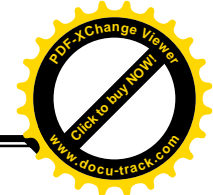
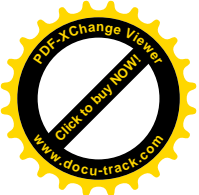
En appliquant une tension V_a sur les structures à séquence monomer, dimer et trimer cela donne à la structure des propriétés de transmission intéressantes à savoir: Une translation de minibandes vers les basses énergies et sa destruction constatée avec l'augmentation de la tension V_a . Ainsi que pour des faibles tensions, la conduction est ohmique et l'électron passe par effet tunnel. Aussi, les états deviennent localisés sur les différents puits, l'explication de ce phénomène est possible par l'effet Stark qui désigne la modification des états électroniques sous l'action d'un champ électrique [III.22- III.23].

Enfin les largeurs de minigaps augmentent linéairement sous l'effet de tension appliquée V_a . Cela s'explique par le déplacement des états permis dans chaque puits vers les basses énergies jusqu'à la disparition totale.



REFERENCES

- [1]. R. Ferreira and G. Bastard, Surf. Sci. **229**, 424 (1990).
- [2]. S. J. Kim, Y. T. Oh, T. W. Kang, and T. W. Kim, J. App. Phys. **77**, 2486 (1995).
- [3]. G. Bastard, R. Ferreira, and P. Voisin, Phys. Rev. **B 50**, 4445 (1994).
- [4]. G. Bastard, J. B. Leuse, R. Ferreira, and P. Voisin, Superlattices and Microstructures **6**, 77 (1989).
- [5]. K. H. Schmidt, N. Linder, G. H. Döhler, H. T. Grahn, K. Ploog, and H. Shneider, Phys. Rev. Lett. **72**, 2769 (1994).
- [6]. R. Tsu and L. Esaki, App. Phys. Lett. **22**, 562 (1973).
- [7]. D. J. Fisher and C. Zhang, J. App. Phys. **76**, 606 (1994)..
- [8]. M. O. Vassell, J. Lee, and H. F. Lokwood, J. App. Phys. **54**, 5206 (1983).
- [9]. K. F. Brennan and C. J. Summers, J. App. Phys. **61**, 614 (1987).
- [10]. S. S. Allen and S. L. Richardson, Phys. Rev. B **50**, 11 693 (1994).
- [11]. S. S. Allen and S. L. Richardson, J. App. Phys. **79**, 886 (1996).
- [12]. S. Bentata, H Sediki and B. Ait Saadi, Superlattices and Microstructures, Vol. 30, No. 6, 2001.
- [13]. S. Bentata, Superlattices and Microstructures, 37: 297 (2005).
- [14]. I. Gomez, F. Dominguez-Adame, E. Diez, Physica. B324: 235 (2002).
- [15]. Z. Aziz, S. Bentata, R. Djelti, J. App. Sci. 7(3) 3140, 2006.
- [16]. R. Djelti, S. Bentata, Z. Aziz, Lebanese Science journal, vol.8, N° 01 (2007)
- [17]. P. W. Anderson, Phys.Rev.B 23 (1981) 4828.
- [18]. Yu. S. Kivshar, S. A. Gredeskul, A. Sanchez, L. Vazquez, Phys. Rev. Lett, 64 (1990) 1693.
- [19]. D. Dunlap, H. L. Wu, P. Phillips, Phys. Rev. Lett, 65 88(1990).
- [20]. A. Rodriguez, V. A. Malyshev, F. Dominguez-Adame, J. Phys. A: Math. Gen, 33 L161 (2000).
- [21]. M. Consuelo, A.Lima, G.A.Farias, and V.N.Freire, Superlattices and Microstructures 17, 235 (1995).
- [22]. J.S.Walker, J.Gathright, Amer.J.Phys, 62 408(1994).
- [23]. I.Gomez, F.Dominguez-Adame, E.Diez, Phys.Rev.B, 324 238(2002).



Généralités sur les pérovskites

I-1-Introduction

Le minéral CaTiO_3 a été découvert pour la première fois en 1839 dans les montagnes de l'Oural par le géologue Gustav Rose qui lui a donné le nom de pérovskite en l'honneur de l'éminent minéralogiste Russe, le comte **Lev Aleksevich von Perovski** [1].

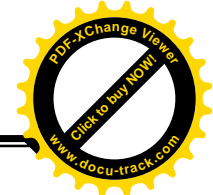
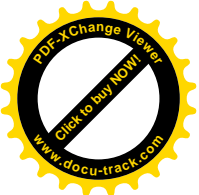
Les matériaux de structure pérovskite ont été et font toujours l'objet de nombreux études différentes ainsi les structures pérovskites solides sont d'un grand intérêt pour la science des matériaux, car la structure cristalline relativement simple affiche de nombreuses propriétés électriques, magnétiques, piézo-électrique, optique, catalytique et magnétorésistance diverses [2]. Aussi, selon leurs compositions et structures, ces matériaux peuvent être isolant ou semi-conducteurs à basses températures et supraconducteurs à des températures relativement élevées.

Les doubles pérovskites sont demi- métalliques (HM : half metallic). Ils sont métalliques pour une direction de spin et agissent comme un isolant pour l'autre sens de rotation du spin [3-8].

Récemment les pérovskites de manganèse ont connu un regain d'intérêt, avec les nouvelles découvertes telles que la magnétorésistance géante dite « colossal » (CMR) en 1939. En fait, la propriété HM est considérée comme étroitement liée aux phénomènes CMR observés dans divers matériaux, comme dans A_2FeMoO_6 (A = Ca, Sr et Ba) [9], les manganites multiferroïques REMnO_3 ont attiré une grande attention des scientifiques en raison de leurs manifestations de couplage intéressante et significative entre les paramètres d'ordre électrique et magnétique [10-15].

En général, les pérovskites cristallisent dans la structure orthorhombique, mais de nombreuses études ont représentés la structure cubique [16-23].

La structure d'oxydes de pérovskites change en fonction de la pression ou de la température. Leur résistivité électrique diminue lorsqu'on applique un champ magnétique.



Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées pour de nombreuses applications dans plusieurs Domaines : mémoires condensateurs électroniques, les céramiques transparentes, les cellules photovoltaïques, les piles à combustible, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide etc.

Dans les mémoires, les condensateurs, sont supraconducteurs à des températures relativement élevées, douées d'une piézoélectricité (transformation de la pression mécanique ou la chaleur en électricité), catalyseurs (accélèrent les réactions chimiques) et sont caractérisées par une magnétorésistance (changement soudain de leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique).

De plus en plus ces matériaux très prometteurs trouvent des applications dans les Céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Le fait qu'il est possible de faire varier dans des limites très larges de leurs propriétés, les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles .c'est pour ça A. Reller et T. Williams les ont qualifiées les caméléons chimiques « Perovskites-chemical chameleons » [24].

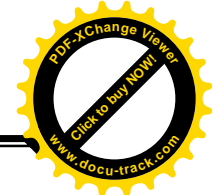
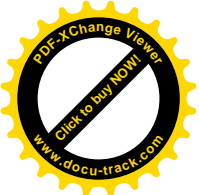
Les composés de la formule chimique ABO_3 représentent les oxydes pérovskites avec : - O : oxygène et :

- A : est un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Sr, Na, Pr,...)

- B : est un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Mo, W, Ta...) qui représente un métal en transition.

Ces oxydes de pérovskites sont extrêmement intéressants pour les divers phénomènes qu'ils présentent à l'état solide. Ces matériaux peuvent être des isolants, des semi conducteurs, des métaux ou des supraconducteurs (voir tableau I-1)

Le tableau I-1 présente une brève liste de quelques oxydes pérovskites ABO_3 qui sont étudiés. La plupart des pérovskites sont cubique ou presque cubique mais ils subissent souvent une ou plusieurs transitions de phases structurales en particulier à basses température.

**Tableau I-1** : quelques oxydes pérovskites [1].

Isolant	métallique	Magnétique	Supraconducteur
			SrTiO ₃ (n-type)
WO ₃	ReO ₃	PbCrO ₃	Na _x WO ₃ (t)
NaTaO ₃	NaWO ₃	LaCrO ₃	K _x WO ₃ (t)
Sr TiO ₃	KMoO ₃	CaMnO ₃	K _x WO ₃ (h)
BaTiO ₃	Sr Nb O ₃	LaMnO ₃	Rb xWO ₃ (h)
KTaO ₃	La Ti O ₃	LaCoO ₃	Cs xWO ₃ (h)
LiNbO ₃	LaWO ₃	LaFeO ₃	Li xWO ₃ (h)

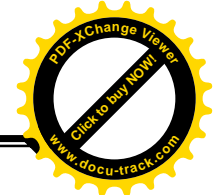
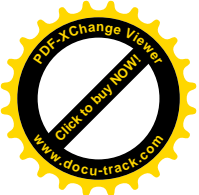
t = tétragonale

h= hexagonal

Les études scientifiques sur les pérovskites remontent à plusieurs années. Les propriétés physiques du bronze de tungstène ont été étudiées depuis 1823[25]. Cependant, il est seulement ces dernières années que les informations expérimentales et théoriques sur la structure électronique ont commencé à devenir disponibles. Les

Calculs de bande d'énergie [26], de diffraction du neutron et la diffusion inélastique [27], les spectres de photoémission [28], les spectres d'optiques [29] et le transport d'information [30] sont maintenant disponibles pour des matériaux tels que : ReO₃, WO₃, NaWO₃, SrTiO₃, BaTiO₃, KMoO₃, KTaO₃, LaMnO₃, LaCoO₃ et une variété d'autres pérovskites.

Dans le présent travail, la structure cubique de pérovskites : PrMnO₃, CeMnO₃ et NdMnO₃ est étudiée dans un modèle théorique. Les propriétés électroniques et magnétiques des composés sont évaluées en utilisant les approximations : LSDA, GGA et GGA + U. Les paramètres de réseau comme le module de compressibilité B (GPa) et sa première dérivée (B'), les structures de bandes électroniques, la densité totale et partielle des états (TDOS et PDOS) et les densités de charges de ces composés sont calculés avec le biais de la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de travail de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il est bien connu que les systèmes fortement corrélés ne sont pas correctement décrites par les approximations standards telles que LDA et GGA, en particulier en présence des orbitales 3d des métaux de transition et celles des orbitales 4f des terres rares. Donc, pour surmonter ces limitations, nous incluons un paramètre U (appelé coefficient d'Hubbard) pour examiner la répulsion de Coulomb entre les électrons dans les orbitales 3d/4f très localisées. Il est important de noter qu'il ya peu de



données expérimentales et théoriques disponibles pour la structure cubique des composés qu'on a cités précédemment. Nous avons donc décidé d'étudier ces composés théoriquement.

Cette deuxième partie se divise en trois chapitres. Nous rassemblerons dans le premier chapitre des généralités sur les pérovskites telles que leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques ainsi que leurs effets sur les applications en électronique moderne. Le deuxième chapitre est un ensemble de calculs effectués pour étudier différentes propriétés de nos matériaux, par le biais des méthodes *Ab-initio* en utilisant le code WIEN2K basé sur la DFT et dans laquelle plusieurs approximations sont utilisées tels que l'approximation de la densité locale de spin LSDA, l'approximation du gradient généralisé GGA et l'approche GGA+U par l'introduction de *U* Hubbard. Le troisième chapitre est consacré à présenter les différents résultats obtenus et à effectuer une analyse et une interprétation physique des différents phénomènes observés.

I-2- La structure pérovskite :

L'origine du terme pérovskite, c'est le minéral CaTiO_3 qui a donné son nom à cette structure cristallographique. Ce terme a été généralisé à la famille qui porte la même structure et de formule générale ABX_3 , A et B étant des cations ou A est un alcalin, un alcalino-terreux ou terre rare (ex : K, Na, Li, Sr, Ba, Ca, La, Ce, Pr, Nd); B est un métal de transition (ex : Ti, Ni, Fe, Co, Mn ...) et X étant un anion comme l'oxygène, le soufre ou un anion halogénure (Cl, F, ...)

Dans ce manuscrit, A correspondra au Pr ou Ce ou Nd, B correspondra au manganèse (Mn) et X à l'oxygène (O). Le composé ABX_3 est le plus usuel et notre utilité se portera typiquement sur les oxydes pérovskites de formule ABO_3 .

Le principe de neutralité impose que la somme des valences des cations A et B soit +6, ce qui est vérifié pour tous les oxydes pérovskites dans le tableau I-2.

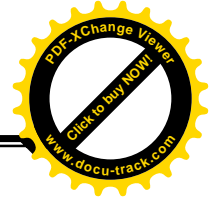
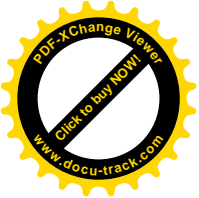
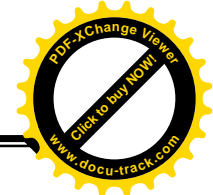
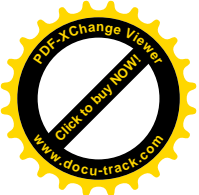


Tableau I-2 : Rayons ioniques d'après les tables de Shannon et Prewitt. HS désigne l'état haut spin et LS l'état bas spin. [1]

Dodecahedral <i>A</i> site ($Z = 12$)			Octahedral <i>B</i> site ($Z = 6$)		
Ion	Electrons	Radius	Ion	Electrons	Radius
Na^+	$2p^6$	1.39	Li^+	$1s^2$	0.76
K^+	$3p^6$	1.64	Cu^{2+}	$3d^9$	0.73
Rb^+	$4p^6$	1.72	Mg^{2+}	$2p^6$	0.72
Ag^+	$2d^{10}$	1.28 [31]	Zn^{2+}	$3d^{10}$	0.74
Ca^{2+}	$3p^6$	1.34	Ti^{3+}	$3d^1$	0.67
Sr^{2+}	$4p^6$	1.44	V^{3+}	$3d^2$	0.64
Ba^{2+}	$5p^6$	1.61	Cr^{3+}	$3d^3$	0.615
Pb^{2+}	$6s^2$	1.49	Mn^{3+} (LS)	$3d^4$	0.58
La^{3+}	$4d^{10}$	1.36	Mn^{3+} (HS)	$3d^4$	0.645
Pr^{3+}	$4f^2$	1.18 [31]	Fe^{3+} (LS)	$3d^5$	0.55
Nd^{3+}	$4f^3$	1.27	Fe^{3+} (HS)	$3d^5$	0.645
Bi^{3+}	$6s^2$	1.17 [31]	Co^{3+} (LS)	$3d^6$	0.5456
Ce^{4+}	$5p^6$	1.14	Co^{3+} (HS)	$3d^6$	0.61
Th^{4+}	$6p^6$	1.21	Mi^{3+} (LS)	$3d^7$	0.56
			Mi^{3+} (HS)	$3d^7$	0.60
			Rh^{3+}	$4d^6$	0.665
			Ti^{4+}	$3p^6$	0.605
			Mn^{4+}	$3d^3$	0.53
			Ru^{4+}	$4d^4$	0.62
			Pt^{4+}	$5d^6$	0.625
			Nb^{5+}	$4p^6$	0.64
			Ta^{5+}	$5p^6$	0.64
			Mo^{6+}	$4p^6$	0.59
			W^{6+}	$5p^6$	0.60



Les oxydes pérovskites sont fortement ioniques mais ils possèdent également un caractère significatif covalent. Le modèle ionique sert également de point de départ pour la réflexion sur les propriétés électroniques. C'est ainsi qu'il suppose que les cations A et B perdent des électrons pour les anions d'oxygène en nombre suffisant à produire les ions O^{2-} .

L'état ionique de l'ion de métal de transition est déterminé par la neutralité du charge "principe de neutralité $q_A + q_B = 6$ ", Si la charge de l'ion B est désigné par q_B et celle de l'ion A par q_A alors $q_B = 6 - q_A$ Où les ions d'oxygène contribuent le facteur 6. Comme indiqué dans le tableau 1-2.

Par exemple, pour la pérovskite $SrTiO_3$ nous avons Sr^{+2} et O^{2-} de sorte que l'ion titane est Ti^{+4} . La configuration électronique de l'atome de titane est $Ti : [Ar] 3d^2 4s^2$. Pour formule Ti^{+4} les 4 électrons externes sont retirés en laissant le noyau Ar fermé.

Et la configuration électronique de l'ion d'oxygène (O^{2-}) devienne la configuration du gaz rare [Ne]. Cela aboutit à des distributions de charges tel que : $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$, $A^{3+}B^{3+}O_3$.

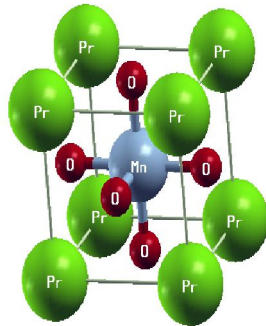
Dans le cas idéal la maille élémentaire d'une oxyde pérovskite est cubique de groupe d'espace $Pm-3m$. La combinaison iono-covalence est constituée d'octaèdres BO_6 partageant leurs sommets dans les trois directions cristallographiques.

Dans cette structure le rayon ionique du cation A est supérieur à celui du cation B. ce dernier est de coordination 6 occupe les sites octaédriques de la structure. Les octaèdres étant reliés entre eux par les sommets dans les trois directions de l'espace. Alors que le cation A se trouve au centre des polyèdres de 12 oxygènes, reliés entre eux par des faces carrées.

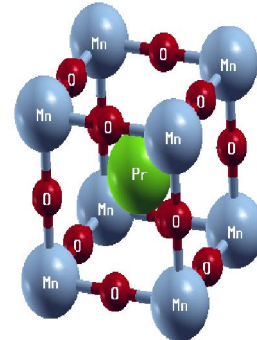
Figure I.1. Deux représentations de la structure pérovskite idéales :

a)- atome Pr à l'origine de la maille / b)- atome Mn à l'origine.

(a)



(b)



La majorité de composé oxyde pérovskite de formule ABO_3 ont une structure cubique simple et peuvent cristalliser dans une structure similaire. Dans cette phase cubique le seule degré de liberté est le paramètre de maille ($a_p \times a_p \times a_p$), on se ramène généralement à deux représentations équivalentes qui diffèrent par le choix de l'origine de la maille. Les deux façons de présentation sont relié translation rigide d'un vecteur $(0.5, 0.5, 0.5)$ c'est-à-dire l'origine est déplacé d'un vecteur $(0.5, 0.5, 0.5)$.

Tableau I-3 coordonnées cartésiennes réduites des deux présentations de la structure cubique pérovskite, les deux façons sont reliés par une translation de vecteur $(0.5, 0.5, 0.5)$ et en fonction du choix de l'origine.

atome	Origine Pr	Origine Mn
Pr	$(0, 0, 0)$	$(0.5, 0.5, 0.5)$
Mn	$(0.5, 0.5, 0.5)$	$(0, 0, 0)$
O ₁	$(0, 0.5, 0.5)$	$(0.5, 0, 0)$
O ₂	$(0.5, 0, 0.5)$	$(0, 0.5, 0)$
O ₃	$(0.5, 0.5, 0)$	$(0, 0, 0.5)$

D'après le tableau I-3 : il y'a deux façons pour décrire la structure cela repose sur le choix de l'origine, dans la première A(Pr) se trouve à l'origine (0, 0, 0), B(Mn) se trouve au centre du cube dans la position (0.5, 0.5, 0.5) et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque arête dans la position (0,0.5, 0.5). Dans la deuxième façon l'origine est déplacée d'un vecteur (0.5, 0.5, 0.5) ce qui donne la nouvelle position pour A(Pr) (0.5, 0.5, 0.5), B(Mn) se trouve sur la position (0, 0, 0) et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque face dans la position (0.5, 0, 0).

D'après les travaux de Galasso, ce dernier a trouvé deux types des oxydes pérovskites suivant l'occupation des sites A et B [32 ,33] :

- ❖ Les pérovskites simples dans les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation : (CaTiO₃, PrMnO₃, NaToO₃, CaTiO₃, PbTiO₃,...).
- ❖ Les pérovskites complexes dont l'un ou les deux sites A et B est ou sont occupés par différents types de cations : (PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃, PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O₃, Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃,..).
- ❖ Il existe aussi des pérovskites doubles et quadruples telles que : AA`BB`O₆ ou A₂A₂`B₂B₂`O₁₁.

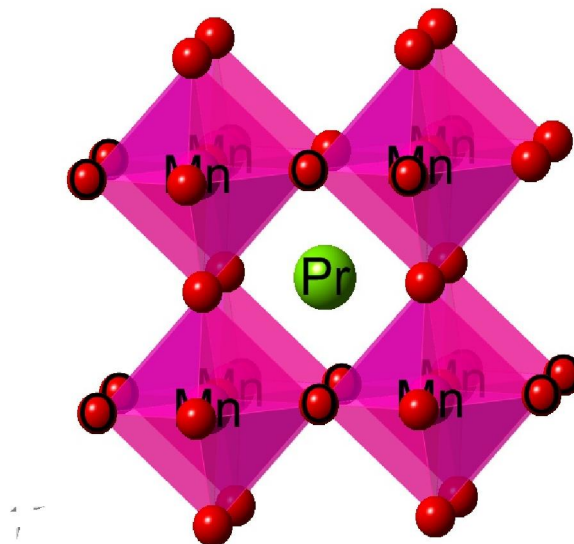
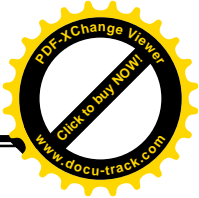
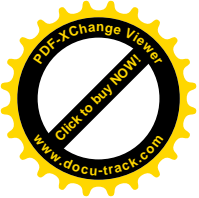


Figure I.2. Arrangement des octaèdres (BO₆) dans la structure idéale pérovskite ABO₃



La structure pérovskite de symétrie cubique dans le cas idéal, subit des distorsions et présente des déformations qui peuvent avoir un effet sur les propriétés physiques. Si on calcule les mécanismes responsable sur l'origine de ces déformations on trouve :

- déformations des octaèdres (BO_6)
- déplacements des cations (B) dans les octaèdres.
- inclinaison des octaèdres

Les deux premiers sont la conséquence des instabilités électroniques ex : L'effet Jahn-Teller signifié : « la déformation de la structure peut être due à la compression des octaèdres BO_6 [34,35] »

Le troisième peut être réalisé par inclinaison (ou tilting en anglais) des octaèdres MnO_6 reliés par le sommet. Ce type de distorsion est observée lorsque le noyau du cation A est faible.

I-3- Critères de stabilité d'une structure pérovskites :

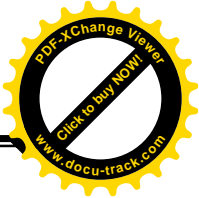
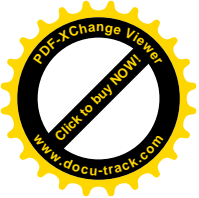
Le facteur de tolérance t et l'ionicité des liaisons anions – cations sont deux facteurs importants pour que la structure pérovskite soit stable

I-3-1 –Facteur de tolérance :

Goldschmidt [35] a défini un facteur de tolérance t qui prévoit la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons ioniques des atomes A, B, O. Ainsi, le facteur de tolérance a été défini par la relation :

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{Ou} \quad t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} * d_{B-O}} \quad (I.1)$$

Où : r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques associés respectivement aux cations A ou B et O. Et d_{A-O} et d_{B-O} sont les distances, cation – oxygène.



La valeur du facteur de tolérance t sera donc égale à l'unité dans la structure cubique idéale, d'après le tableau I-4 la stabilité de la phase pérovskite est obtenue lorsque t compris entre l'intervalle] 0.75, 1.05 [.

La maille cubique idéale correspond à la valeur $t = 1$ et pour les valeurs proches de l'unité où (la symétrie est rhomboédrique (R3c)) comme LaAlO_3 [37.38] qui résulte d'une inclinaison des octaèdres selon le plan le plan [111] pour les valeurs inférieures à l'unité. On peut observer une structure orthorhombique (Pnma) de type GdFeO_3 [39]. Ainsi chaque distorsion structurale implique un écart de la valeur idéale de t . En revanche, au-delà de 1, la structure évolue vers une symétrie hexagonale, comme celle observée pour BaMnO_3 [40.41]. Les types de structure cristalline en fonction de la valeur du facteur de tolérance sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau I-4 : corrélation entre le facteur de tolérance de Goldschmidt t et la symétrie de la structure pérovskite

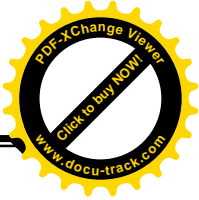
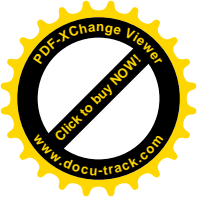
Valeur du facteur de tolérance de Goldschmidt	Type de structure	0.75 < t < 1.05 Pérovskite
0.75 < t < 0.96	Distorsion orthorhombique	
0.96 < t < 0.99	Distorsion rhomboédrique	
0.99 < t < 1.05 ou t = 1	Structure cubique	
t > 1.05	Distorsion hexagonale	

I-3-2- l'ionicité des liaisons anions – cations :

Parmi les deux critères de stabilité qu'on a cités précédemment pour le deuxième facteur qui spécifie les critères de stabilité de la structure pérovskite est l'ionicité de la liaison anion – cation. Cette dernière se produit entre deux éléments dans un composé à partir des différences d'électronégativité données par l'échelle de Pauling [42] :

$$\Delta E = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad (\text{I.2})$$

Où χ_{A-O} et χ_{B-O} représentent les différences d'électronégativité entre A et O, B et O.



Le caractère ionique fort (liaison ionique) rend la structure pérovskite plus en plus stable prenant exemple les pérovskites qui ont des liaisons ioniques fortes comme les BaTiO_3 [43] qui sont plus stables que les pérovskites ayant un caractère covalent comme c'est le cas des pérovskites à base de plomb.

La condition d'électroneutralité s'ajoute à des critères géométriques pour donner un motif qu'on a cité précédemment $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$, $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$, $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ (distributions de charges). Une substitution partielle des ions A et B est aussi possible tant qu'elle respecte ces conditions et qu'elle ne déstabilise pas trop la structure (rayon ioniques voisins) [44]. La variation des propriétés de pérovskite dans le domaine électronique tels que magnéto-électrique, ferroélectrique et piézo-électrique [45], présente aussi des propriétés intéressantes dans le cadre des piles à combustibles solides comme le matériau de cathode ou électrolyte solide, dans les systèmes de capteurs de gaz et la fabrication de membranes [46].

La structure de pérovskites peut se rapprocher d'autres structures oxydes telles que les spinelles AB_2O_4 [47] et les doubles pérovskites $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ [48].

I-4- Les différents types de magnétisme

Depuis longtemps, de nombreuses études menées sur différents composés ont montré que l'origine du magnétisme se trouve dans les propriétés des électrons. L'état quantique de spin est le premier responsable du magnétisme : Magnétisme de spin d'une part et d'autre part par le mouvement des électrons dans des orbitales atomiques autour des noyaux (magnétisme orbitale ; nucléaire).

Donc, le champ magnétique est présent, car il est commenté par des forces (forces de Lorentz) agissant sur les charges électriques en mouvement. L'interaction entre les moments atomiques désigne si un matériau est plus magnétique qu'un autre.

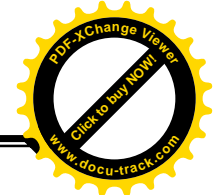
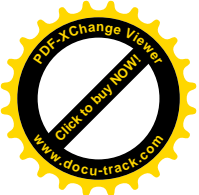
Pour une molécule, le moment magnétique vient de deux contributions :

- une contribution orbitale due au mouvement des électrons ;
- une contribution de spin due à la présence d'électrons célibataires.

Dans ce cas une grandeur physique est définie par l'aimantation M qui traduit le comportement magnétique du matériau lorsqu'il est soumis à un champ magnétique H , après on va déterminer une autre grandeur c'est la susceptibilité magnétique

donnée par la relation suivante :

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (\text{I.3})$$



La susceptibilité est une grandeur sans dimension ; la valeur de χ et son évolution avec la température vont permettre de différencier entre les matériaux et les classer selon les cinq familles suivantes.

I-4-1-Le diamagnétisme

Les atomes sont constitués de particules chargées qui se déplacent bien séparées de manière indépendante et peuvent présenter des moments magnétiques. Un matériau peut avoir des réponses magnétiques différentes: une réponse diamagnétique est celle pour laquelle la sensibilité a une valeur négative ($\chi < 0$). De plus, si on regarde χ en fonction de la température, c'est une constante. Le diamagnétisme est toujours présent car les électrons s'opposent toujours au champ magnétique imposé (loi de Lenz). Cependant, cette interaction est faible : χ est de l'ordre de $-10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Ce phénomène est réversible puisque le champ extérieur disparaît avec l'apparition de l'action origine.

I-4-2-Le paramagnétisme

On parle de paramagnétisme si χ est positif et modéré ($10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Dans ce cas les atomes ont un moment magnétique non nul, sous l'action d'un champ extérieur et ces moments magnétiques changent leurs orientations avec l'augmentation du champ H appliqué. De plus, si on regarde son évolution avec la température, il décroît. Quand la température augmente, l'agitation thermique devient plus importante que les interactions magnétiques. L'orientation des dipôles devient alors aléatoire ce qui réduit l'aimantation macroscopique. Dans les deux cas (diamagnétique et paramagnétique) les matériaux ne montrent aucune interaction magnétique collective et n'ont pas un ordre magnétique.

I-4-3- Le ferromagnétisme

Dans un matériau ferromagnétique, on trouve trois types d'interactions : les interactions d'échanges, les interactions avec le réseau et les interactions dipolaires magnétiques. On parle de ferromagnétisme ($M > 0$), si χ est positif et élevé ($10^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Le matériau s'organise alors en domaines où tous les moments magnétiques sont parallèles entre eux. On appelle ces domaines les domaines de Weiss. En imposant un champ magnétique extérieur, on va aligner les domaines de

Weiss dans une même direction au sein lesquels l'aimantation est orientée selon la même direction (figure. I.03/a). Au delà d'une certaine température, les interactions entre spin ne sont plus suffisantes face à l'agitation thermique pour maintenir les domaines de Weiss, le composé devient alors paramagnétique. La température pour laquelle il y a cette transition est appelée température de Curie (T_C).

I-4-4- L'antiferromagnétisme

L'antiferromagnétisme est observé dans une substance dans laquelle les moments magnétiques voisins sont alignés antiparallèles et dont la somme des moments parallèles et antiparallèles est nulle parce que les différences domaines ont des orientations divers et leurs effets s'annulent ($M=0$) (figure. I.03/b). Dans un champ magnétique, l'antiferromagnétisme disparaît si on dépasse une certaine température nommée température de Néel, ce qui va faire fortement diminuer la susceptibilité. Au delà de cette température (T_N), l'agitation thermique l'emporte avec un comportement paramagnétique. Mais la susceptibilité dépend de l'orientation du champ magnétique par rapport à celle des moments magnétiques voisins [49].

I-4-5- Le ferrimagnétisme

Les moments magnétiques d'une substance sont antiparallèles mais entre deux spins différents, le moment magnétique total est différent de zéro ($M>0$) (figure. I.03/c), χ est positif mais plus faible que pour le ferromagnétisme.

Dans ce cas la substance est appelée ferrimagnétique dont les spins voisins sont opposés mais pas de même intensité, donc il ya une aimantation non nulle.

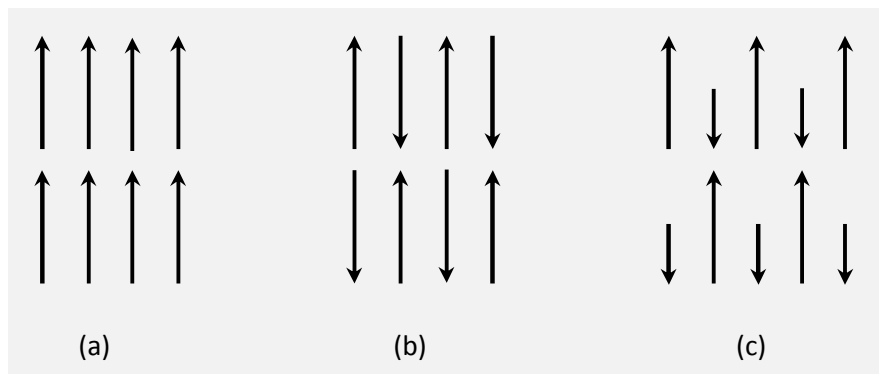
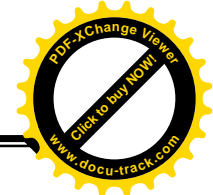
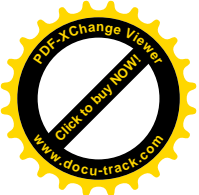


Figure.I. 3.Ordre magnétique :a) ferromagnétique, b) antiferromagnétique, c) ferrimagnétique.



I.5 Méthodes de synthèses :

Plusieurs chercheurs ont essayé d'améliorer les nombreuses voies de synthèse pour cristalliser la structure pérovskite. Ces voies dépendent des domaines d'applications de ces oxydes. On peut, classer les modes de synthèse selon les réactions observées lors de la préparation [50,51] : Synthèse par réaction solide-solide et synthèse par réaction liquide-solide.

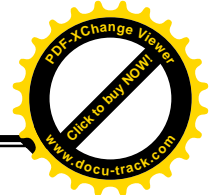
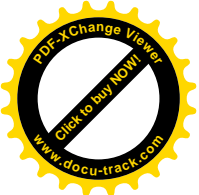
I.5.1 synthèses par voie solide « Méthode céramique » :

La synthèse des oxydes pérovskites par réaction à l'état solide est l'une des méthodes les plus utilisées dans la chimie du solide. A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique élevé entre deux ou plusieurs substances sous forme solide après un mélange manuel des précurseurs différents (nitrates, acétates, oxydes,...). La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une seule phase, est calcinée à long durée, en général le mécanisme se fait sous des températures élevées entre (800-1000°C). L'avantage de cette technique est qu'elle est assez facile et rapide. La granulométrie des particules joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé obtenu, car la diffusion à l'état solide est lente.

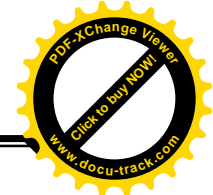
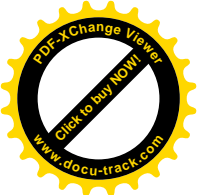
En donnant quelques exemples de techniques utilisées pour former des solides (pérovskites), cinq échantillons de matériaux pérovskites de type ont été préparés par le laboratoire SPEX (LaMnO₃, YMnO₃, PrMnO₃, SmMnO₃ et DyMnO₃) [52]. Ils ont été synthétisés à partir des oxydes simples. Les précurseurs ont été d'abord calcinés à 600 °C et ensuite introduite dans un broyeur de laboratoire pour un premier broyage pendant 4 h sous O₂. Après cette étape, la phase de pérovskite est obtenue mais après qu'un second broyage a été effectuée dans le but d'augmenter la surface spécifique [53]. Ainsi, ZnO a été introduit en tant qu'additif dans le mélange. Ensuite, la poudre obtenue a été lavée plusieurs fois avec du NH₄NO₃ dilué afin de lessiver l'additif à partir de l'échantillon. Enfin, la pérovskite est calcinée sous air à 550 °C pendant 6 h.

I.5.2 synthèses par voie liquide :

Les procédés par voie liquide permettent d'obtenir des poudres à une répartition chimique homogène formées de grains de petite taille. Ce procédé est très proche de la méthode céramique, mais il diffère que par une étape de dissolution des

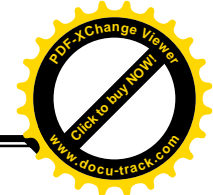
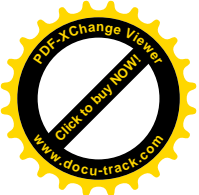


précurseurs dans un solvant comme l'eau ou l'acide acétique [54]. Ensuite la solution prendra les mêmes étapes c.-à-d. : elle va s'évaporer puis la poudre obtenue est calcinée à des températures proches de celles utilisées par la méthode céramique. Le procédé pour obtenir le précurseur amorphe consiste à concentrer par chauffage (à 80° C) cette solution jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux, en continuant à chauffer entre (500-850° C) jusqu'à ce qu'on obtienne du précurseur amorphe.

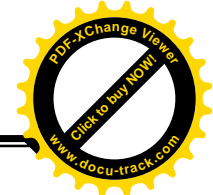
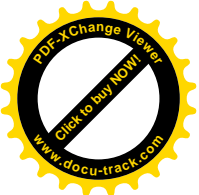


REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

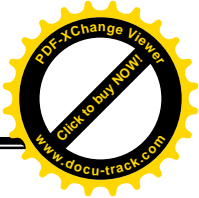
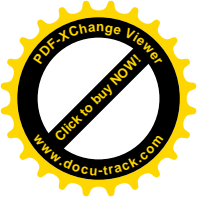
- [1] T.Wolfram and S.Ellialtioglu. Electronic and optical properties of d-Band Perovskites. Ann.Phys.1.p,315(2006).
- [2] A.S.Verma,A.Kumar,J.Alloys.Compnd.541(2012)210.
- [3] J. Cheng, Z.Q. Yang, Phys. Status. solidi B 243 (6) (2006) 1151.
- [4] Benjamin Gray, Ho Nyung Lee, Jian Liu, J. Chakhalian, W. Freeland, Appl. Phys. Lett. 97 (013105) (2010) 1.
- [5] C.Q. Tang, Y. Zang, J. Dai, Solid State. Commun. 133 (2005) 219.
- [6] Hua Wu, Phys. Rev. B 64 (2001) 125126.
- [7] D.D. Sarma, Priya Mahadevan, T. Saha-Dasgupta, Sugata Ray, Ashwani Kumar, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 2549.
- [8] Horng-Tay Jeng, G.Y. Guo, Phys. Rev. B 67 (094438) (2003) 1.
- [9] Warren E. Pickett, Phys. Rev. B 57 (17) (1998) 10613
- [10] Cheong SW, Mostovoy M. Nat Mater 2007; 6:13.
- [11] Spaldin NA, Fiebig M. Science 2005; 309:391.
- [12] Cheong S-W, Mostovoy M. Nat Mater 2007; 6:13
- [13] L. Jouvrey et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324 (2012) 717–722
- [14] A.Moure et al. Ceramics International 38 (2012) 1507-1513
- [15] M. pekala et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 335 (2013) 46–52
- [16] Y.P.Yadava, E. Montarroyos, J.M.Ferreira,J.AlbinoAguiar,Phys.C:Superconductivity 354(2001)444.
- [17] T.Maekawa,K.Kurosaki.,J.AlloysCompnd.407(2006)44.
- [18] T Komabayashi, K.Hirose,N.Sata,Y.Ohishi,L.S.Ubrovinsky,EarthPlanet.Sci. Lett. 260(2007)564.
- [19] T.Kurashina, K.Hirose, S.Ono,N.Sata,Y.Ohishi,Phys.EarthPlanet. Inter 145 (2004)67.
- [20] P.Poopanya,A.Yangthaisong,Phys.B:Condens.Matter419(2013)32.
- [21] J.M. Porrás-Vázquez,P.R.Slater,J.PowerSources209(2012)180.
- [22] D.A. LandínezTéllez,D.Llamosa,P.C.E.DelucheToro,A.V.G.Rebaza, J. Roa-Rojas,J.Mol.Struct.1034(2013)233.
- [23] A.Zahid,A.Iftikhar,I.Khan,B.Amin.,Intermetallics31(2012)287.



- [24] A. Reller, T. Williams, « Perovskites-chemical chameleons = Perovskites - caméléons chimiques », *Chemistry in Britain*, 25[12] (1989) 1227-1230.
- [25] F. Wohler, *Ann. Chem. Phys.* 29, 43 (1823).
- [26] L. F. Mattheiss, *Phys. Rev.* 6, 4718 (1972).
- [27] E. O. Wollan and W. C. Koehler, *Phys. Rev.* 100, 545 (1955).
- [28] F. L. Batty, H. Häoohst, and A. Goldman, *Solid State Commun.* 19, 269 (1976).
- [29] M. Cardona, *Phys. Rev.* 140, A651 (1965).
- [30] P. A. Lightsey, *Phys. Rev. B* 8, 3586 (1973).
- [31] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* 32, 751 (1976).
- [32] J. C. Mage, « Les résonateurs diélectriques », *Revue technique Thomson-CSF*, 14[1](1982) 19-26.
- [33] F.S. Galasso, “Structure properties and preparation of perovskite-type compounds », *pergamon press*, (1969) pp. 207.
- [34] H.A.Jahn and E. Teller, Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I-Orbital Degeneracy. *Proc.Roy.Soc.London.A161 :220.1937.*
- [35] H.A.Jahn and E. Teller, Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I-Span Degeneracy. *Proc.Roy.Soc.London.A164 :117.1938.*
- [36] V. M. Goldschmidt, *Geochemische verteilungsgesetze der element*, VII, VIII, 1927.
- [37] S.Geller . Crystal structure of gadolinium orthoferrite, $GdFeO_3$. *Journal of Chemical Physics*, 24 :1019, 1956.
- [38] S.Geller and E.A.Wood. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. rare earth orthoferrites and $YFeO_3$, $YCrO_3$, $YAlO_3$. *Acta Crystallographica*, 9 :563-568, 1956.
- [39] S.Geller. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. VI. rare earth scandates, vanadates, gallates, orthochromites. *Acta Crystallographica*, 10 :243, 1957.
- [40] T.Negas and R.S.Roth. phase equilibria and structural relations in the system $BaMnO_{3-x}$. *Journal Solid State Chemistry*, 3 :323-339, 1971.
- [41] B.L. Chamberland, A.W.Sleight, and J.F.Weither. Preparation and characterization of $BaMnO_3$ and $SrMnO_3$ polytypes. *Journal Solid State Chemistry*, 1 :543-546, 1970.
- [42] L. Pouling, “The nature of chemical bonds”. New-York: Cornell University Press. (1967) p.267.



- [43] T.R. Shroud, A. Halliyal, «Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors». Am. Ceram. Soc. Bull., 66 (4) (1987) 704-711.
- [44] P. MIQUEL « Réduction catalytique de NOx par les hydrocarbures sur des catalyseurs à base de pérovskite : application à la dépollution de moteurs diesel Thèse de Doctorat Lille1 (2009).
- [45] F. Zheng, J. Chen, X. Wan Li and M. Shen, Mater. Lett., 59 (2005) 3498
- [46] S. Liu, X. Tan, K. Li and R. Hughes, J. Membr. Sci., 193 (2001) 249
- [47] X. Yang, L. Luo and H. Zhong, Catal. Commun., 6 (2005) 13
- [48] M. Valldor, S. Esmailzadeh, M. Andersson, A. Morawski, J. Magn. Magn. Mater., 299 (2006) 161
- [49] N. Ashcroft and N. Mermin, Solid State Physics. Saunders, 1976.
- [50] T. Twu, P.K. Gallagher, L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, Properties and Applications of Perovskite-Type Oxydes, Marcel Dekker, New York (1993).
- [51] L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, Adv. Catal, 36 (1989) 237.
- [52] B. Levasseur, S. Kaliaguine, Journal of State Chemistry 181 (2008) 2953-9-2963
- [53] S. Kaliaguine, A. Van Neste, V. SZABO, J.E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuk, Appl. Catal. A209 (2001) 345.
- [54] H.J. Gysling, J.R. Monnier, G. Apai, J. Catal, 103 (1987) 407.



II.1 Introduction :

Un système à plusieurs corps est formé par les électrons et les noyaux en interaction rendent la résolution de l'équation de Schrödinger vraiment difficile. Le développement des méthodes ab-initio basés sur la DFT (la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) implanté dans le code WIEN2K, les équations de Kohn et Sham et les différentes approximations permettent la détermination du potentiel d'échange et de corrélation.

II.1.1 Equation de Schrödinger(1926):

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules (électrons, neutrons et protons dans les noyaux) en interaction, le problème théorique est à l'origine de leurs propriétés physico-chimiques. Les électrons qui sont des particules légères de charge négative et les noyaux qui sont beaucoup plus lourds de charge positive. Pour cela la mécanique classique se trouve impuissante à résoudre ce type de système. En mécanique quantique non relativiste, l'information est incluse dans la fonction d'onde, dont la solution est obtenue à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger :

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

Cette équation, permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système, Où :

E est l'énergie totale du système.

Ψ sa fonction d'onde (fonction propre).

\hat{H} est l'hamiltonien exacte d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interactions répulsion ou attraction.

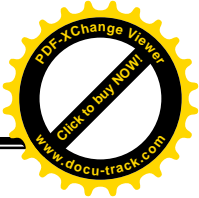
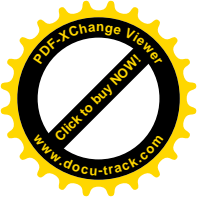
L'opérateur hamiltonien du système s'écrit [1]:

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

Où: \hat{T}_n : est l'énergie cinétique des noyaux

\hat{T}_e : est l'énergie cinétique des électrons.

\hat{V}_{n-e} : est l'énergie d'interaction entre noyaux et électrons.



\hat{V}_{e-e} : est l'énergie d'interaction des électrons.

\hat{V}_{n-n} : est l'énergie d'interaction des noyaux.

On obtient :

$$\hat{H} = \frac{h^2}{2} \sum \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} + \frac{h^2}{2} \sum \frac{\nabla_{\vec{r}_j}^2}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i z_j}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2 z_i z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.3})$$

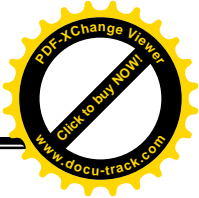
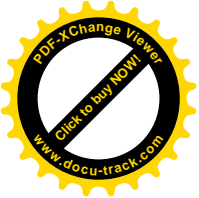
Où: R_i, m_i : La position et la masse du noyau ; R_i, R_j :représentent les positions de noyaux $(i), (j)$; r_i, r_j :définissent des électrons $(i), (j)$, z_i, z_j :sont des nombres atomiques des noyaux $(i), (j)$ et r_i, m_e : La position et la masse de l'électron.

Les opérateurs suivants dans les équations précédentes : $\hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e}$ définissent respectivement l'énergie cinétique des noyaux, l'énergie cinétique des électrons, l'interaction coulombienne répulsive noyau- noyau, l'interaction coulombienne attractive noyau-électron et l'interaction Coulombienne répulsive électron- électron. C'est pour cela, il est utile de chercher des approches très efficaces puisqu' ils utilisent des informations nécessaires sur tous ces systèmes en cours de développement, pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, trois approximations sont utilisées pour résoudre cette équation.

II.1.2 Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger

II.1.2 .1 Approximation de Born-Oppenheimer:

Il est possible de simplifier l'équation de Schrödinger en considérant la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux. Pour l'atome d'hydrogène dont le noyau est le plus léger, ce dernier est 1836 fois plus lourd que l'électron. Les noyaux se déplacent très lentement par rapport aux électrons et donc en première approximation, ils s'adaptent instantanément aux déplacements des noyaux. Ces derniers apparaissent donc comme immobiles par rapport aux électrons. Cependant, la différence de masse entre les noyaux et les électrons va nous permettre de justifier une approximation très essentielle dite de Born-Oppenheimer [2].



Dans ce cas $T_{n-n} = 0$ et V_{n-n} est constante [3]. Les noyaux concentrent l'essentiel de la masse et sont beaucoup plus lents que les électrons. C'est pour cela, il les considère comme ponctuels et il les traite de manière classique, ceci conduit à une fonction d'onde électronique indépendante. Nous pouvons donc définir un nouvel opérateur, c'est l'hamiltonien des électrons \hat{H}_e donné par:

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

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

Dans le cas de l'approximation de Born-Oppenheimer, c'est une approche qui minimise le nombre de variables indispensables pour décrire la fonction d'onde Ψ .

$$H_e \psi = E_e \psi \quad (\text{II .6})$$

Les électrons poursuivent le mouvement des noyaux de manière quasi-instantanée car les termes de l'hamiltonien incluant les noyaux sont délimités. La complexité des interactions électron-électron laisse cette approximation incomplète pour la résolution de l'équation de Schrödinger, c'est pour cela elle est assemblée avec l'approximation de Hartree [4].

II.1.2 .2 Approximations de Hartree-Fock:

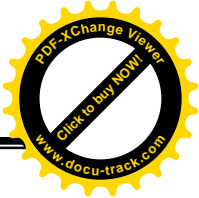
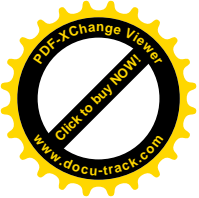
En 1928, Hartree [5] être le premier à proposer une approximation qui consiste à prévoir que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créée par les autres électrons et les noyaux.

L'hamiltonien peut alors être écrit comme une sommation d'hamiltoniens:

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II .7})$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} D_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{II .8})$$



Tel que : $U_i(r_i) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_k \frac{e^2 Z_k}{|r_i - R_k^0|}$ est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans

le champ de tous les noyaux (k).

$V_i(r_i) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$ est le champ effectif de Hartree.

L'équation (II.8) s'écrit :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} D_i + V(r) \tag{II .9}$$

Où $V(r)$ est le potentiel moyen du champ cristallin.

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonctions d'ondes de chacun des électrons, et l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons :

$$\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \prod_i \psi_i(r_i) \tag{II .10}$$

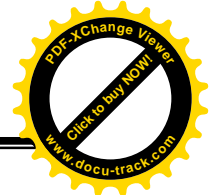
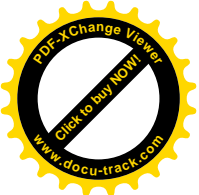
$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \tag{II .11}$$

Avec : $H_i \psi_i = E_i \psi_i \tag{II .12}$

En 1930, Fock [6] a corrigé le défaut dans l'approximation de Hartree car, il a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [6].

$$\psi(r_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \dots & \dots & \psi_{N_e}(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_{N_e}(r_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(r_{N_e}) & \psi_2(r_{N_e}) & \dots & \dots & \dots & \psi_{N_e}(r_{N_e}) \end{pmatrix} \tag{II .13}$$

Où : $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est une constante de normalisation.

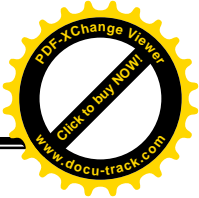
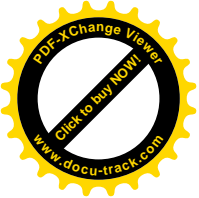


Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, mais elle reste difficile à appliquer pour le traitement des systèmes étendus comme les solides.

L'approximation de Hartree-Fock conduit à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (Ψ), pour la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système (ρ) définie dans l'espace physique R^3 . Par la méthode DFT on peut résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que de l'observable ρ , au lieu de l'espace de configuration à $3N$ variable, dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree - Fock).

II.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT :Density Functional Theory) fournit une méthodologie de mécanique quantique alternative à la méthode Hartree-Fock. C'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock [4, 7]. Historiquement, les premières idées étaient introduites dans les travaux de Thomas [8] et Fermi [9] en 1927. Dans leur modèle, ils ont essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité ρ . Le point faible de cette démarche résidait cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Cette théorie était améliorée en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique (Dirac). Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche. Notons cependant que la DFT repose réellement sur deux théorèmes fondamentaux exacts démontrés par Hohenberg et Kohn en 1964 [10] qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.



II.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

La DFT est basé sur les deux théorèmes exacts de Hohenberg et Kohn [10]. Le premier théorème montre que l'énergie E de l'état fondamental d'un système électronique en présence d'un potentiel externe et la densité électronique $\rho(r)$ et peut être écrite sous la forme :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II .14})$$

Dans l'équation l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique.

Le second théorème quant à lui s'énonce comme suit : Pour un potentiel externe et un nombre d'électrons donnés, l'énergie totale du système est minimale lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II .15})$$

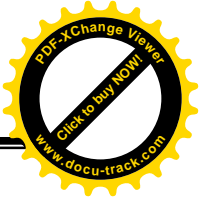
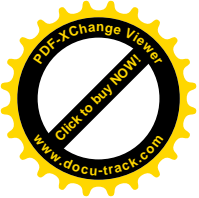
La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) V^{ext}(r) dr \quad (\text{II .16})$$

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

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (\text{II .17})$$

On peut déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné grâce à La connaissance de cette fonctionnelle ou le principe variationnel est utilisé pour la détermination de l'énergie et la densité de l'état fondamental et par suite la détermination de l'énergie d'échange et de corrélation. Ils montrent en particulier que la densité correcte est celle donnée par la solution des équations de Schrödinger pour une seule particule, ces équations sont appelées équations de Kohn-Sham (KS).



II.2.2 Les équations de Kohn et Sham :

La base de la théorie de Kohn-Sham [11] est une hypothèse de la possibilité de la reproduction de la densité d'état fondamental d'un système de particules en interaction en utilisant un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Cette affirmation n'est pas démontrée en général, mais les résultats auxquels elle donne lieu sont probables, ce qui justifie a posteriori l'application de cette méthode que nous allons détailler ci-dessous.

L'introduction d'un développement additionnel par Kohn et Sham consiste à échanger le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approximation effectue une liaison exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système formé de fermions non interactifs mis dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel concret. Pour cela, la densité électronique et l'énergie du système réel sont maintenues dans ce système fictif. Pour ce dernier, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent de la même manière.

On peut exprimer la fonctionnelle de la densité $F[\rho(r)]$ pour le système interactif par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (II.18)$$

Où : $T_0[\rho(\vec{r})]$: Représente l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant,

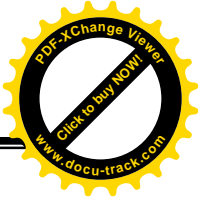
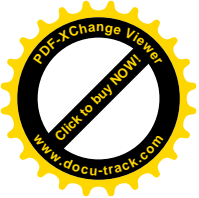
$E_H[\rho(\vec{r})]$ montre le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les

électrons décrite à travers leur densité de charge), $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ indique une

fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter-électronique dite énergie d'échange-corrélation et $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ inclut l'interaction coulombienne des électrons

avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

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



traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$. L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham (KS) est de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \left| \varphi_i(\vec{r}) \right\rangle = \varepsilon_i \left| \varphi_i(\vec{r}) \right\rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{II.19})$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{XC} \quad (\text{II.20})$$

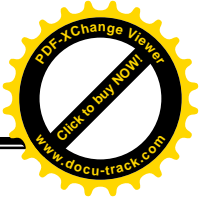
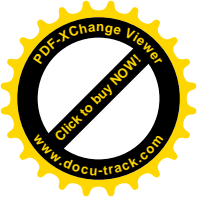
Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{XC}^{\wedge}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.21})$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \left| \varphi_i(\vec{r}) \right|^2 \quad (\text{II.22})$$

Les équations (II.19) correspondant aux équations de Kohn et Sham doivent être résolues de façon auto-cohérente, en premier à partir d'une certaine densité initiale et un potentiel est obtenu pour lequel l'équation (II.18) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. Puis de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte et que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente.



II.2.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation :

Si la forme de la fonctionnelle d'échange-corrélation ou du potentiel associé étaient connues, alors le système d'équations de Kohn-Sham serait soluble de manière exacte via une approche itérative ou de façon équivalente. Malheureusement, il n'existe pas de forme analytique exacte pour décrire cette contribution à l'énergie, mais il est possible d'en trouver des formes approchées. Si ce n'était pas le cas, toutes les reformulations précédentes du problème initial ne seraient guère utiles.

L'approche de Kohn-Sham a permis de séparer les contributions à longue portée d'origine coulombienne des autres effets. Il est donc raisonnable d'espérer pouvoir écrire $E_{XC}[n]$ comme une fonctionnelle (quasi-)locale de la densité et introduire une énergie par électron $\epsilon_{XC}([n], r)$ définie par :

$$E_{XC}[n] = \int n(r) \epsilon_{XC}([n], r) dr \quad (\text{II.23})$$

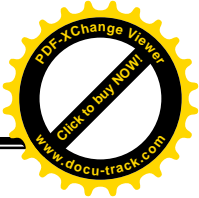
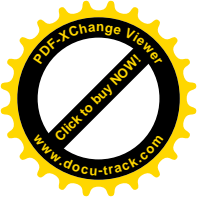
Cette fonctionnelle est qualifiée de locale, parce que l'énergie par particule $\epsilon_{XC}([n], r)$ ne dépend que de la densité dans un voisinage de r , ce qui permettra d'appliquer diverses approximations. Une interprétation physique donnée dans les Références. [12, 13] Montre que l'énergie d'échange corrélation est essentiellement une énergie coulombienne qui ne distingue pas les particules de spins différents, de sorte que seule la densité totale intervient dans l'intégrale. L'information sur les spins est insérée dans $\epsilon_{XC}([n], r)$.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto-cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système imaginaire non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont la LDA et la GGA.

II.3 Approximations utilisées en DFT :

II.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA) :

Pour déterminer l'énergie d'échange et de corrélation, Kohn et Sham ont utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) [14-16], qui traite tout système comme étant localement homogène, dans l'approximation de la densité locale (Local Density



Approximation LDA), il est supposé que la densité électronique peut être désignée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à poser les deux principes suivants :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r} .
- La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

Cette approximation consiste donc à ne considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

Dans ce cas l'énergie totale du système peut être additionnée de façon associée comme s'il était localement uniforme. L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut prendre la forme ci-dessous :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (\text{II .24})$$

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

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

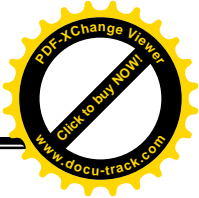
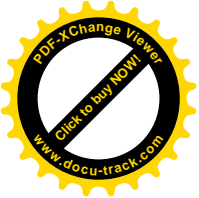
$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta \left(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \right)}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II .25})$$

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

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (\text{II .26})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation, V_{xc} est présenter par :

$$V_{xc}^{LSDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II .27})$$



Dans cette méthode, le problème à plusieurs cors a été remplacé par les équations de Kohn et Sham à un électron, qui peuvent être résolues. A cet effet pour les matériaux qui sont fortement corrélés, l'approximation LDA sous estime le potentiel d'échange et pour la correction on a introduit la seconde approximation dite GGA.

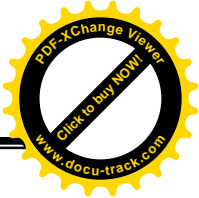
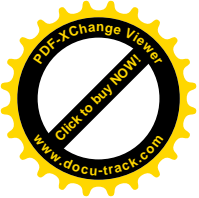
II.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

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

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

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3 r \quad (\text{II.28})$$

Ou $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description approvisionnée par la LDA. Ces approximations tendent à améliorer les énergies totales d'équilibres [17,18]. Les volumes d'équilibres et les modules d'incompressibilité des matériaux de transition sont en accord avec l'expérience en GGA qu'en LSDA [19]. Si on prend le cas particulier pour l'énergie de liaison des molécules. L'aimantation ou le spin-polarisation, est la différence mesurée entre la majorité et contributions de spin minoritaire. Le LDA ou LSDA (approximation de la densité de spin locale) fonctionne bien pour faire varier lentement les densités électroniques. Une façon naturelle d'améliorer la LDA est de considérer l'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité $\rho(\vec{r})$ et aussi sur son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$ Ceci est réalisé grâce à



une approche nommée approximation du gradient généralisé (GGA) qui peut inclure spin polarisation (s - GGA). Le paramétrage le plus assez utilisé pour la GGA-fonctionnels sont ceux obtenus par Becke [20], par Perdew et Wang (PW91) [21] par Perdew, Burke et Enzerhof (PBE) [22] . Un autre exemple qui fait éclairé l'efficacité du GGA qui est un bon accord avec l'expérimentale c'est le cas du Fer ou la structure cubique centrée est la plus stable contrairement aux résultats trouvés par LSDA.

II.3.3. Résolution des équations de Kohn-Sham :

La détermination des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{II .29})$$

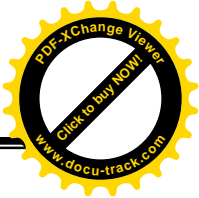
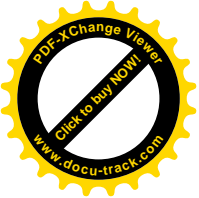
Où les $\varphi_j(\vec{r})$ représente les fonctions de base et les C_{ij} sont les coefficients de développement. La résolution des équations de Kohn et Sham se récapitule à la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin(Bz) permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière fréquentative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure II.1. On commence par l'implantation de la densité de charge initiale ρ_{in} pour obtenir l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II .30})$$

Où H indique la matrice hamiltonienne et S est : la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est fondée avec les vecteurs propres de cette équation préhistorique en utilisant la densité de charge totale qui peut être acquise par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.17). Si les calculs ne coïncident pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II .31})$$



L'indice i : représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée, c'est pour cela nous avons résumé un cycle auto cohérent de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) dans le diagramme au dessus :

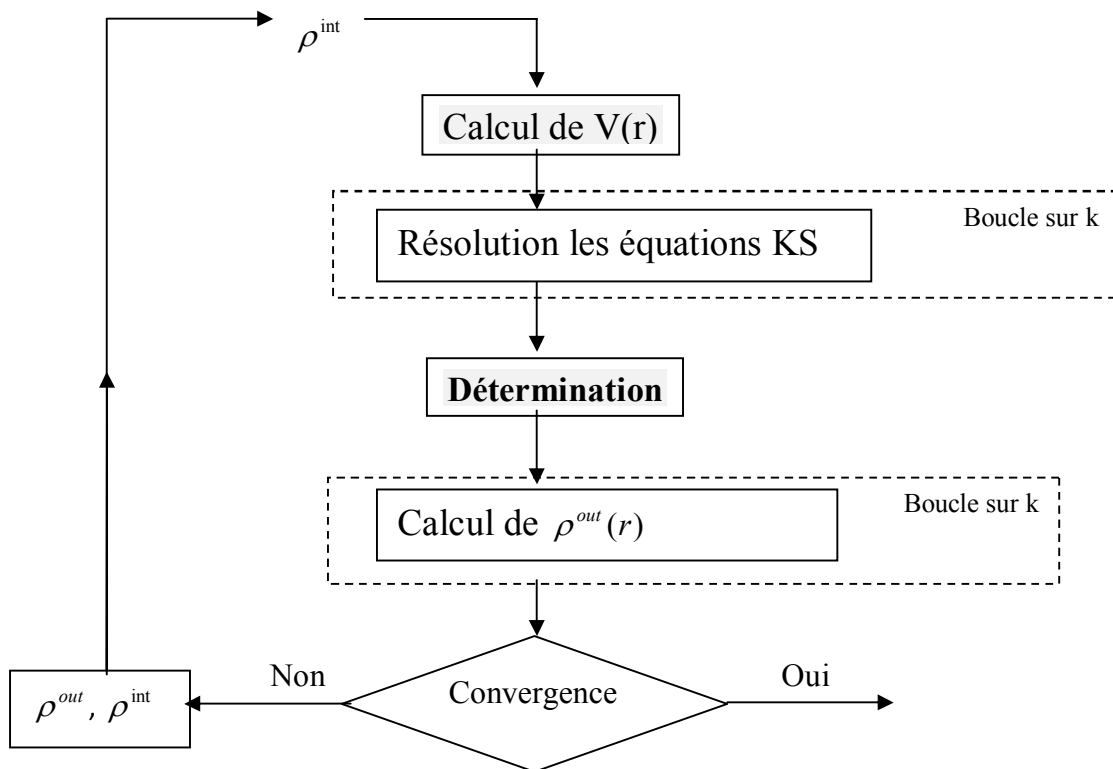
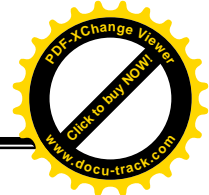
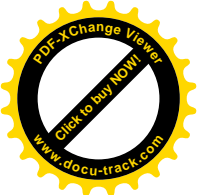


Figure II.1 : Diagramme auto cohérent de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

II.3.4. La résolution de l'équation de Poisson

Dans les équations de Khon et Sham on trouve le terme d'échange et de corrélation et aussi le terme coulombien $V_c(r)$; Ce dernier est la somme du potentiel de Hartree $V_H(r)$ et de potentiel nucléaire, on trouve l'expression suivante :

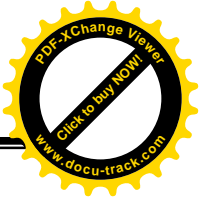
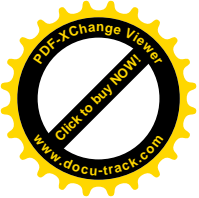
$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \tag{II .32}$$



II.3.5 Le modèle de U Hubbard : GGA + U

Le comportement métallique se produit parce que les électrons économiser de l'énergie cinétique en étant délocalisée sur l'ensemble d'un cristal [23]. Dans certains systèmes, l'énergie de Coulomb par site (soit deux électrons sur le même site du réseau) est si forte que les électrons peuvent se déplacer librement à travers le cristal. Le coût énergétique élevé d'occupation double d'un site signifie que le comportement métallique tombe en interruption. La méthode DFT- GGA- PBE, largement utilisé dans les calculs de structure de bande, n'est pas adaptée pour étudier les systèmes avec de forts effets de corrélation d'électrons car la densité locale fonctionnelle n'intègre pas l'interaction de Coulomb sur place forte. Par conséquent, le gap tend à être sous-estimé et les isolants ou semi-conducteurs devenir métaux. Dans LDA et approximations GGA, une correction supplémentaire a été introduit afin de tenir compte de la forte Coulomb sur place l'interaction, U, qui est considéré comme une source de la corrélation d'électrons solide. Cette correction a donné lieu à la méthode dite GGA + U (approximation du gradient généralisé + correction U Hubbard) [24, 25, 26]. Dans l'approche GGA + U l'électron de système est séparé en deux sous-systèmes, localisée d (ou f) pour les électrons dont la Coulomb d-d interactions (f-f) sont comptabilisées par le terme U, et délocalisée s, p électrons, décrites par le potentiel d'un électron orbital indépendant dans GGA. Bien que la DFT a été considéré comme une méthode avec une absence totale de paramètres réglables, les valeurs de U varient souvent de façon significative dans les différentes études sur le même composé. Le terme U exprime la force d'interaction de Coulomb et détermine l'étendue de la localisation des électrons. La correction est apportée précisément sur les orbitales d et f dans le cas qui nous intéresse, par le biais de l'introduction d'un terme de type U Hubbard.

Par conséquent, l'utilisation de U avec des amplitudes différentes pour les mêmes résultats de composé dans une sorte de classification du composé en fonction de ses effets de corrélation d'électrons.



II.3.6. La méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (FP-LAPW)

La correction et modification qui faite par l'approche LAPW sur la méthode des ondes planes augmentées (APW) de Slater [27-30], [30], rend cette méthode précise et rapide. La méthode LAPW [31], [32-38], [30, 39] a engendré un pas important, elle permet le traitement des éléments contenant les états semi-cœur, et évite les problèmes de la méthode APW.

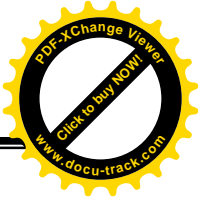
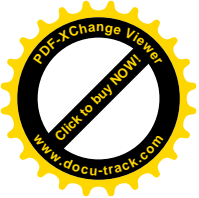
Slater a pris comme hypothèse que, près du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un atome : ils varient fortement, mais sont presque sphériques. Entre les sphères, le potentiel et les fonctions d'ondes sont lentement variables. Ainsi l'espace peut être divisé en deux régions distinctes (figure II.2) :

- Les sphères qui ne se chevauchent pas, sont centrées sur chaque atome. Dans cette région(S_2) la base est constituée des solutions radiales de l'équation de Schrödinger.
- La région interstitielle(I) est décrite par les ondes planes :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(\theta, \phi) & \mathbf{r} \in S \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

Avec φ est la fonction d'onde, Ω est le volume de la maille unitaire et u_l est la solution radiale de l'équation de Schrödinger :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad (\text{II.34})$$



C_G et A_{lm} sont les coefficients d'expansion, E_l est le paramètre de l'énergie, V la composante sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales $u_l(r)$ de l'équation (II.28), sont orthogonales à chaque état propre de Hamiltonien qui s'annule aux limites de la sphère. Ensuite Slater a employé l'approximation muffin-tin où le potentiel est constant dans la région (I) et qui a une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères (S_1) ou bien (S_2). Cette approximation donne de bons résultats pour les structures denses (fcc et hcp).

Pour assurer la continuité aux limites des sphères, il faut réaliser en définissant les A_{lm} en termes de C_G par l'expansion des harmoniques sphériques des ondes planes.

Après quelques calculs, on obtient la relation suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R_1)} \sum_G C_G J_l(k + g | R_1) Y_{lm}^*(k + G) \quad (\text{II.35})$$

Avec R est le rayon de la sphère et le centre de la sphère est pris comme l'origine.

Les A_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et par les paramètres de l'énergie E_l ; ces trois paramètres sont variationnels dans la première méthode (APW) et à l'intérieur des sphères, les solutions pour un potentiel ayant une symétrie sphérique sont des fonctions de base atomiques, combinaison linéaire par des fonctions radiales $u_l(r) Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie. La dérivé

de u_l par rapport à l'énergie $\dot{u}_l(r) Y_{lm}(r)$ nous donne l'équation suivante :

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

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r \in I \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

Les B_{lm} représente les coefficients du dérivé par rapport à l'énergie, donc la méthode LAPW consiste à déterminer des fonctions radiales et leurs dérivées, ainsi que la détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} qui combient les conditions aux limites.

Les fonctions de base de la LAPW ont une vaste flexibilité que celle de l'APW dans les sphères, ce qui explique qu'il n'y a pas d'obstacles pour traiter des potentiels non sphériques. La méthode FP- LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère (S).

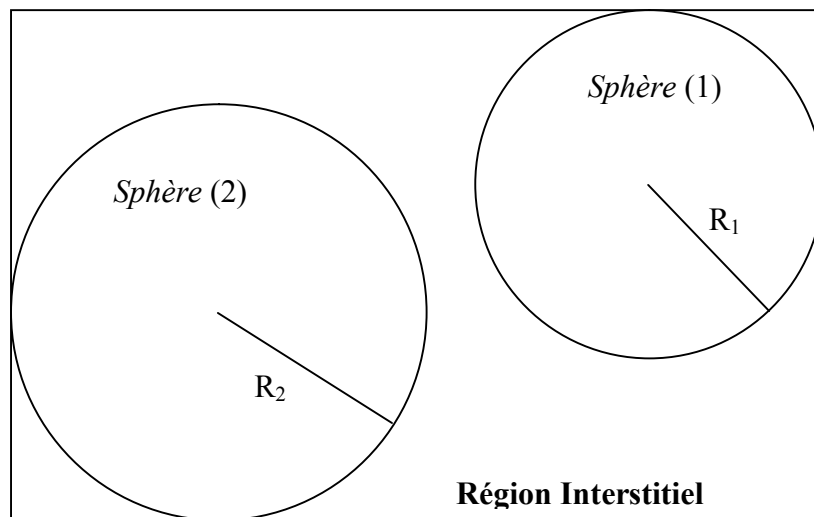
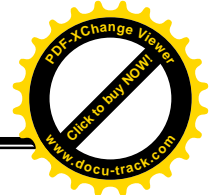
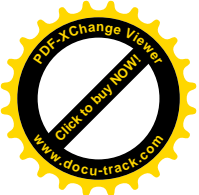


Figure II.2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphère atomique et en région interstitielle [40].

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est représentée par le programme WIEN, un code développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [41]. Il a trouvé un grand nombre d'applications tels que, le gradient du champ électrique [42, 43], les systèmes supraconducteurs à haute température [44], les minéraux [45], les surfaces des métaux de transition [46], les oxydes non ferromagnétiques [47] et même les molécules [48].

Le code qui a été utilisé pour obtenir les résultats présentés dans cette thèse est le code Wien2k [Blaha 01]. Pour plus de clarté pour la suite, il est préférable d'introduire d'ores et déjà la méthode (c'est-à-dire la base de fonctions mono électroniques utilisées pour résoudre les équations de Kohn et Sham) sur laquelle ce code repose. Wien2k est un code Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave



(FP-LAPW) qui permet d'étudier un cristal infini et périodique. La méthode FP-LAPW consiste à partitionner l'espace en deux parties qu'on a citée précédemment.

Si l'on considère que dans une région éloignée des noyaux (dans la région (I)), les électrons sont plus ou moins libres, et qu'à proximité du noyau (dans la région (S)), ils se comportent plus ou moins comme s'ils étaient dans un atome isolé, il parait possible de décrire les fonctions d'onde électroniques différemment à l'intérieur et à l'extérieur des sphères.

L'application des différentes méthodes et approximations décrites jusqu'à présent va en effet reposer sur un essor de ces fonctions d'onde sur une base de fonctions, les (L) APW. Le choix de cette base apparaît comme décisif pour la précision des résultats et le temps de calcul nécessaire.

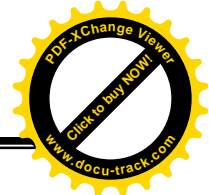
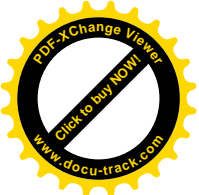
II.3. 7. Logiciel Wien2k :

Dans Cette partie on va présenter le plan et les différents programmes qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent effectué avec la le code FP-LAPW, La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN [49]. En partant d'une densité initiale qui définie à partir d'une somme de densités atomiques, Wien2k va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon auto-cohérente. Il existe plusieurs versions du code : WIEN93, WIEN97 et WIEN2K qui ont été amélioré pour donner le code WIEN2K, La figure II.3 résume le fonctionnement et la structure de Wien2k.

Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN2K peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes:

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

NN: Un sous programme permettant de calculer les distances entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (non chevauchement des sphères) ainsi que la détermination du rayon atomique de la sphère.



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

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

KGEN: Il génère le nombre de points spéciaux (points K) dans la zone de Brillouin.

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

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

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

LAPW1: Il permet de calculer les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.

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

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

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

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

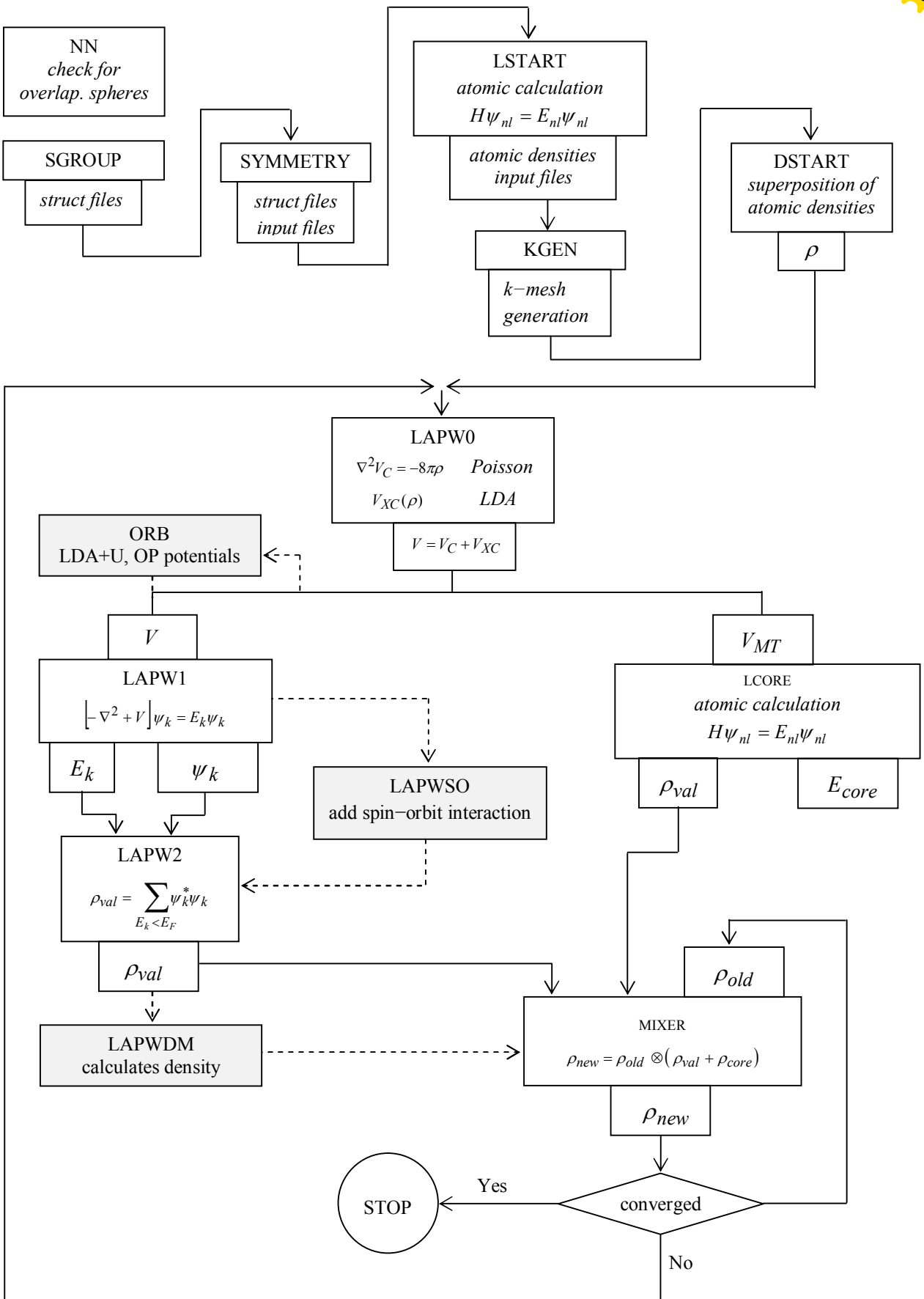
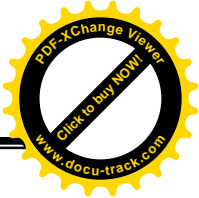
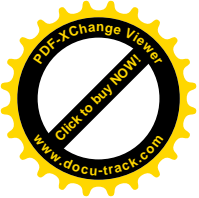
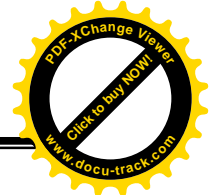
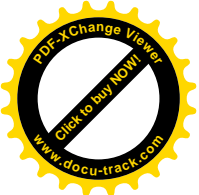
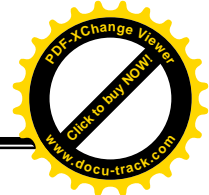
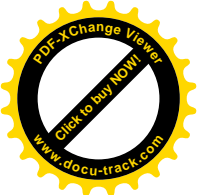


Figure II.3. Organigramme des Programmes dans WIEN2k [Blaha 01]

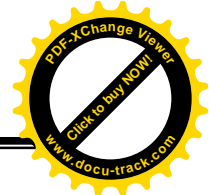
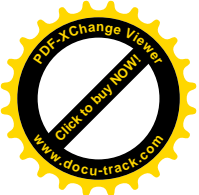


REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P. Kireev."La physique des semi-conducteurs".Edition MIR Mouscou
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann.Phys. 87, 457(1927).
- [3] H.Benaissa. " Etude des propriétés structurales électroniques de l'alliage $\text{InN}_x\text{As}_{1-x}$ ". 2007. Thèse de magistère.
- [4] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [5] N. Hout-Saidi "Propriétés structurales et électronique des composés binaires Ti-V par la méthode FP-LAPW". 2008. Thèse de doctorat.
- [6] V.A.Fock, Z.Phys, 15 126, (1930).
- [7] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [8] L. H. Thomas. Proc. Camb. Philos. Soc. 23, 542 (1927).
- [9] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [10] P. Hohenberg and W.Kohn, Phys. Rev 136, 864 (1964).
- [11] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev., 140 :A1133, 1965.
- [12] R. M. Martin. Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods. Cambridge University Press, 2004.
- [13] P. Ghosez. First-principles Study of the dielectric and dynamical properties of barium titanate PhD thesis, Université Catholique de Louvain, 1997.
- [14] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [15] J. Callaway and N. H. March, Solid State Physics 38, 135 (1984).
- [16] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics (Plenum, New York) (1985).
- [17] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671(1992).
- [18] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 48, 4978(1993).
- [19] P.Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson. Phys. Rev. B40,1997 (1989).
- [20] A. Becke Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.



- [21] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [22] J. Perdew and Y. Wang. Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [23] S. Blundell, Magnetism in Condensid Matter. Oxford University Press, Oxford, 2004.
- [24] V. Anisimov, J. Zaanen, and O. Anderson Phys. Rev. B 44 (1991) 943.
- [25] V. Anisimov, I. Solovyev, M. Korotin, M. Czyzyk, and G. Sawatzky Phys. Rev. B 48 (1993) 16929.
- [26] I. Solovyev, P. Dederichs, and V. Anisimov Phys. Rev. B 50 (1994) 16861.
- [27] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [28] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [29] T. L. Loucks, The Augmented-Plane-Wave Method (Benjamin, New York) (1967).
- [30] I. Tsidilkovski, Band structure of semi-conductors. 19, 35 (1982)
- [31] D. Singh, Planes waves, pseudopotentiels and the LAPW methode (1994).
- [32] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [33] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 24, 864 (1981).
- [34] K. Schwarz, in Solid State and Materials Science, 13, 211 (1987).
- [35] M. Weinert, E. Wimmer, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 26, 4571 (1982).
- [36] P. Blaha, K. Schwarz, and P. Herzig, Phys. Rev. Lett. 54, 1192 (1985).
- [37] S. H. Wei, H. Krakauer, and M. Weinert, Phys. Rev. B 32, 7792 (1985).
- [38] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, Phys. Rev. B 33, 823 (1986).
- [39] H. J. F. Jansen and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 30, 561 (1984).
- [40] K. Schwarz and P. Blaha : Lecture Notes in Chemistry 67,139 (1996).
- [41] S.Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L)APWmethods: a step-by-step introduction(Institut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U Leuven, Belgium),2002, ISBN 90-807215-1-4.
- [42] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology, 1997. [Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN code,



which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. I. Sorantin and S. B. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59, 399 (1990)].

[43] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).

[44] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995).

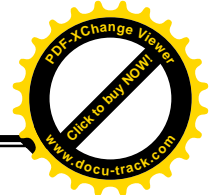
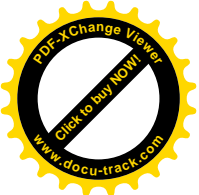
[45] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).

[46] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, A. Mineralogist 81, 545 (1996).

[47] B. kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).

[48] X.-G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998).

[49] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2k, An Augmented PlaneWave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User's Guide, 2001.



III. Résultats et discussions :

III.1. Introduction :

Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. L'objectif de ce chapitre est de présenter nos différents résultats numériques sur les oxydes pérovskites de structure cubique et de leur utilisation d'un point de vue pratique, en particulier pour l'étude des réseaux cristallin, les propriétés électroniques et particulièrement les propriétés magnétiques dans la phase ferromagnétique. D'autre part, ce chapitre est la suite des concepts théoriques liés aux approches précédentes pour l'analyse topologique de la densité électronique qui sont utilisées précisément, pour la caractérisation et la nature des liaisons chimiques. Nous mettons l'accent sur la détermination de l'état fondamental pour la pérovskite $AMnO_3$ ($A = Pr, Ce, Nd..$) en se basant sur l'énergie totale.

III.2. Détails de calcul :

III.2.1. Présentation des pérovskites étudiées

Dans notre travail, les équations de Kohn et Sham [1] sont résolues pour calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des pérovskites cubiques suivantes : $PrMnO_3$, $CeMnO_3$, $NdMnO_3$ en appliquant le code de calcul WIEN2K [2,3]. Les positions des atomes dans le cristal représentent une information nécessaire pour le calcul mais dans de nombreux cas, ces paramètres peuvent être obtenus par l'intermédiaire de la minimisation de l'énergie totale. Les premiers principes les plus utilisés sont basés sur la DFT [4,1] de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total [5,6].

Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons employé les deux approximations connues, à savoir celle de la densité locale (LDA) configurée par Perdew et Wang [7] et celle du gradient généralisé (GGA) Perdew, Burke et Enzerhof [8]. Les matériaux oxyde de pérovskites que nous avons étudiés ($PrMnO_3$, $CeMnO_3$ et $NdMnO_3$) sont supposés avoir une structure cubique idéale (groupe d'espace $Pm\bar{3}m(221)$) [9] où les positions atomiques dans la cellule élémentaire sont présentées dans le tableau I-3 (mentionné dans le chapitre I : Généralités).

III.2.2. Test de convergence :

C'est un procédé, qui sert à nous aider à minimiser les temps de calculs. Il consiste à effectuer des études sur la variation de l'énergie totale de PrMnO_3 en fonction du nombre de points K (figure .01.a), ou bien l'évolution de l'énergie totale en fonction du cutoff ($R_{\text{mt}} * K_{\text{max}}$) figure .01.b. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Nous constatons d'après ces figures que la convergence sur l'énergie totale d'équilibre est obtenue au-delà de 2000 k- points et un $R_{\text{mt}} * K_{\text{max}}$ égale à 8.

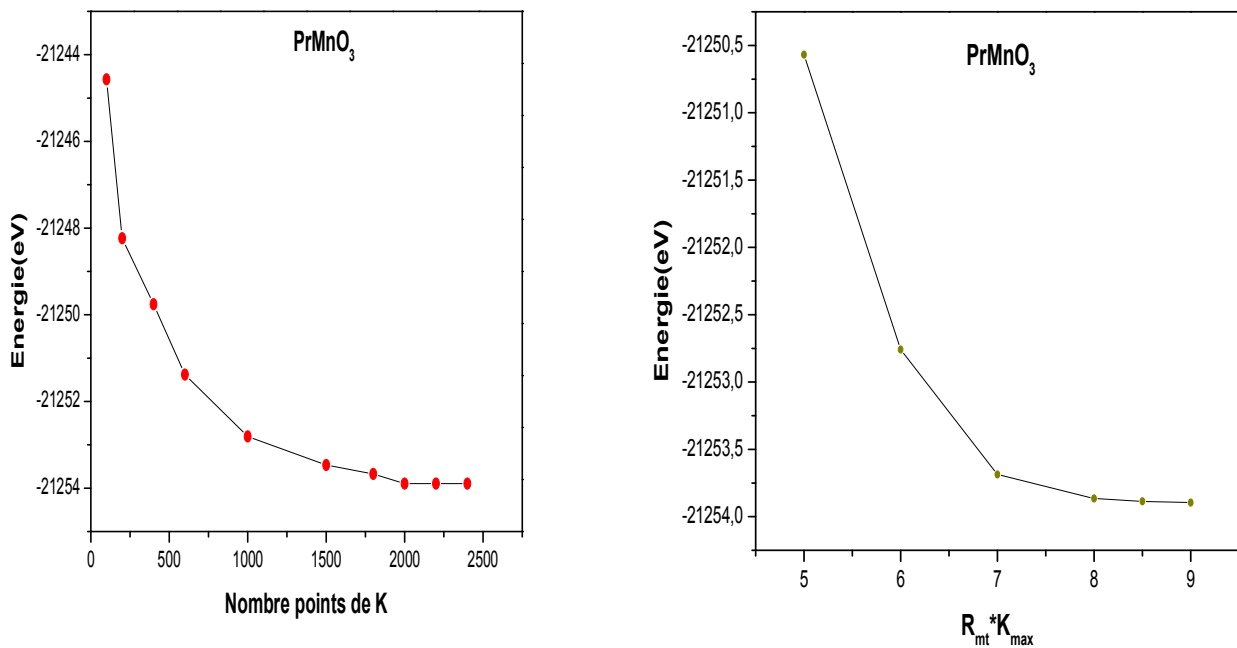
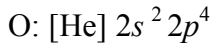
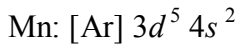
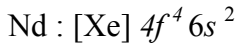
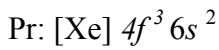
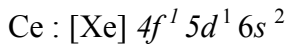
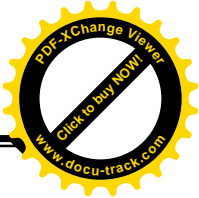
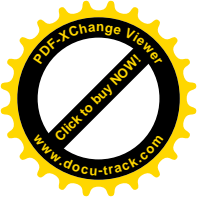


Figure.III.01. Test de convergence de l'énergie totale en fonction ;

(a) - de nombres de k- points / (b) - choix du cutoff.

Les fonctions de base ont été développées comme des combinaisons de fonction harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères qui ne se chevauchent pas autour des sites atomiques (sphère (S_1) et (S_2)), c'est – à – dire dans les sphères atomiques avec un moment angulaire $l_{\text{max}} = 10$ et en série de Fourier dans les régions interstitielles(I). Les pérovskites citées précédemment ont les configurations électroniques suivantes [10]:



Etant donné que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de K points employés dans le calcul, la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [11,12] a été employée dans la zone de Brillouin(ZB), dans notre cas nous avons utilisé 84 points spéciaux équivalent à 2000 k- points.

Dans cette étape, la correction Hubbard, GGA + U, a été utilisé pour tenir compte de l'effet de la corrélation électronique, ce qui améliore la localisation électronique. L'interaction pour le Mn d-orbitales et le f-orbitales pour le A, été modélisée par l'approche sphérique de S. Dudarev et al (1998), le paramètre : $|\mathbf{U}-\mathbf{J}|$, signifiant pour ce modèle, a été choisi en fonction de la littérature.

III.3. Propriétés Structurales : Afin de déterminer les propriétés structurales des oxydes pérovskites, tout d'abord on calcule les propriétés physiques à partir de sa structure à l'échelle microscopique telle que l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre de réseau avec l'utilisation des approximations précédentes (LSDA, GGA, GGA + U) par conséquent on obtiendra les constantes structurales telles que le module de compressibilité (B), sa dérivée par rapport à la pression (B') et le volume (V_0) à l'équilibre. L'énergie totale (l'état fondamentale) est l'énergie minimum en fonction du volume. Le module de compressibilité B est déterminé par

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III. 1})$$

L'énergie totale obtenue E_{tot} est déterminée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{III. 2})$$

La valeur de l'énergie trouvée est affirmée et illustrée par l'équation d'état de Murnaghan [13]. Dans le but d'obtenir les paramètres de réseau (a), le module de compression (B) et la première dérivée du module de compressibilité (B') du pérovskite PrMnO₃ dans la structure cubique en phase ferromagnétique (FM), (Figure.III.03) et (figure.III.04) nous avons réalisé l'optimisation de la structure en minimisant l'énergie totale à l'égard des paramètres du maille et des positions atomiques. Les énergies totales calculées en fonction du volume de la cellule de l'unité ont été installés par l'équation d'états de Murnaghan. Les constantes de réseau à l'équilibre (a, B, B') sont calculées pour PrMnO₃, CeMnO₃ et NdMnO₃ par les approximations LSDA, GGA et GGA+U. Nous avons inclus les valeurs expérimentales (s'ils sont disponibles) afin de faciliter la comparaison ; Les résultats sont listés dans le tableau III.1, et dans les figures (III.2, III.5, III.6et III.7).

Tableau. III. 01. Paramètres du réseau a(Å), le module de compressibilité B (GPa), sa première dérivée (B'), volume d'équilibre V₀(Å³) et l'énergie totale minimale E₀(RY) pour les pérovskites cubiques : PrMnO₃, CeMnO₃ et NdMnO₃ obtenus par les approximations : LSDA, GGA et GGA+U.

	PrMnO ₃				CeMnO ₃				NdMnO ₃			
	LSDA	GGA	GGA+U	EXP	LSDA	GGA	GGA+U	EXP	LSDA	GGA	GGA+U	EXP
Paramètre du réseau a(Å)	3.75	3.88	3.85	3.82 [15]	3.75	3.87	3.88	/	3.74	3.87	3.85	/
L'énergie totale minimale E ₀ (RY)	-21234.59	-21254.90	-21251.41	/	-20480.10	-20500.10	-20496.60	/	-22008.81	-22029.47	-22025.96	/
Le module de compression B (GPa)	132.21	150.45	193.00	/	197.41	144.75	210.55	/	194.09	161.00	205.01	/
Dérivée du module de compression (B')	4.31	3.50	4.23	/	4.76	4.28	4.53	/	4.54	3.28	4.20	/
Volume d'équilibre V ₀ (Å ³)	355.59	394.82	387.99	/	354.89	392.18	394.13	/	354.79	391.49	385.52	/

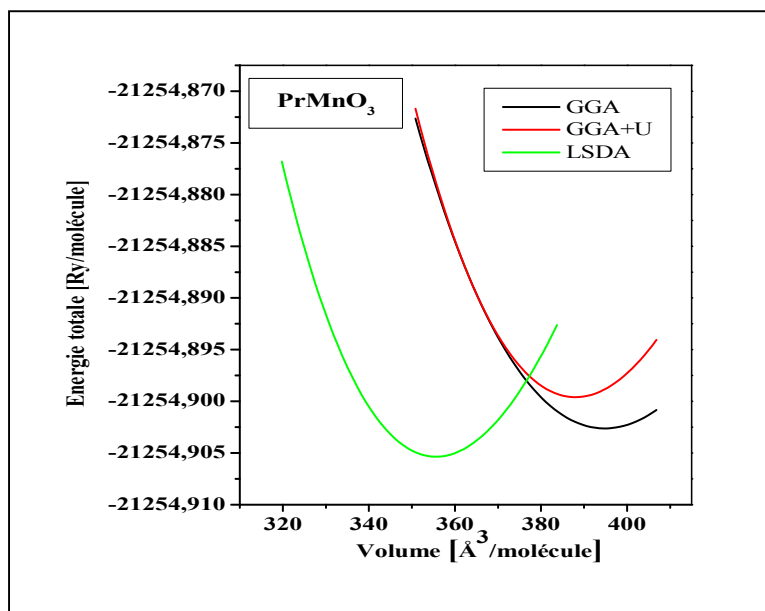


Figure.III.02. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour PrMnO₃
Par trois approximations : LSDA, GGA et GGA+U.

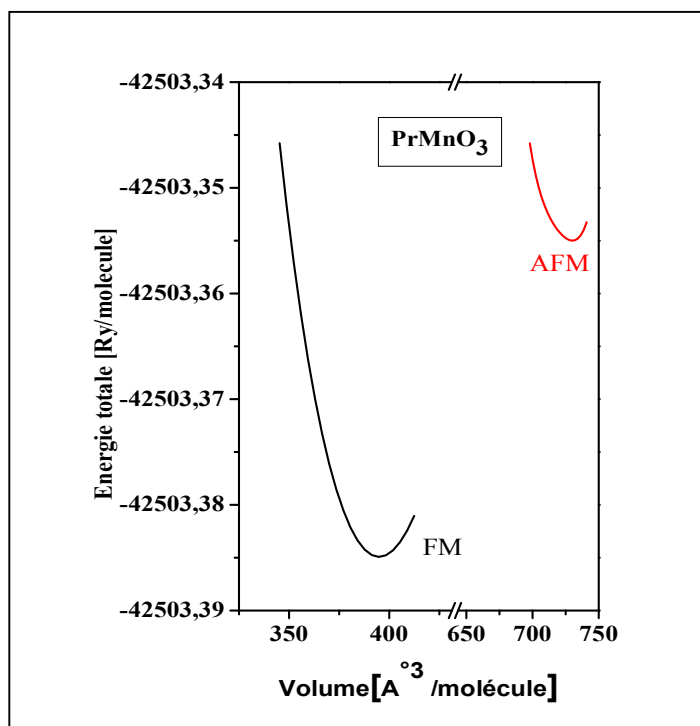


Figure.III.03 .La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour PrMnO₃
par deux configurations : Ferromagnétique(FM) et Antiferromagnétique(AF).

D'après ces figures on peut dire que le PrMnO_3 est ferromagnétique puisque l'énergie d'équilibre est petite si on la compare avec celle de la phase antiferromagnétique (figure.III. 03)

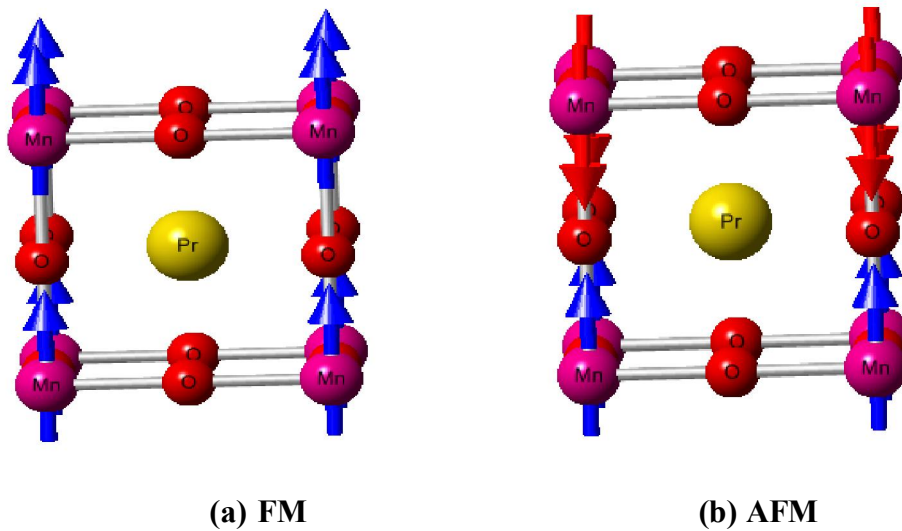


Figure.III.04 . Représentation des deux configurations pour PrMnO_3 en phase: Ferromagnétique(FM) et Antiferromagnétique(AF).

D'après les résultats trouvés dans le tableau I. 1. Utilisant les deux approximations : GGA et GGA+ U. les paramètres de maille $a(\text{Å})$ calculés pour les trois pérovskites dans leurs structures cubiques sont en bon accord avec l'expérimentale, si on prend à titre d'exemple le cas d'oxyde de praséodyme PrMnO_3 les valeurs trouvées de paramètre de réseau : 3,88 et 3,85 Å respectivement par GGA et GGA+U sont en bon accord avec l'expérimentale (3,82 Å [14]). La méthode GGA surestime les calculs tels que les paramètres de maille d'équilibre, le volume d'équilibre et l'énergie totale. Nous constatons d'après le tableau précédent que les paramètres du réseau à l'équilibre achevés par LSDA sont légèrement sous estimés par rapport à la valeur expérimentale pour les trois matériaux respectivement (PrMnO_3 , CeMnO_3 et NdMnO_3), tandis qu'ils sont légèrement surestimés quand on a utilisée l'approche GGA. Par conséquent, la méthode GGA+U est très efficace lorsqu'elle est appliquée a des systèmes fortement corrélés (orbitale d et f des électrons à spin-up et spin-down séparément) et en phase ferromagnétique comme indiqué sur la figure III. 03 et les figures (III.05, III.06, III.07).

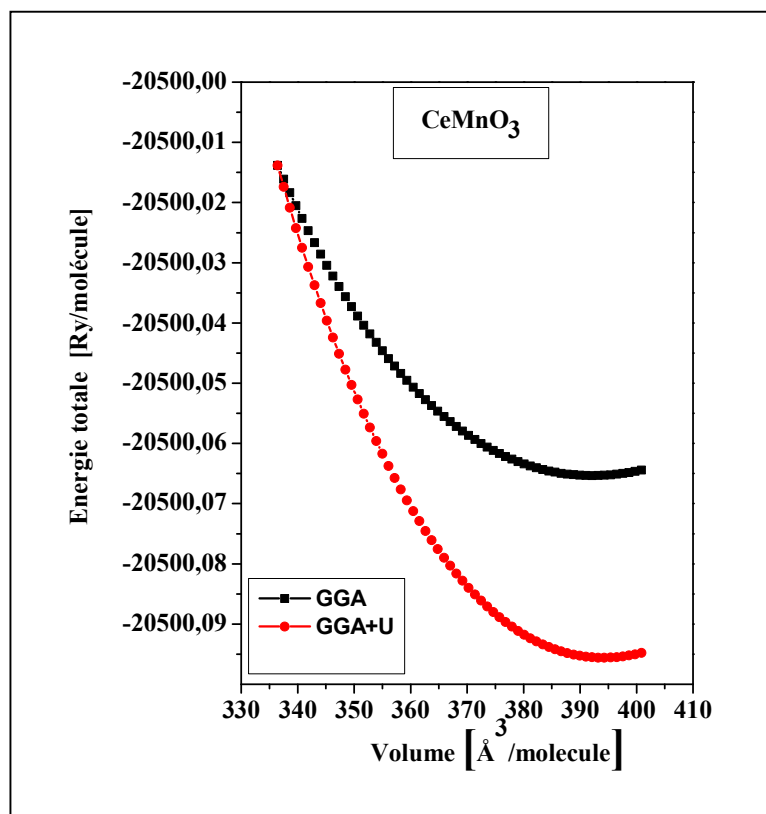


Figure.III.05. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CeMnO₃ par deux approximations : GGA et GGA+U

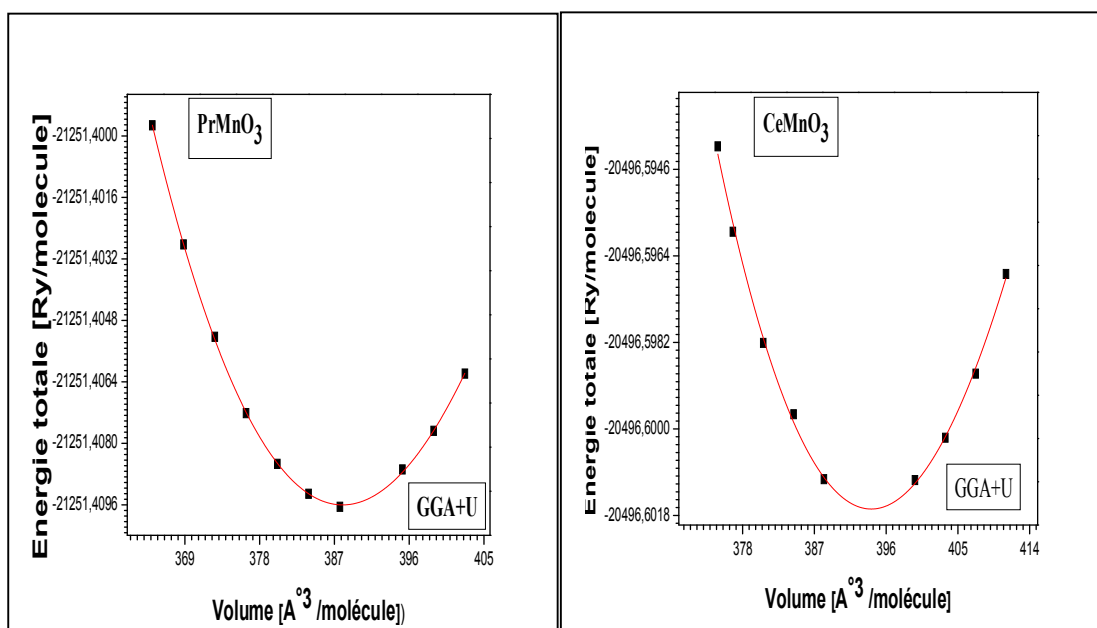


Figure.III.06. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour PrMnO₃ et CeMnO₃ par l'approche : GGA+U.

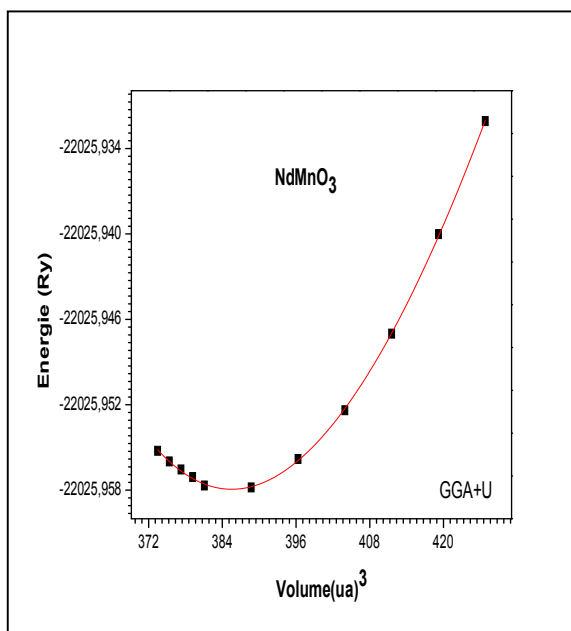
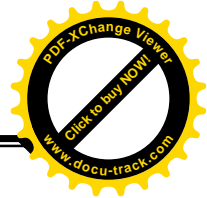
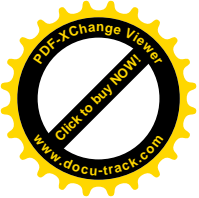
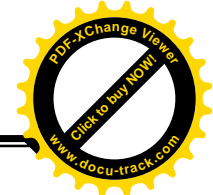
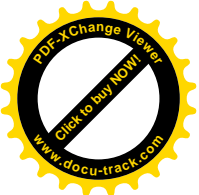


Figure.III.07. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour NdMnO₃
Par approximation: GGA+U.



III.4. Propriétés électroniques :

Nos calculs de structure électroniques basés sur les deux approximations (GGA et GGA+U) pour les systèmes magnétiques à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin up et spin-down séparément. Il nous a donné la possibilité d'avoir des propriétés électroniques précises (structure de bande, densité d'état (DOS) et la densité de charge...)

III.4.1. structure de bande :

La théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide, cette modélisation conduit à discuter de bandes d'énergie (structure de bandes) .Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin(BZ) sont traitées. Pour identifier la nature du matériau, il faut connaître la valeur du gap ou la bande interdite qui sépare le maximum de la bande de valence (BV) et le minimum de la bande de conduction (BC). Les paramètres de maille d'équilibre sont utilisés pour calculer la structure de bande des pérovskites cubiques par les deux approximations GGA et GGA+ U. Nos résultats sont illustrés dans les figures (III-08 et III-09), pour les spins majoritaires et minoritaires. Pour les spins majoritaires, les trois matériaux figures (III-8-a-b-c) présentent un comportement métallique (car ils se caractérisent par un chevauchement des bandes de valence et de conduction c.-à-d. que le gap est nulle).Pour les spins minoritaires figures (III-8-a'-b'-c'), les pérovskites : PrMnO_3 , CeMnO_3 et NdMnO_3 sont des isolants à gaps directs au point de haute symétrie Γ . Toutefois, le GGA+U a indiqué un comportement semi-métallique avec l'apparition des très larges bandes pour les spins minoritaires qui est égale à 3eV, 3.58eV et 2.9eV pour les trois composés. En générale le GGA+U donne une largeur de bande beaucoup plus grande que celle de la GGA. Par contre pour PrMnO_3 , en utilisant l'approximation GGA+U, on a un gap indirect (Γ -M) et la structure présente un caractère semi-métallique (HM).

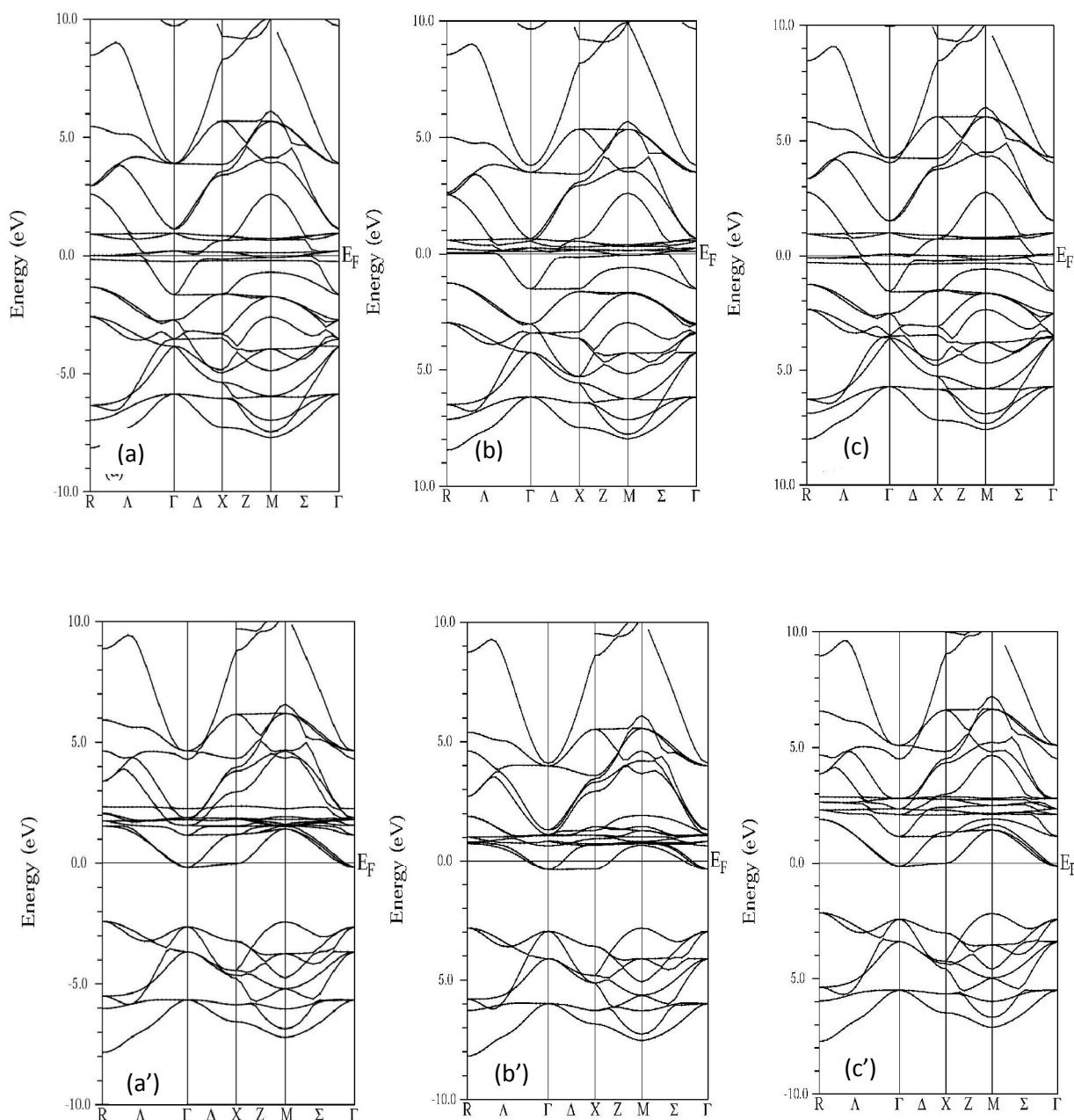


Figure.III.08 . Structures de Bandes de Pérovskites cubiques : PrMnO₃ (a) : spin majoritaire et (a') : spin minoritaire), CeMnO₃(b) : spin majoritaire et (b') : spin minoritaire) et NdMnO₃(c) : spin majoritaire et (c') : spin minoritaire) par l'approche GGA.

Pour CeMnO₃ et NdMnO₃, nous observons que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au même k-point, précisément au point de haute symétrie Γ . En conséquence les deux composés

présentent un gap direct et les structures présentent un caractère semi-métallique (HM) par l'approche GGA+U.

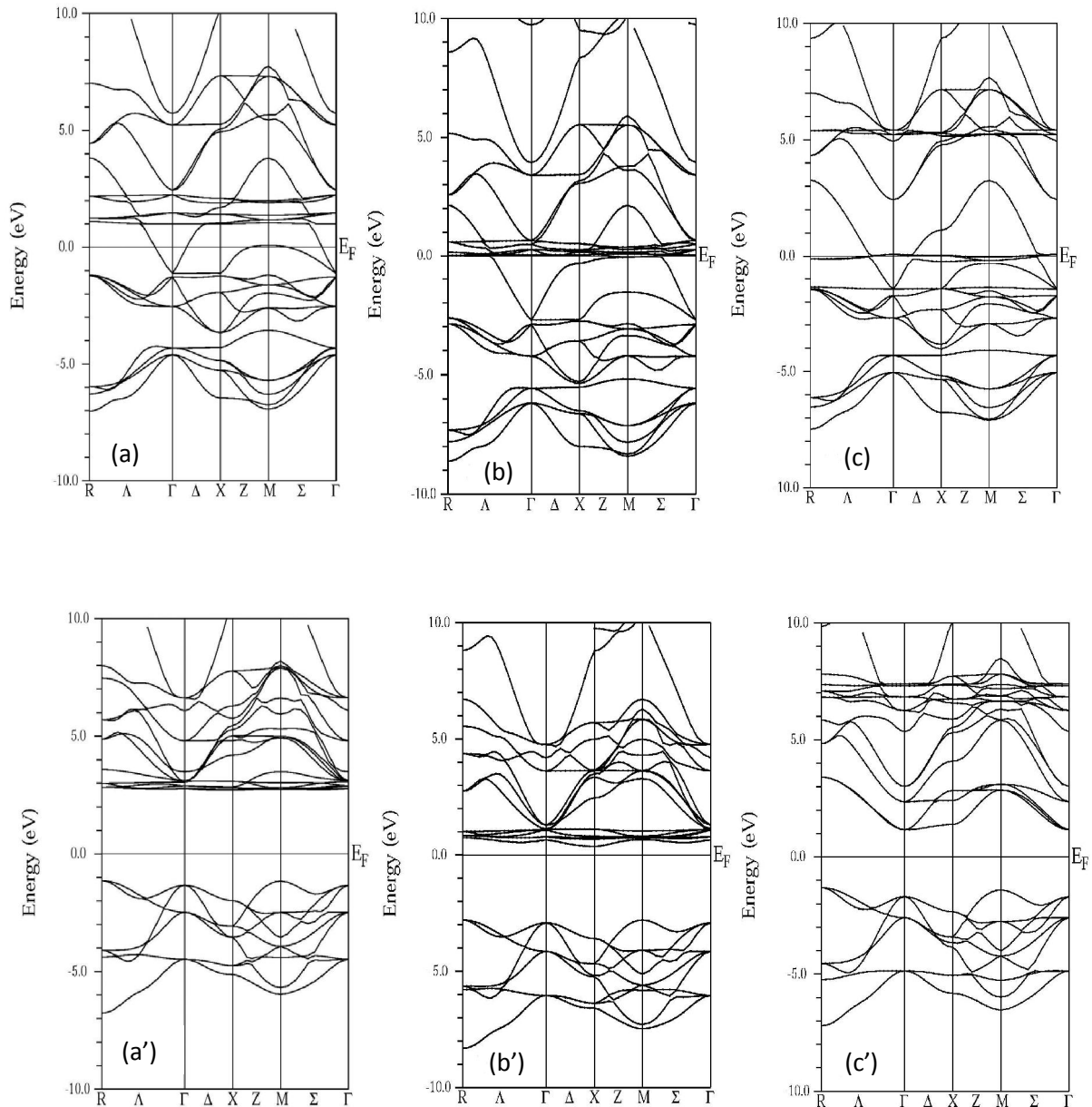
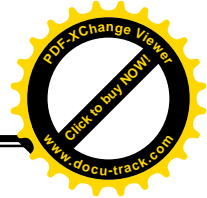
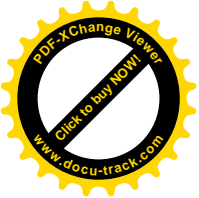


Figure.III.09. Structures de Bandes de Pérovskites cubiques : PrMnO₃ (a) : spin majoritaire et (a') : spin minoritaire), CeMnO₃ (b) : spin majoritaire et (b') : spin minoritaire) et NdMnO₃ (c) : spin majoritaire et (c') : spin minoritaire) par l'approximation GGA+U.



III.4.2. Densité d'états (DOS) :

Afin de visualiser l'origine électronique de la structure de bande, il est aussi intéressant de déterminer les densités d'états totales TDOS et partielles PDOS pour savoir quel type d'hybridation et quels états sont responsables des liaisons. L'origine des énergies sera en général fixée au niveau de Fermi. Ces courbes sont très riches en information et permettent d'analyser facilement les bandes interdites et les contributions de chaque atome à la densité d'état totale (TDOS).

Les figures (III-10 et III-11) illustrent les densités d'états totales et partielles d'oxydes pérovskite : PrMnO_3 , CeMnO_3 et NdMnO_3 cubiques obtenues par la GGA et GGA+U. A partir du graphe (de la densité d'états), on peut voir que le PrMnO_3 présente un comportement semi-métallique avec l'approximation GGA. Nous pouvons constater qu'il y a un chevauchement entre les états (f) du Pr et les états (d) des atomes Mn, ce qui conduit à une forte hybridation. La densité d'états des bandes de valence et de conduction pour les composés : PrMnO_3 , CeMnO_3 et NdMnO_3 sont caractérisées par deux régions séparées par un gap, ce dernier est important dans les pérovskites : PrMnO_3 et NdMnO_3 . La densité d'états de ces matériaux montre que les contributions des états (d) des atomes Mn et (f) des atomes Pr et Nd sont importantes.

D'après nos calculs, on a trouvé une valeur du gap importante par la GGA+U, ce qui implique que la structure électronique des pérovskites : PrMnO_3 , CeMnO_3 et NdMnO_3 est convertie d'un caractère métallique à semi-métallique (HM). Cette nature est observée dans la figure III.11

D'autre part, dans le canal de la bande de conduction, une hybridation est observée dans le PDOS et TDOS de PrMnO_3 , CeMnO_3 et NdMnO_3 . Le responsable de ce comportement semi-métallique le (f) de : Pr, Ce et Nd et les liaisons hybrides de type p-d de Mn(d) et le O(p). Pour un aperçu du magnétisme dans PrMnO_3 , nos mesures donnent des valeurs positives de la différence d'énergie totale : $\Delta E = \Delta E_{\text{FM}} - \Delta E_{\text{AFM}}$, donc notre composé est stable dans la phase ferromagnétique (FM).

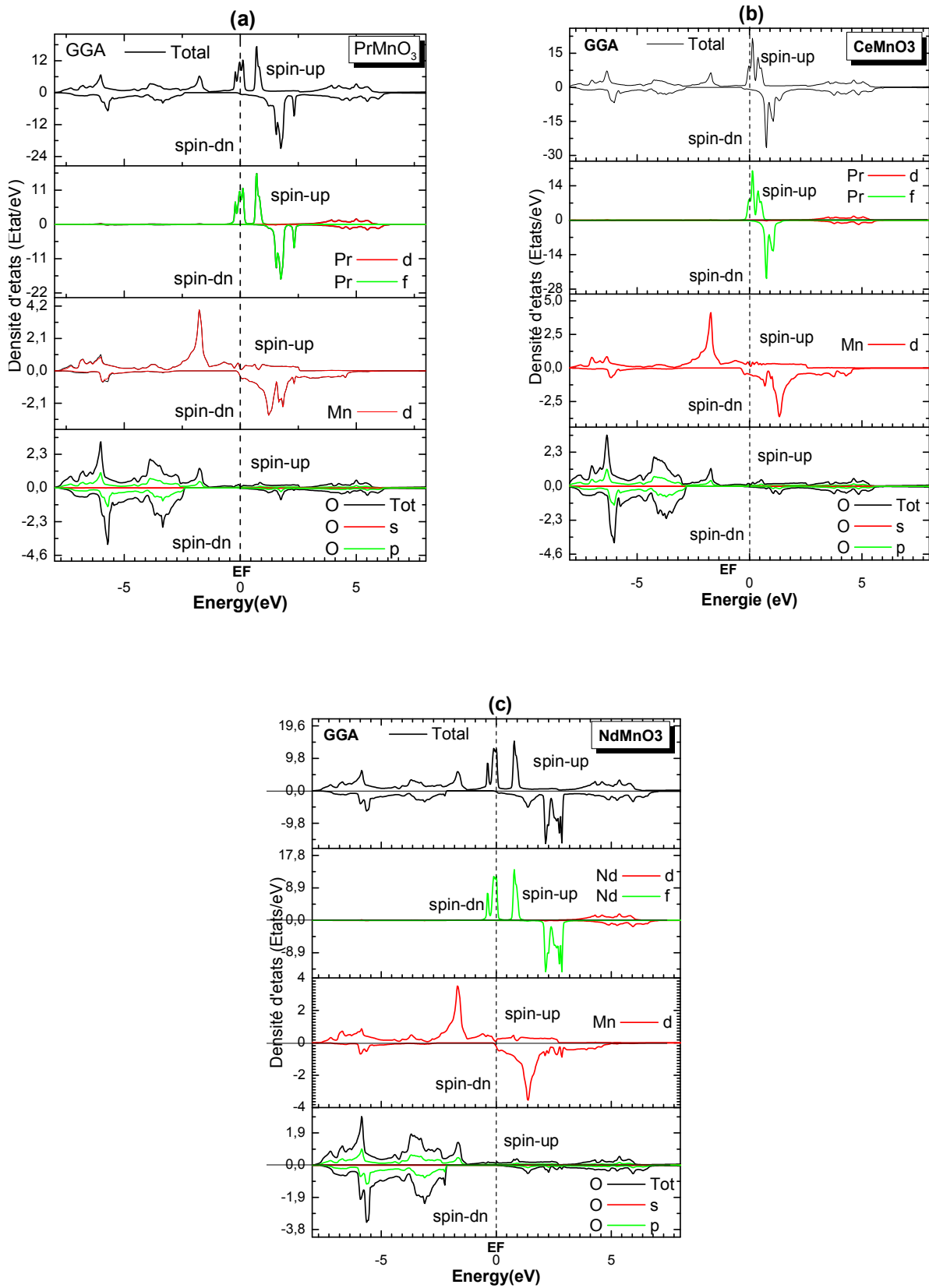


Figure.III.10. Densité d'état total (TDOS) et partielle (PDOS) de Pérovskites cubiques : PrMnO₃, CeMnO₃ et NdMnO₃ par GGA.

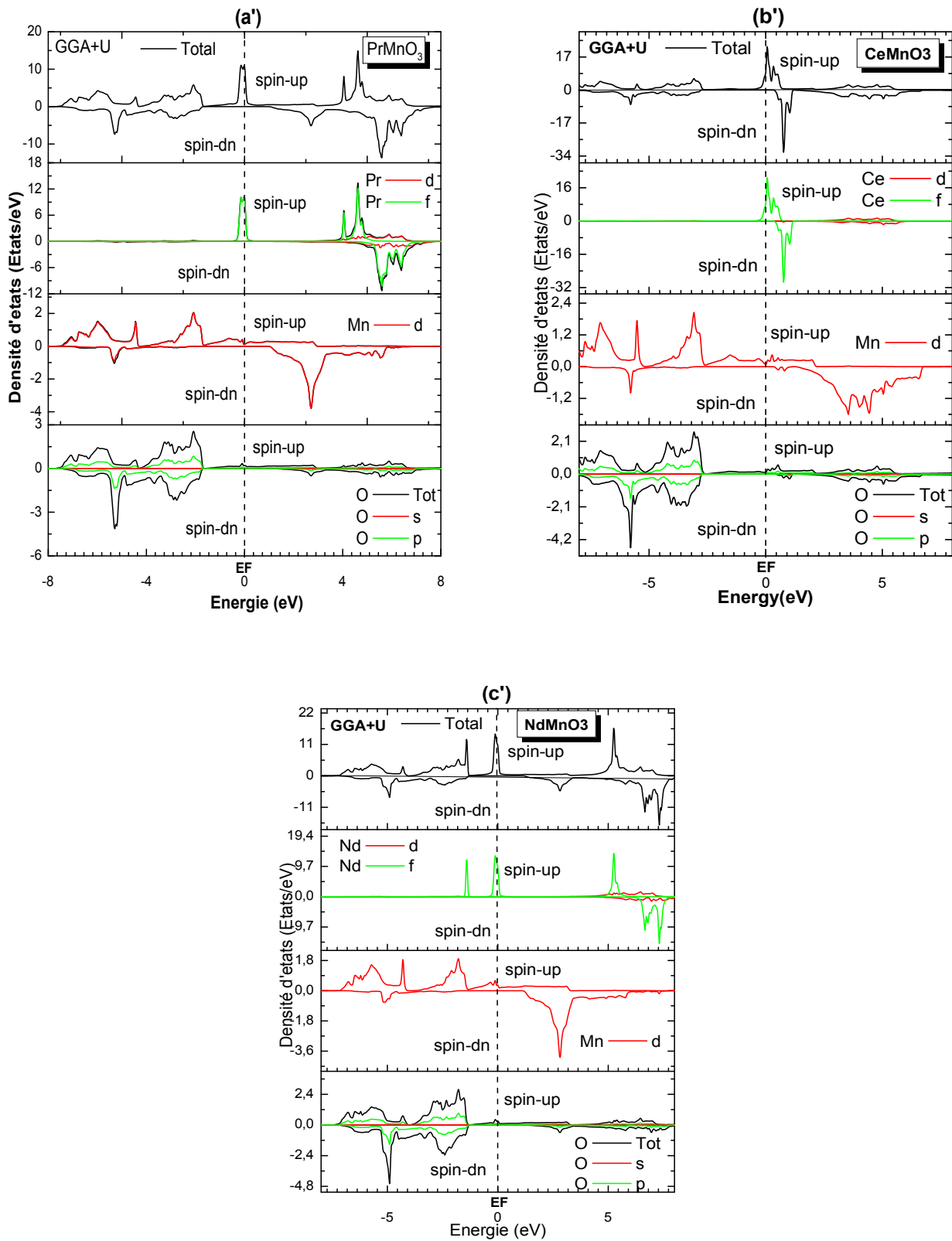
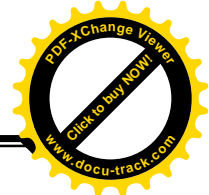
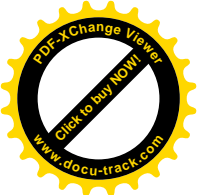


Figure.III.11 . Densité d'état total (TDOS) et partielle (PDOS) de Pérovskites cubiques : PrMnO₃, CeMnO₃ et NdMnO₃ par GGA+U.



Le magnétisme dans l'oxyde de praséodyme pérovskite se pose en raison de l'interaction d'échange indirect entre terres rares et métal de transition par l'intermédiaire des anions d'oxygène. Il existe deux possibilités d'échanges, on a soit le double échange soit le super-échange [16]. D'après les calculs, généralement le double échange est ferromagnétique et le super-échange est antiferromagnétique. Donc, on conclue que le mécanisme de double échange est responsable du ferromagnétisme observé dans la pérovskite cubique PrMnO_3 .

III.4.3. Densité de charge :

L'ionicité qui est directement associée au caractère de la liaison chimique, fournit un moyen pour expliquer et classer les propriétés des solides. Il est bien connu que le caractère ionique dépend fortement de la densité de charge totale de valence. Pour connaître la nature et le caractère des liaisons entre les atomes, et pour expliquer le transfert de charge ainsi que les propriétés des liaisons dans les oxydes pérovskites : PrMnO_3 , CeMnO_3 et NdMnO_3 , nous avons calculé les densités de charge de valence totales dans le plan le plus dense (110), les densités de charges de valence des pérovskites précédent sont montrées dans les figures (III-12 et III-13), elles sont calculées par les approximations GGA et GGA+U pour les spins-up dits : majoritaires et les spins-down dits : minoritaires. On définit la densité de charge électronique comme étant la probabilité de trouver un électron de charge « e » dans un réseau par la relation suivante :

$$\rho(r) = e|\psi(r)|^2 \quad (\text{V} .18)$$

On parvient à la densité de charge électronique totale dans le cristal en sommant sur tous les états électronique k occupés de toutes les n bandes du cristal :

$$\rho(r) = 2e \sum_{nk} |\psi_{nk}(r)|^2 \quad (\text{IV} .19)$$

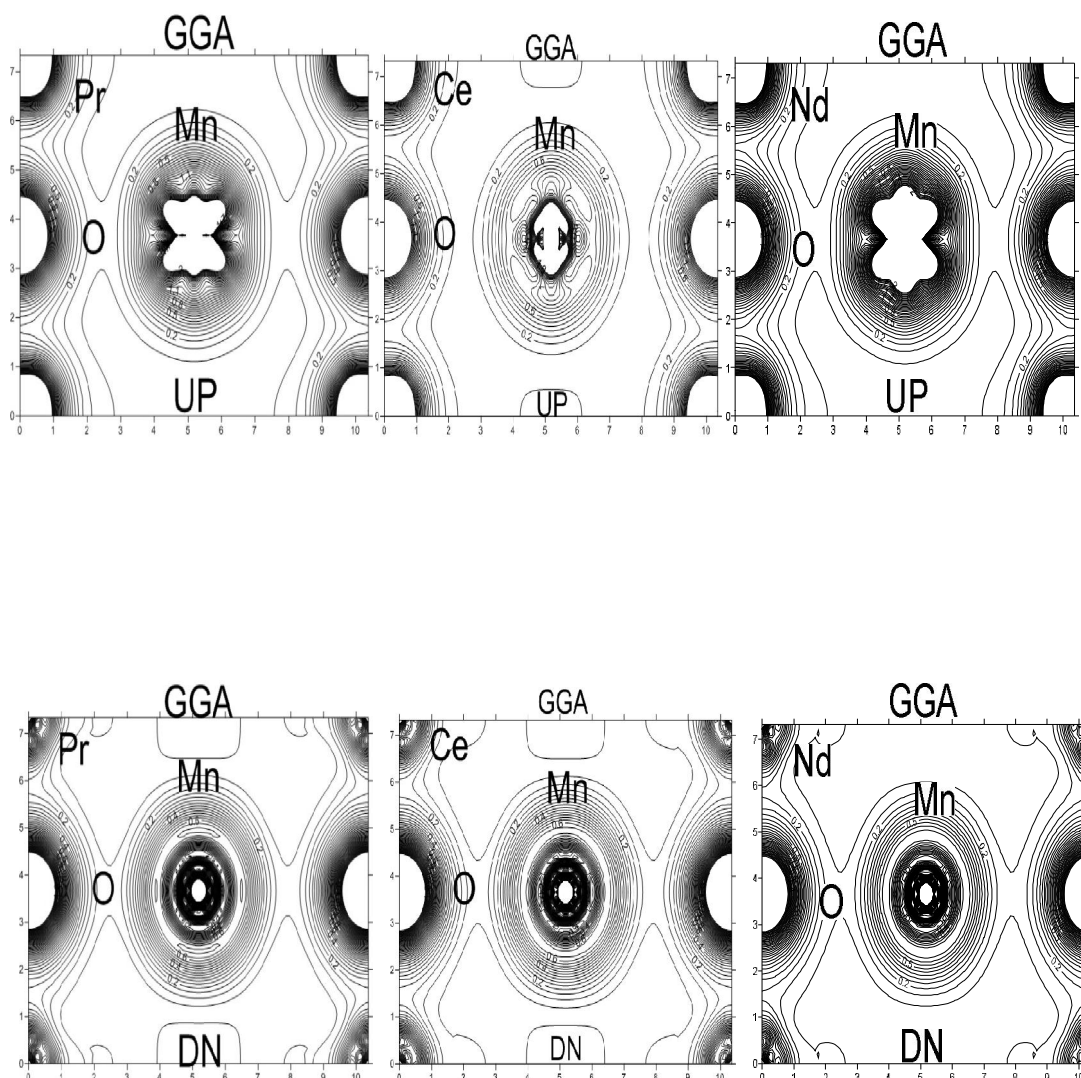


Figure.III.12. La Densité de charge de Pérovskites cubiques : PrMnO_3 , CeMnO_3 et NdMnO_3 pour les spins majoritaires et les spins minoritaires, par GGA.

Les Figures (III. 12 et III. 13) représentent les contours des densités de charge de valence totales. Les contours de la densité de charge montrent que la charge est concentrée autour des sphères atomiques, tandis qu'elle est absente dans les régions interstitielles. Les distributions de charge indiquent le caractère ionique qui est prédominant dans les liaisons chimiques.

Ces liaisons covalentes et partiellement ioniques relient les atomes : Pr-O et Mn-O. La liaison Mn-O est covalente avec un faible degré d'ionicité. Alors que ce caractère covalent est dû à l'effet de l'hybridation des états Mn(d) et les états adjacents (p) : p-d qui est expliqué par les effets de ces électrons sur les propriétés structurales et électroniques dans les oxydes de pérovskites. Cette nature de liaisons est beaucoup plus claire dans la méthode GGA+U par rapport à la GGA, car la GGA+U traite les états fortement corrélés (d/f).

Les contours montrent sur les figures que les liaisons sont ioniques et covalentes respectivement pour PrMnO₃, CeMnO₃ et NdMnO₃ dans le plan (1, 1, 0).

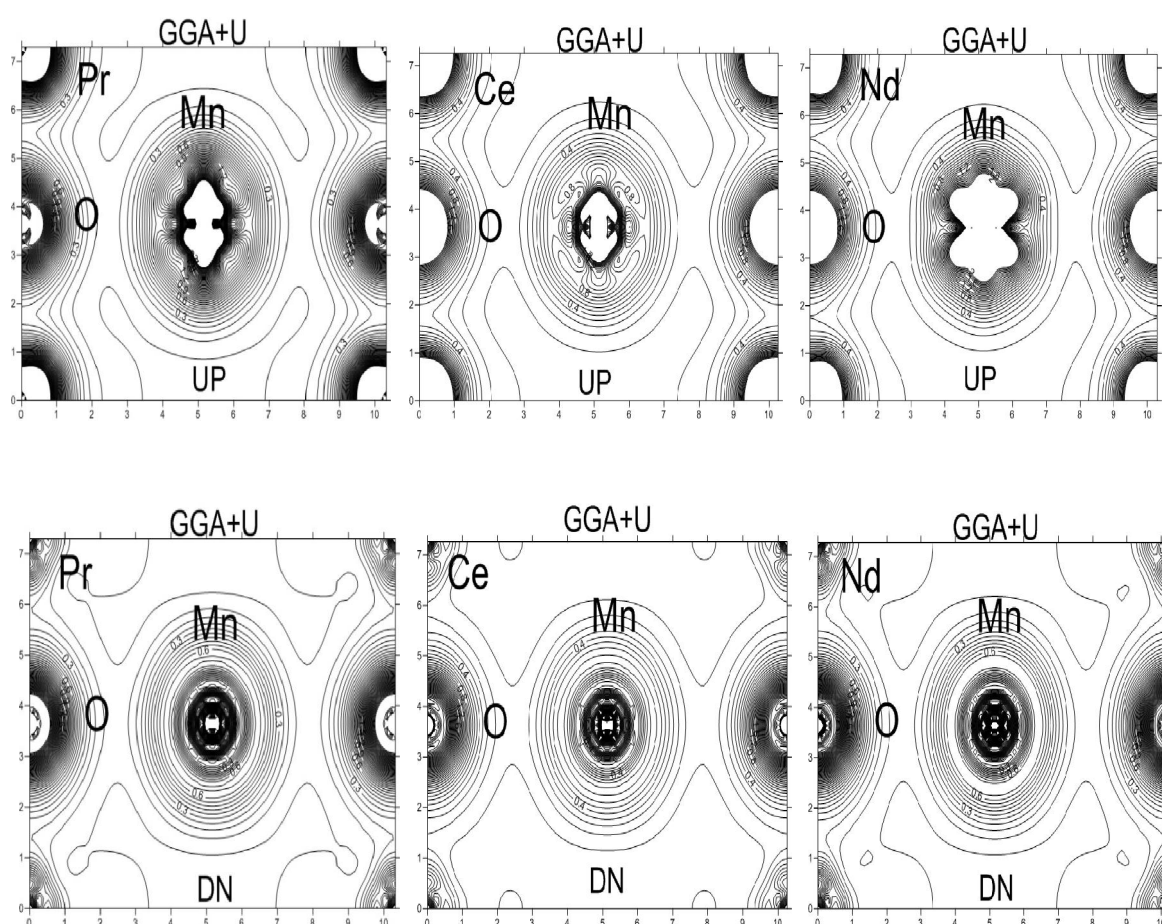


Figure.III.12. La Densité de charge de Pérovskites cubiques : PrMnO₃, CeMnO₃ et NdMnO₃ pour les spins majoritaires et les spins minoritaires, par GGA.

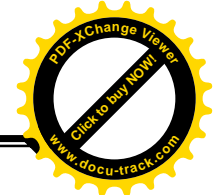
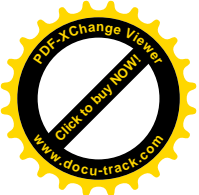
III.5. Propriétés magnétiques:

Les moments magnétiques calculés dans la maille sont représentées dans le tableau.02. Il est clairement constaté que le moment magnétique total est dominé par la contribution du Mn ($3.23\mu_B$ pour PrMnO_3 , $3.00\mu_B$ pour CeMnO_3 et $3.09\mu_B$ pour NdMnO_3) par l'approximation GGA par rapport aux autres contributions du Pr, Ce, Nd ($2.18\mu_B$, $0.94\mu_B$ et $3.29\mu_B$) et O ($0.04\mu_B$, $0.04\mu_B$ et $0.03\mu_B$). Ce phénomène est dû aux états 3d du Mn et 4f du (Pr, Ce, Nd) non remplis. Comme, nous sommes dans les composés fortement corrélés, le moment magnétique de l'atome devient un nombre entier ($6\mu_B$, $5\mu_B$ et $7\mu_B$) ce qui confirme que la structure électronique des pérovskites est convertie vers un caractère Semi-métallique (HM) par l'approche GGA+U. Le moment magnétique total qui inclut la contribution de la région interstitielle provient des ions Pr et Mn avec une petite contribution des sites O dans les deux approximations. D'après le tableau .02, on peut déduire que l'interaction de Coulomb peut augmenter la localisation de l'orbitale (f) connexe et orbitale (d) et peut augmenter les moments magnétiques locaux dans les sites Mn et Pr, avec le spin défini par le nombre d'occupation total des orbitales à spin majoritaires diminué du nombre d'occupation total des orbitales à spin minoritaires.

La polarisation en spin est importante pour les composés oxydes pérovskites : on pourrait en tirer profit dans des applications mettant en œuvre des courants polarisés en spin.

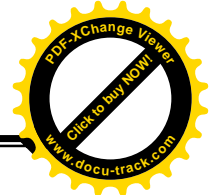
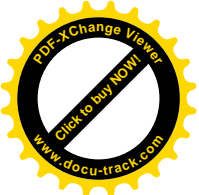
Tableau. III. 02: Les valeurs calculées des moments magnétiques des pérovskites PrMnO_3 , CeMnO_3 et NdMnO_3 par les deux méthodes GGA et GGA+U.

	PrMnO_3		CeMnO_3		NdMnO_3	
	GGA	GGA+U	GGA	GGA+U	GGA	GGA+U
μ_{Int}	0.41	0.37	0.42	0.37	0.48	0.36
μ_{atom1}	2.18	2.29	0.94	0.98	3.29	3.42
μ_{atom2}	3.23	3.35	3.00	3.70	3.09	3.25
μ_{atom3}	0.04	-0.006	0.04	-0.02	0.03	-0.009
μ_{cell}	5.94	6.00	4.49	5.00	6.98	7.00



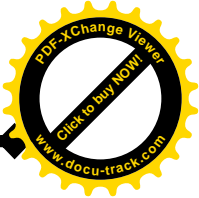
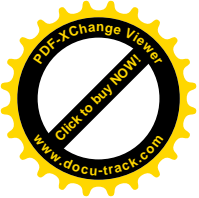
III.6 CONCLUSION :

Nous avons traité nos calculs en utilisant la méthode FP-LAPW dans le GGA et GGA+U pour évaluer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du pérovskite cubique PrMnO_3 dans la configuration ferromagnétique (FM). La différence d'énergie totale calculée ($\Delta E > 0$) est positive de sorte qu'on a déduit que le composé est stable dans la phase FM, tout comme les autres pérovskites : CeMnO_3 et NdMnO_3 . Les densités d'état totale et partielle montre un comportement semi-métallique de : PrMnO_3 , CeMnO_3 et NdMnO_3 avec l'approximation GGA+U, par contre la méthode GGA n'est pas suffisante pour reproduire le comportement métallique. Les moments magnétiques totaux de ces composés sont calculés et analysés de sorte qu'on trouve le procédé GGA+U augmente la valeur du moment magnétique des atomes Pr et Mn et diminue celles de O et que le transfert de charge entre le cation et l'anion augmente quand la différence d'électronégativité augmente. Il y'a un transfert du cation vers l'anion. Les liaisons dans ce cas sont ioniques et covalentes. Par conséquent, le comportement ionique dans la liaison est important. C'est pour cela la méthode GGA+U donne des résultats plus précis que d'autres et montre la liaison entre les atomes avec efficacité. Ces caractéristiques ont montré que les pérovskites cubiques PrMnO_3 , CeMnO_3 et NdMnO_3 sont Semi-métalliques.



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] W. Kohn, L.S. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [2] K. Schwarz and P. Blaha, Computational Materials Science. 28 (2003)259.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K-An Augmented plane wave & Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties (Techn. Universitat Wien, Austria, 2001).
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136**(3),B864 (1964).
- [5] K. Schwarz and P. Blaha in Lecture Notes in Chemistry **67**, 139 (1996).
- [6] S. H. Wei, H. Krakauer, and M. Weinert, Phys. Rev. **B32**, 7792 (1985).
- [7] Perdew, J. P. and Wang Y., Phys. Rev., **B45**, 13244 (1992).
- [8] J.P Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett.**77**, 3865 (1996).
- [9] C. J. Howard, B. J. Kennedy, and B. C. Chakoumakos. Journal of Physics-Condensed Matter 12 (2000) 349.
- [10] C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. 7ed (1996, by Wiley and sons, Inc.)
- [11] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, Phys. Rev. B **16**, 1748 (1977).
- [12] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev, B **13**, 5188 (1976).
- [13] F. D. Murnaghan, Natl. Acad. Sci. U. S. A. **30**, 5390 (1994).
- A.S.Verma,A.Kumar,J.Alloys.Comp.541(2012)210.
- [14] J. M. Porrás-Vázquez, P. R. Slater, Journal of Power Sources 209 (2012) 180.
- [15] R. W. G. Wyckoff. Crystal structures, volume 2: Inorganic Compounds RX_n , R_nMX_2 , R_nMX_3 . John Wiley & Sons, 2nd edition, 1964.
- [16] S. Blundell, Magnetism in Condensed Matter, Oxford University Press, New York. 2001.



CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de cette thèse un effort de synthèse a été consacré à l'étude des propriétés optoélectroniques des superréseaux $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ ordonnés et désordonnés avec un désordre spécifique.

Dans le présent travail, on a contribué au développement d'une méthode théorique approchée basée sur un traitement numérique de l'équation de Schrödinger dont le potentiel est quelconque. Les solutions correspondantes sont formulées par le biais des ondes planes. Cette méthode itérative est le fruit d'une étude bibliographique détaillée sur les différents modèles proposés en exploitant leurs avantages et en améliorant leurs faiblesses.

Le formalisme approché manipule des éléments mathématiques simples (matrices réelles) dans la détermination du coefficient de transmission. Chose qui a permis l'augmentation dans la rapidité du temps de calcul. La méthode présente aussi un aspect général appaissant dans sa capacité d'étudier tout type de profil, car toute forme de potentiel peut être décomposée en n paliers et chaque palier lui est associé une matrice de transfert réelle. Par conséquent, la structure est représentée par une matrice de transfert réelle résultante du produit des n matrices de transfert des paliers.

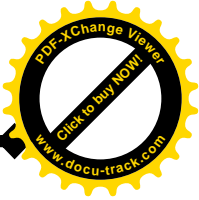
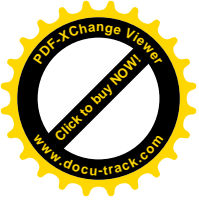
Cette formulation simple du problème complexe ne nécessite pas de gros moyens informatiques pour effectuer le calcul, elle permet également de faciliter l'application des Conditions de Continuité en respectant l'AME, en effectuant cela progressivement d'un palier à l'autre.

Afin d'analyser l'aspect général de la méthode, plusieurs formes de profil sont étudiées ; tels que la structure de potentiel rectangulaire, dents de scie et trapézoïdale.

La littérature étant très riche en résultats de la SDBR (rectangulaire) ceux ci sont utilisés dans ce travail comme un test d'efficacité de la méthode, ainsi que dans le choix du nombre d'itération n pour le quel les solutions procurées sont acceptables.

Physiquement ce choix est justifié par la longueur d'onde de la particule. Celle ci doit être très grande par rapport à la largeur de chaque palier pour que la particule traverse la structure entière sans subir l'effet des subdivisions du potentiel.

Concernant le calcul de coefficient T pour les profils quelconques, on a considéré les SDB à interfaces dégradées, soumises à un champ extérieur uniforme. Comme dans le cas rectangulaire, le comportement oscillatoire de T en fonction de l'énergie présente un à deux pics de résonance à des énergies précises pour laquelle la probabilité de transmission



s'approche de l'unité. Le nombre de pics dépend de la largeur de puits et de la hauteur de la barrière. La variation de la tension appliquée induit un déplacement linéaire des états résonants, ceci est lié à l'effet Stark, qui explique le confinement des états électroniques avec l'augmentation du champ électrique extérieur. Cette étude est suivie d'un calcul de la densité de courant qui reflète les mêmes comportements observés pour T .

Une partie de ce travail est orientée vers le calcul du temps de l'ETR, cette grandeur physique montre les performances de ces dispositifs dans l'application technologique. Il faut noter que nous avons délibérément évité toute discussion des écarts existant entre les résultats théoriques et ceux donnés par l'expérience et des autres tentatives d'interprétations bien que très intéressantes, une telle discussion paraît devoir se situer à un autre niveau. En effet pour aborder ces questions de manière fructueuse, il est nécessaire d'avoir au préalable acquis le maniement de la théorie quantique en utilisant les différents types d'interactions « électron-électron, électron-phonon, etc... »

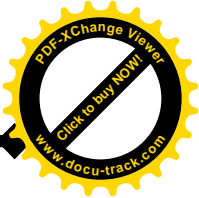
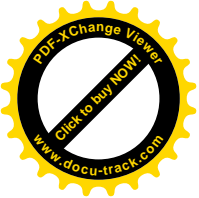
On a ensuite généralisé notre étude à N barrières rectangulaire sur le même SR $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ordonnés et désordonnés avec un désordre spécifique sur des structures obéissants à des séquences spécifiques tel que $S_i = S_{i-1} + (n+1)$ avec $S_1=2$ et $i= 1 \dots N$ où N : nombre de barrières et n : nombre de défaut introduit.

On introduit donc un défaut sur la structure et les phénomènes observés sont les résultats des interférences destructives des fonctions d'onde électronique dus à la différence de phase causés par les distances provoquées par les séquences des séries propre à chaque SR.

Ainsi on a constaté que lorsqu'on a introduit un défaut de potentiel en hauteur de barrière V_2 dans la structure du SR ordonné, cela provoque la création des minigaps. Le nombre des minigaps créé est lié au nombre de défaut introduit dans la structure ordonnée. On a observé que pour un SR en défaut de monomère, l'apparition d'un seul minigap, pour un SR en défaut dimer on a remarqué l'apparition de deux minigaps et pour un défaut de trimer, on a obtenu trois minigaps. C'est pour cela on a généralisé ces constatations pour n défauts introduits en potentiel en hauteur de barrière le nombre de minigaps sera égal à n .

Les propriétés de transmission intéressantes ont été produites par l'effet de la tension sur les structures étudiées précédemment :

- Une translation de la minibande vers les basses énergies et une destruction remarquable de la structure de minibande tout en augmentant la tension V_a .
- pour des faibles tensions, la conduction est ohmique et l'électron passe par effet tunnel.



- pour une valeur critique de V_a , la probabilité tunnel décroît considérablement et la structure de minibande est détruite.
- les largeurs de minigaps augmentent linéairement sous l'effet de V_a . Ceci est expliqué par le déplacement des états permis dans chaque puits vers les basses énergies jusqu'à l'annulation totale.

Dans la deuxième partie de cette thèse, nous avons utilisé une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons étudié les propriétés structures, électroniques et magnétiques des oxydes pérovskites : PrMnO_3 , CeMnO_3 et NdMnO_3 dans la structure cubique.

Nous avons calculé les propriétés structurales du AMnO_3 ($A=\text{Pr,Ce,Nd}$). On a déterminé les paramètres du réseau, le module de compressibilité B et sa première dérivée B' en utilisant les approximations : LSDA, GGA et GGA+U.

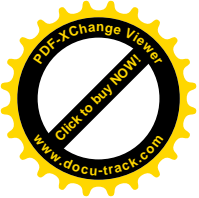
Nos résultats montrent que le paramètre du réseau est sous-estimé par LSDA et surestimé par la GGA. Par contre les valeurs obtenus par GGA+U sont presque les mêmes pour les trois pérovskites. Ils sont en bon accord avec ceux déterminés par l'expérience [15].

Nos calculs de la structure de bande électronique des pérovskites qu'on a étudiées précédemment indiquent correctement la présence d'un gap direct au point de haute symétrie Γ , car il y'a un chevauchement de bande pour le spin-up qui montre que nos matériaux ont un aspect métallique, ils sont des isolants pour le spin-down. Par contre pour PrMnO_3 , en utilisant l'approximation GGA+U, on a un gap indirect (Γ - \mathbf{M}) et la structure présente un caractère semi-métallique (HM).

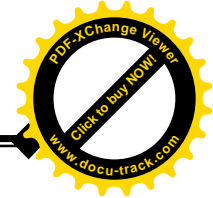
L'étude des densités d'états et des densités de charge nous a permis de faire les conclusions suivantes :

- La densité d'états calculée montre un comportement semi-métallique pour : PrMnO_3 , CeMnO_3 et NdMnO_3 par l'approche GGA+U, contrairement à la méthode GGA qui présente un comportement métallique. En effet, le moment magnétique des atomes devient un nombre entier ce qui confirme le caractère semi-métallique.
- Nous avons conclu qu'il y'a un caractère ionique qui est prédominant dans les liaisons chimiques.

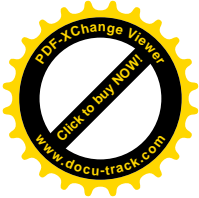
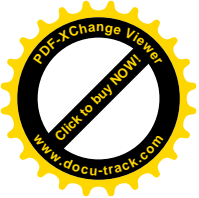
Ces propriétés font de pérovskites utilisées des candidats prometteurs pour des applications dans le spin électronique.



Conclusion Générale



Comme perspective, on va étudier l'effet de la température sur les structures déjà calculées et nous allons utiliser d'autres structures comme : hexagonale, orthorhombique etc. Nous envisageons aussi d'étudier les propriétés optiques et thermodynamique pour les double-pérovskites.



Résumé

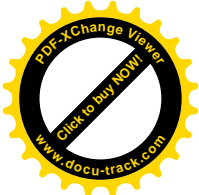
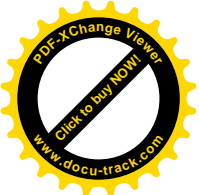
Notre travail est réparti en deux parties : la première consiste à étudier la transmission électronique dans les superréseaux à profil aléatoire par le biais de la résolution de l'équation de Schrödinger utilisant le modèle de la matrice de transfert. L'étude est basée sur le phénomène d'effet tunnel résonnant, c'est un phénomène quantique traduisant le comportement ondulatoire de l'électron. L'étude des propriétés de ces matériaux, nous a menée à de nombreuses applications pratiques dans le domaine optoélectronique et télécommunications.

Dans la seconde partie nous avons modélisé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des oxydes pérovskites type $AMnO_3$. Dans ce travail nous avons utilisé la méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans laquelle plusieurs approximations sont utilisées tels que l'approximation de la densité locale de spin LSDA et l'approximation du gradient généralisé GGA et GGA+U (introduction de U Hubbard). Enfin nous avons présenté nos résultats du calcul suivi d'interprétation physique des propriétés.

Mots-clés : optoélectronique, superréseaux, calcul ab initio, pérovskites, propriétés structurales.

Summary

Our work is divided into two parts: the first is to study the electronic transmission in random superlattices profile through solving the Schrödinger equation using the model of the transfer matrix. The study is based on the phenomenon of resonant tunneling effect is a quantum phenomenon reflecting the wave behaviour of the electron. The study of these materials has led the discovery of their useful properties, and caused many practical applications in optoelectronics and telecommunications field. The second part deals with general information on the perovskite oxides, their varieties structural, electronic and magnetic properties as well as their effects on applications in modern electronics, the subject of numerous scientific investigations in this work using an ab-initio method known as plane waves linearly increased (FP-LAPW) within the framework of the theory of density functional theory (DFT), in which several approximations are used as the approximation of the local spin density LSDA and generalized gradient approximation GGA and GGA + U (U Hubbard



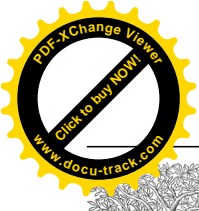
introduction). Finally we present our results of the calculation continue with a physical interpretation of the properties in order to improve.

Keywords: optoelectronics, superlattices, ab-initio calculations, perovskites structural properties

ملخص

وينقسم عملنا إلى قسمين: الأول هو لدراسة انتقال الإلكترونية في الشبكات الأعضمية عشوائية الشخصي من خلال حل معادلة شرودنجر باستخدام نموذج لمصفوفة النقل. وتستند الدراسة على ظاهرة تأثير الرنين النفقي هو ظاهرة الكم يعكس سلوك الموجة للإلكترون. وقد قاد الدراسة هذه المواد اكتشاف خصائصها مفيدة، وتسبب في العديد من التطبيقات العملية في مجال الإلكترونيات الضوئية والاتصالات السلكية واللاسلكية. ويتناول الجزء الثاني مع معلومات عامة عن أكاسيد perovskite، أصنافهم، والخصائص الإلكترونية والمغناطيسية الهيكلية فضلا عن آثارها على التطبيقات في مجال الالكترونيات الحديثة، موضوع العديد من الأبحاث العلمية في هذا العمل باستخدام أسلوب AB-منذ البداية طريقة تعرف باسم موجات الطائفة زادت خطيا (FP-LAPW) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية نظرية (تجهيز الدوائر)، والتي تستخدم في العديد من تقريبية والتقريب بين كثافة تدور المحلية و LSDA معمم التدرج تقريب GGA و GGA+U (Hubbar U مقدمة). وأخيرا نقدم نتائجنا من حساب تواصل مع التفسير المادي للممتلكات من أجل تحسين.

كلمات البحث: الإلكترونيات الضوئية، الشبكات الأعضمية، حسابات أساسه، الطبيعية تحمل الخصائص الهيكلية



ELSEVIER

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Solid State Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/sscHalf-metallic ferromagnetism in PrMnO₃ perovskite from first principles calculationsB. Bouadjemi^a, S. Bentata^a, A. Abbad^{b,*}, W. Benstaali^a, B. Bouhafs^c^a Laboratory of Technology and of Solids Properties, Faculty of Sciences and Technology, BP227 Abdelhamid Ibn Badis University, Mostaganem 27000, Algeria^b Signals and Systems Laboratory, LSS, Faculty of Sciences and Technology, BP227 Abdelhamid Ibn Badis University, Mostaganem 27000, Algeria^c Modelling and Simulation in Materials Science Laboratory, Djillali Liabès University of Sidi Bel-Abbès, 22000 Sidi Bel-Abbes, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 May 2013

Accepted 14 June 2013

by M. Grynberg

Available online 20 June 2013

Keywords:

A. Semiconductors

C. Cubic

D. Electronic structure

E. First-principles

ABSTRACT

The structural, electronic and magnetic properties of the cubic praseodymium oxides perovskites PrMnO₃ were calculated using the density functional theory (DFT) with both generalized gradient approximation (GGA) and GGA+*U* approaches, where *U* is on-site Coulomb interaction correction. We have analyzed the structural parameters, charge and spin densities, total and partial densities of states. The results show a half-metallic ferromagnetic ground state for PrMnO₃ in GGA+*U* treatment, whereas semi-metallic ferromagnetic character is observed in GGA. The results obtained, make the cubic PrMnO₃ a promising candidate for application in spintronics.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Perovskite structured solids are of great interest in materials science because the relatively simple crystal structure displays many diverse electric, magnetic, piezoelectric, optical, catalytic and magnetoresistive properties [1]. Recently, deep researches on experimental and theoretical fronts have been focused on perovskite oxides RE–TM–O₃ (RE represents rare earth and TM represents transition metal elements). They have received renewed interest since the discovery of the colossal magnetoresistance (CMR) phenomena, wherein the electrical resistivity decreases by orders of magnitudes upon application of a magnetic field [2–4]. Half-metallic (HM) double perovskites, are metallic for one spin direction while acts as an insulator for the other spin direction [5–10]. In fact, the HM property is considered to be closely related to CMR phenomena observed in various materials, such as in A₂FeMoO₆ (A=Ca, Sr, and Ba) [11]. More recently, the multiferroic manganites REMnO₃ have attracted great scientific attention due to their manifestations of interesting and significant coupling between the magnetic and electric order parameters [12–17]. Generally, perovskites crystallize in orthorhombic structure, but many studies have depicted the cubic one [18–25].

In the present work, theoretical cubic perovskite PrMnO₃ is studied. The electronic and magnetic properties of the compound are evaluated by using GGA and GGA+*U* approximations. The

lattice constants, bulk modulus, charge densities, electronic band structures and total and partial density of states of this compound are calculated by using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within the frame work of density functional theory (DFT). It is well known that strongly correlated systems are incorrectly described by the standard approximations such as LDA and GGA in particular in the presence of transition metal 3d and rare earth 4f-orbitals. So to overcome these limitations, we include a Hubbard *U* parameter for considering the Coulomb repulsion between the highly localized 3d/4f electrons. It is important to announce that there are few experimental and theoretical data available for cubic PrMnO₃ compound. So we decided to study this material theoretically.

2. Calculation

In the present work Kohn–Sham equations [26] are solved to calculate the structural, electronic and magnetic properties of the cubic perovskite PrMnO₃, using the WIEN2K code [27,28]. It is based on the full-potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) [29]. The PrMnO₃ perovskite is assumed to have an ideal cubic structure (space group is Pm3m (221) [30]), where atomic positions in the elementary cell are: Pr (0,0,0), Mn (0.5,0.5,0.5), O₁(0.5,0,0), O₂(0,0.5,0) and O₃(0,0,0.5). Basis functions were expanded as combinations of spherical harmonic functions inside non-overlapping spheres around the atomic sites (MT spheres) and in Fourier series in the interstitial region. The valence wave functions, inside the spheres are expanded up to *l*_{max}=10,

* Corresponding author. Tel.: +213 77 6268162.

E-mail address: am.ben@voila.fr (A. Abbad).

calculation gives 84 K-points corresponding to a mesh (12*12*12) which is equivalent to 2000 K-points in the Brillouin zone (BZ). The wave functions in the interstitial region were

Table 1

Calculated equilibrium lattice parameters a (Å), bulk modulus B (GPa), its pressure derivative (B') and the minimum total energy E_0 (RY) of cubic perovskites PrMnO_3 obtained with GGA and GGA+ U .

	GGA	GGA+ U	EXP
Lattice parameters a (Å)	3.88	3.85	3.82 [38]
Pressure derivative (B')	3.50	4.23	/

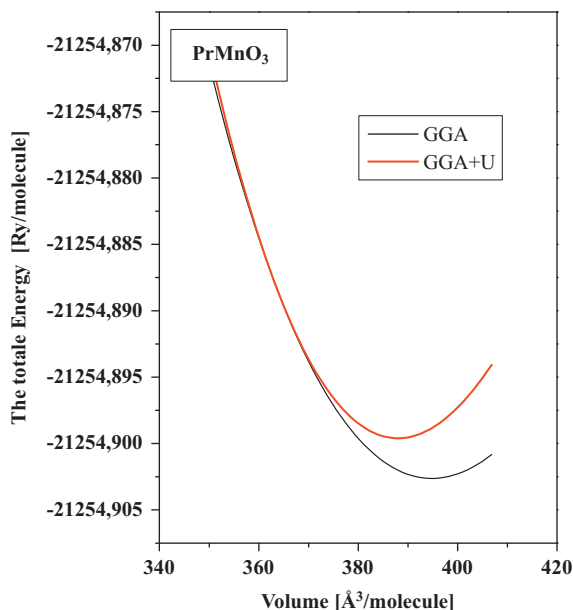


Fig. 1. The calculated total energy (eV) as a function of volume in the cubic perovskite PrMnO_3 with GGA and GGA+ U .

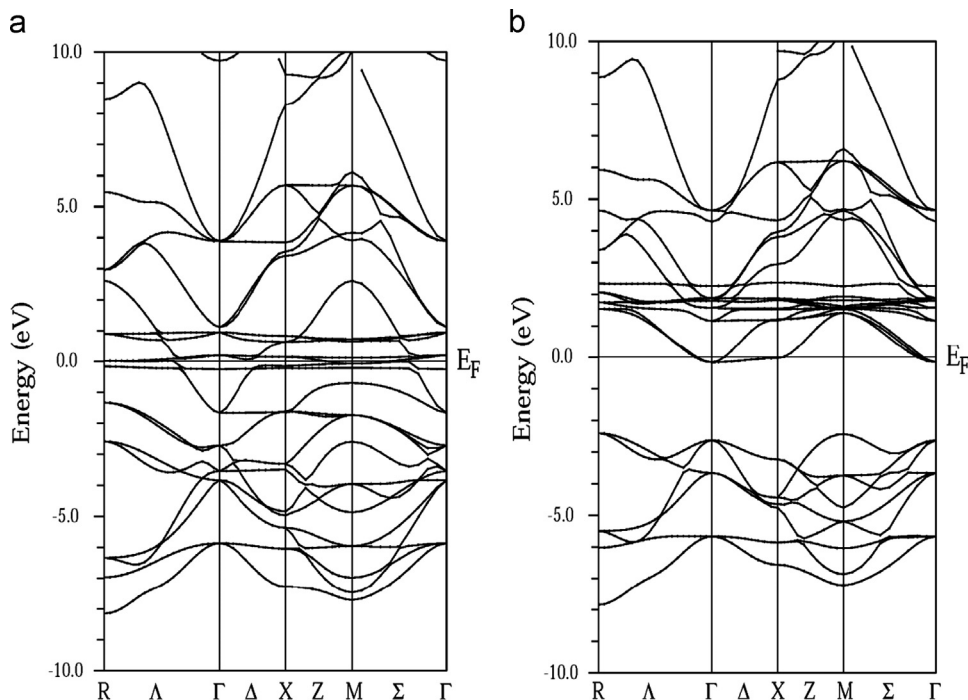


Fig. 2. Spin-polarized band structures for PrMnO_3 using GGA. (a) Majority spin and (b) minority spin.

expanded in plane waves with a cutoff of $k_{\text{max}}=7/R_{\text{MT}}$ (R_{MT} is the average radius of the MT spheres). The muffin-tin radius R_{MT} is based on two conditions: (i) no core charge leaks out of MT spheres and (ii) no overlapping is permitted between spheres. The muffin-tin (MT) radii of Pr, Mn and O were chosen to be 2.5, 1.90 and 1.6 respectively. The lattice constants and bulk modulus are calculated by fitting the total energy versus volume according to the Murnaghan's equation of state [31]. For the exchange correlation functional, we have used the GGA [32] as well as the GGA+ U [33–35] in this formalism; the 4f orbital (for the Pr) were treated using the GGA+ U approach with the values of $U=7$ eV and $J=0.95$ eV (for Pr), and $U=4$ eV, $J=0.87$ eV for the 3d of the Mn [36].

3. Results and discussions

In order to obtain the equilibrium lattice constant and the bulk modulus for the cubic PrMnO_3 in ferromagnetic phase (FM), we performed the structural optimization by minimizing the total energy with respect to the cell parameters and the atomic positions. The calculated total energies as a function of unit cell volume were fitted by Murnaghan's equation of state. The calculated equilibrium lattice constants a , bulk modulus B and its pressure derivative B' for PrMnO_3 , are listed in Table 1. In Fig. 1 we show the plots of our calculated total energy as a function of volume for this compound using the two approximations: GGA and GGA+ U .

The calculated lattice parameters for cubic PrMnO_3 using the GGA and GGA+ U approximations are 3.88 and 3.85 Å respectively, which show a good agreement with experimental value of 3.82 Å [37]. The GGA method overestimates the calculations such as; the equilibrium lattice parameters, volume of equilibrium and the total energy. Therefore the GGA+ U method was found to be very successful when applied to systems with long-range spin and orbital order as shown in Fig. 1.

Equilibrium lattice parameters are used in order to calculate the band structures of cubic PrMnO_3 . The band structures within

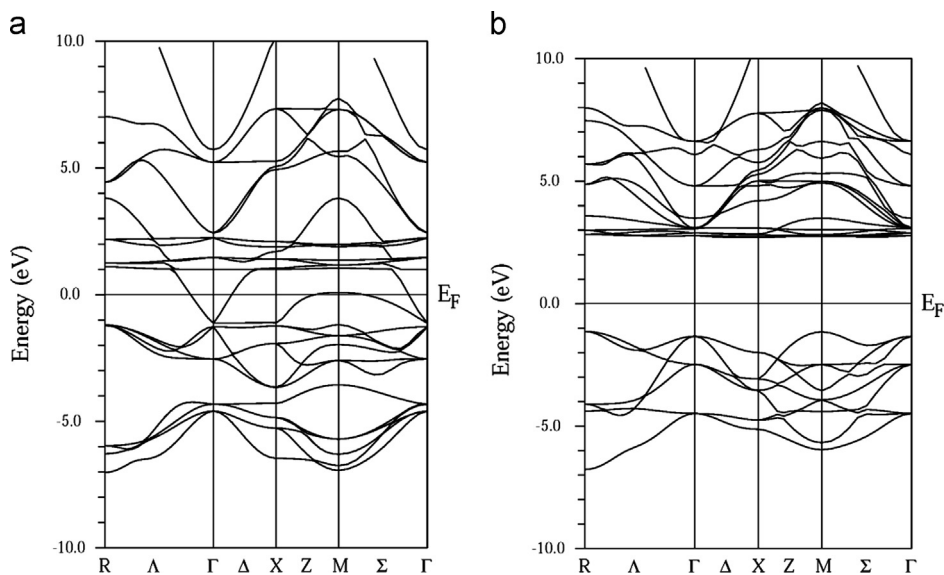


Fig. 3. Spin-polarized band structures for PrMnO₃ using GGA+U. (a) Majority spin and (b) minority spin.

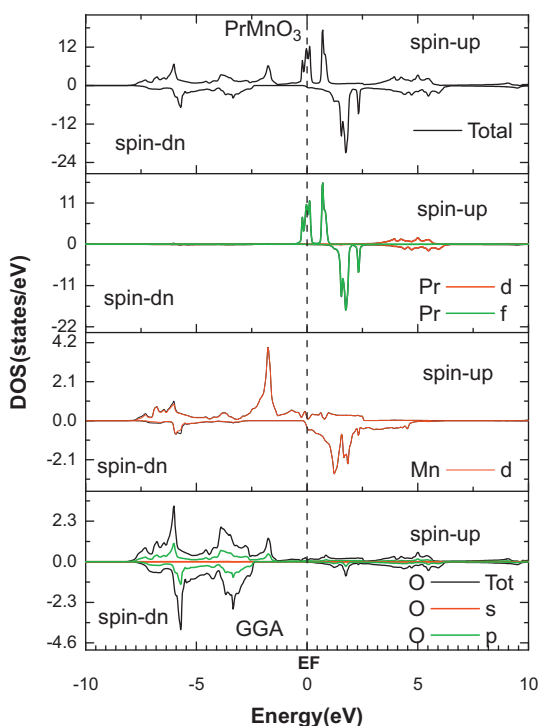


Fig. 4. Total and partial density of states of PrMnO₃ with GGA. Total and partial Density of States of PrMnO₃ with GGA.

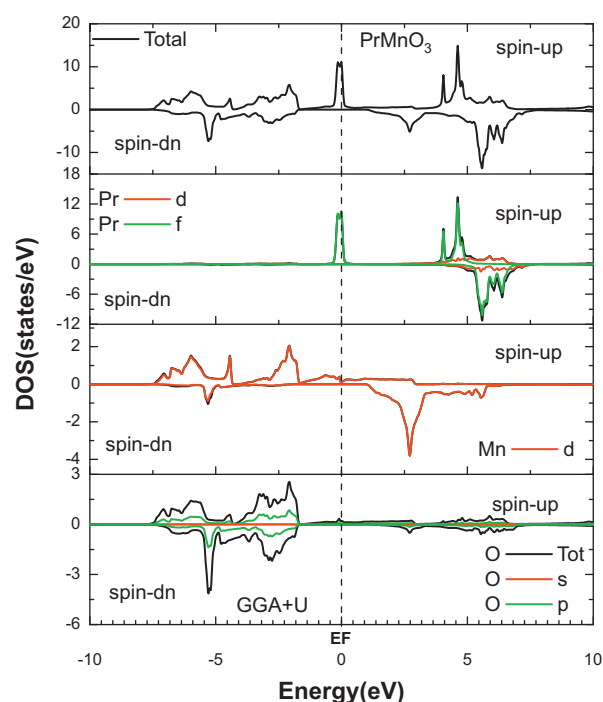


Fig. 5. Total and partial density of states of PrMnO₃ with GGA+U. Fermi level is set to zero.

GGA and GGA+U are given in Figs. 2 and 3 for majority and minority spins. The ferromagnetic band structure of the cubic PrMnO₃ shows a metallic behavior for the majority spin electrons while the minority spin band shows an insulating gap of 2.8 eV using the GGA. However, the GGA+U indicated a half-metallic behavior for the majority spin, and a large band gap for the minority spin which is equal to 3 eV for the ferromagnetic configuration. Generally, the GGA+U gives a wider band gap than GGA. The (VB) maximum is located at the M point and the conduction band bottom is at the Γ point. Consequently the compound has an indirect gap.

In order to visualize the electronic origin of band structures, total and partial densities of states for cubic praseodymium oxides

perovskites PrMnO₃, using GGA and GGA+U are plotted in Figs. 4 and 5 respectively. From the DOSs, we can see that the PrMnO₃ exhibits a semi-metallic behavior for the GGA approximation. We can see that there is a visible overlap between Pr (f) and Mn (d) states. In particular, the Majority Mn (d) orbitals are more hybridized with Pr (f) orbitals than the minority states.

For the GGA+U calculation, the electronic structures PrMnO₃ are converted from semi-metallic to half-metallic. In the total density of states for GGA+U (Fig. 5), the half-metallic (HM) nature of PrMnO₃ is observed. The spin-down channel has an isolated behavior, through the Fermi level, while the spin-up evidences a conductor feature. On the other hand, the conduction band in the spin-up channel is mainly composed of Pr (f) character which

hybridizes well with the Mn (d) than O (p) states. This hybridization is responsible for the half-metallic behavior observed in PrMnO₃.

For an insight into the magnetism in PrMnO₃ our calculations give positive values of the total energy difference $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$; thus, our compound is stable in the FM phase. Magnetism in praseodymium oxides perovskites, arises due to indirect exchange interaction between rare-earths–transition metal via nonmagnetic anion O. There are two possible exchanges, one is double-exchange and the other one is super exchange [38]. Generally, double exchange is ferromagnetic and super exchange is anti-ferromagnetic. So, we conclude that the double exchange mechanism is responsible for the ferromagnetism observed in cubic PrMnO₃ perovskite. The calculated magnetic moments per unit cell for interstitial, local and total magnetic moments are presented in Table 2. The total magnetic moment which includes the contribution from the interstitial region arises from the Pr and Mn ions with a small contribution of O sites in both approximations. For GGA+U calculations, the total magnetic moment of the compound is 6 μ_B . The integer value of the total magnetic moment

Table 2
Calculated magnetic moments (in Bohr Magneton μ_B) for several sites of the cubic perovskites PrMnO₃ using GGA and GGA+U approximations.

	GGA	GGA+U
μ_{Pr}	2.18	2.29
μ_{Mn}	3.23	3.35
μ_O	0.04	-0.006
μ_{Cell}	5.94	6.00
$\mu_{interstitial}$	0.41	0.37

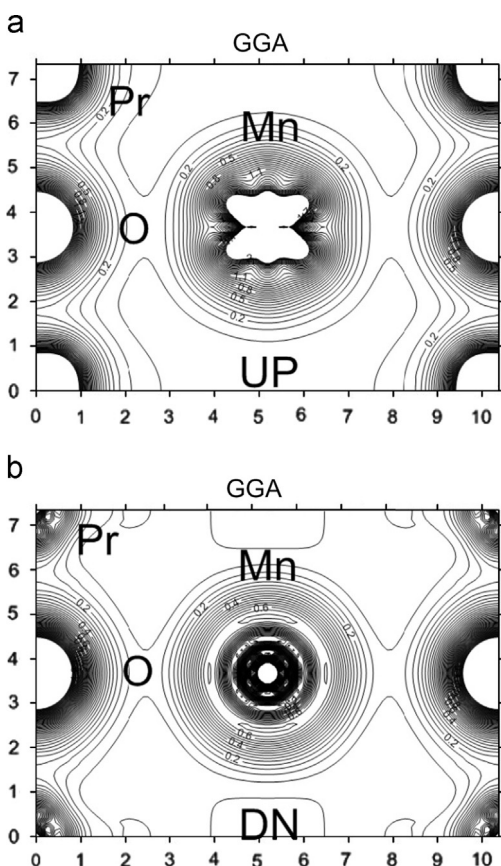


Fig. 6. Electron charge density for the ferromagnetic PrMnO₃ using GGA. (a) Majority spin and (b) minority spin.

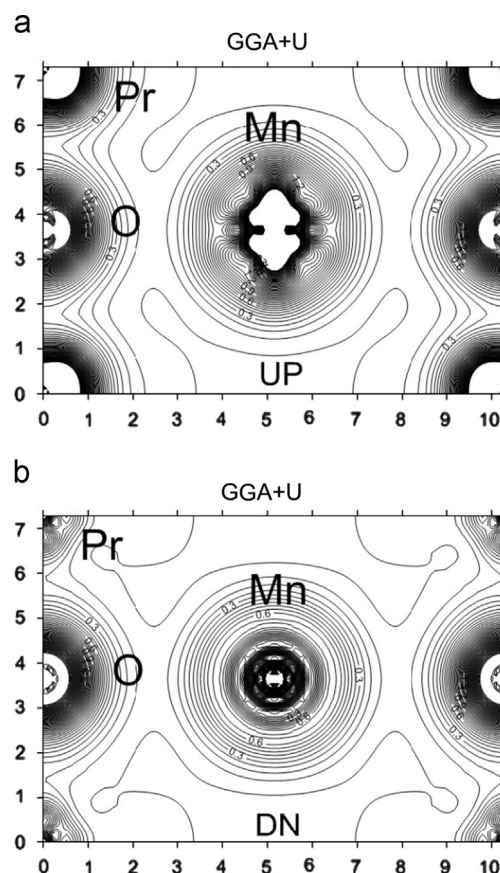


Fig. 7. Electron charge density for the ferromagnetic PrMnO₃ using GGA+U. (a) Majority spin and (b) minority spin.

is one of the significance of the half metallic nature of a material. Consequently PrMnO₃ is half metallic ferromagnetic material. From Table 2 we can deduce that, the Coulomb interaction may increase the localization of the related f and d orbitals and increase the local magnetic moments in the Pr and Mn sites, but decrease μ_O .

To visualize the nature of the bond character and to explain the charge transfer and the bonding properties of our perovskite oxide PrMnO₃, we examined charge density. For more detailed results, we used both GGA and GGA+U methods in FM phase. Figs. 6 and 7 show the charge spin densities for spin up and spin-down for PrMnO₃ using GGA and GGA+U, respectively. There are partial ionic and partial covalent bonds connecting Mn–O and Pr–O atoms. The Mn–O bonding is covalent with a weak degree of ionicity, whereas this covalence is due essentially to the hybridization effect of the Mn(d) states and the O(p) states. Whereas Pr–O presented an ionic character with a weak covalence due to the weak interaction between the Pr (f) and the O (p) orbitals. In spin-up, Mn charge affects the bonding more than in the spin-down states. This nature of bonding is very clear in the GGA+U figures than in the GGA because the GGA+U treats the d and f states with efficiency and more exactly than other approximations.

4. Conclusion

In summary, we have performed first principles calculations based on the FPLAPW method within the GGA and GGA+U to evaluate the structural, electronic and magnetic properties of cubic perovskite PrMnO₃ in FM phase. The calculated total energy difference $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ is positive, so, our compound is stable



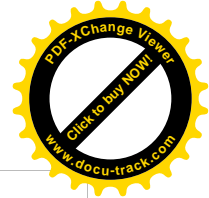
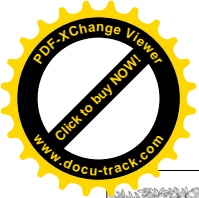
FM phase via the double exchange mechanism. The calculated density of states shows the half-metallic behavior of PrMnO_3 for the GGA+ U scheme. In contrast to the GGA method is not enough to reproduce the half metallic behavior on this compound which shows semi-metallic behavior. The total magnetic moments of this compound are calculated; the GGA+ U method increases the magnetic moment of Pr and Mn atoms and decreases those of O and interstitial sites. Electro-negativities of Pr, O and Mn atoms differ significantly (1.55, 3.44 and 1.13 respectively). Therefore; the ionic behavior in the bonding is important. The GGA+ U method gives more accurate results than others and shows the bonding between atoms with effectiveness. The half-metallicity of cubic perovskite PrMnO_3 and its stability in the ferromagnetic phase, make it a promising candidate for application in spintronics.

Acknowledgment

The authors thank Pr. Bouhafs and Pr. Abbar for their helpful discussions.

References

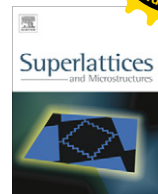
- [1] A.S. Verma, A. Kumar, J. Alloys. Compd. 541 (2012) 210.
- [2] K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, Y. Kozono, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 1990.
- [3] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamis, G. Kido, Y. Tokura, Phys. Rev. B 51 (1995) 14103.
- [4] J. Wolfman, C.H. Simon, M. Hervieu, A. Maignan, B. Raveau, J. Solid State Chem. 123 (1996) 413.
- [5] J. Cheng, Z.Q. Yang, Phys. Status Solidi B 243 (2006) 1151.
- [6] B. Gray, H.N. Lee, J. Liu, J. Chakhalian, W. Freeland, Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 1.
- [7] C.Q. Tang, Y. Zang, J. Dai, Solid State. Commun. 133 (2005) 219.
- [8] H. Wu, Phys. Rev. B 64 (2001) 125126.
- [9] D.D. Sarma, P. Mahadevan, T.S. Dasgupta, S. Ray, A. Kumar, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 2549.
- [10] H.T. Jeng, G.Y. Guo, Phys. Rev. B 67 (2003) 1.
- [11] W.E. Pickett, Phys. Rev. B 57 (1998) 10613.
- [12] S.W. Cheong, M. Mostovoy, Nat. Mater. 6 (2007) 13.
- [13] N.A. Spaldin, M. Fiebig, Science 309 (2005) 391.
- [14] L. Jouvrey, O. Peña, B. Moure, C. Moure, J. Magn. Magn. Mater. 324 (2012) 717.
- [15] A. Moure, A. Castro, J. Galy, O. Peña, I. Martinez, J. Tartaj, C. Moure, Ceram. Int. 38 (2012) 1507.
- [16] M. Pekala, F.W. Fabris, J.F. Fagnard, Ph. Vanderbemden, J. Mucha, M.M. Gospodinov, V. Lovchinov, M. Ausloos, J. Magn. Magn. Mater. 335 (2013) 46.
- [17] R. Sopracase, G. Gruener, E. Olive, J.C. Soret, Physica B 405 (2010) 45.
- [18] Y.P. Yadava, E. Montarroyos, J.M. Ferreira, J. Albino Aguiar, Phys. C: Superconductivity 354 (2001) 444.
- [19] T. Maekawa, K. Kurosaki, J. Alloys Compd. 407 (2006) 44.
- [20] T. Komabayashi, K. Hirose, N. Sata, Y. Ohishi, L.S. Ubrovinsky, Earth Planet. Sci. Lett. 260 (2007) 564.
- [21] T. Kurashina, K. Hirose, S. Ono, N. Sata, Y. Ohishi, Phys. Earth Planet. Inter 145 (2004) 67.
- [22] P. Poopanya, A. Yangthaisong, Phys. B: Condens. Matter 419 (2013) 32.
- [23] J.M. Porras-Vazquez, P.R. Slater, J. Power Sources 209 (2012) 180.
- [24] D.A. Landínez Téllez, D. Llamasa, P.C.E. Deluque Toro, A.V.G. Rebaza, J. Roa-Rojas, J. Mol. Struct. 1034 (2013) 233.
- [25] A. Zahid, A. Iftikhar, I. Khan, B. Amin., Intermetallics 31 (2012) 287.
- [26] W. Kohn, L.S. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [27] K. Schwarz, P. Blaha, Comput. Mater. Sci. 28 (2003) 259.
- [28] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K-An augmented plane wave and local orbital program for calculating crystal properties, Techn. Universitat Wien, Austria, 2001.
- [29] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [30] C.J. Howard, B.J. Kennedy, B.C. Chakoumakos., J. Phys.-Condens. Matter 12 (2000) 349.
- [31] F.D. Murnaghan, Proc. Natl., Acad. Sci. USA 30 (1994) 5390.
- [32] J.P. Perdew, et al., Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136406.
- [33] V.I. Anisimov, O. Gunnarsson, Phys. Rev. B 43 (1991) 943.
- [34] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen., Phys. Rev. B 44 (1991) 943.
- [35] V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyzyk, G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B 48 (1993) 16929.
- [36] M. Chakraborty, P. Pal, B.R. Sekhar, Solid State Commun. 145 (2008) 197.
- [37] R.W.G. Wyckoff, Crystal structures, volume 2: Inorganic Compounds R_nX_n , R_nMX_2 , R_nMX_3 , 2nd edition, John Wiley & Sons, 1964.
- [38] S. Blundell, Magnetism in Condensed Matter, Oxford University Press, New York, 2001.



ELSEVIER

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Superlattices and Microstructures

journal homepage: www.elsevier.com/locate/superlattices

Study of transmission properties in GaAs/Al_xGa_{1-x}As superlattices generated by a specific sequences



CrossMark

S. Terkhi, Z. Aziz*, B. Bouadjemi, S. Bentata

Laboratoire de Valorisation des Matériaux, Faculté des Science et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis, BP 227, Mostaganem 27000, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 August 2012

Received in revised form 29 November 2012

Accepted 20 December 2012

Available online 7 January 2013

Keywords:

Height Barrier Superlattices (MHBSLs)

Dimer Height Barrier Superlattices (DHBSLs)

and Trimer Height Barrier Superlattices (THBSLs)

Transmission coefficient

Minigaps

Tunneling

ABSTRACT

In this work, we have numerically examined the transmission properties across Monomer Height Barrier Superlattices (MHBSLs), Dimer Height Barrier Superlattices (DHBSLs) and Trimer Height Barrier Superlattices (THBSLs) using the exact Airy function formalism and the transfer-matrix method. We have observed the formation of minigaps. We have demonstrated that the number of these minigaps is identical to the number the height barriers potential V_2 “ n ” introduce in the ordered structure according to the sequence: $S_i = S_{i-1} + (n + 1)$ where: $S_1 = 2$; $i = 1, 2, 3, 4, \dots$ and $n = \text{monomer, dimer, trimer, quaterner} \dots$ Their widths present a linear variation with the applied bias and increases linearly with increasing of the difference between the heights of the potential barriers V_1 and V_2 .

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The recent advances of molecular beam epitaxy (MBE) allow for an excellent control of structure parameters of semiconductors, to fabricate tailored superlattices (SLs), suggesting a new type of quantum electronic device. This is in the aim of finding experimentally measurable magnitudes and physically realizable situations that confirm a clear validation of the theoretical model results, about the localization or delocalization electronic states in a 1-D system [1–3]. The ordered systems are specified by their periodicity which permitted application of Bloch theorem [4]. The case of disordered SL's

* Corresponding author.

E-mail address: aziz_zdz@yahoo.fr (Z. Aziz).

is more challenging because in this system translation symmetry is broken and the Bloch theorem is not applicable.

Since the original paper of Anderson [5] that proved rigorously that all states are exponentially localized in one-dimensional full randomness parameters, the problem of localization of a particle in any amount of disorder, is still of continuous interest for physicists.

In this context, several developments on the subject have pointed out the possible suppression of localization in one-dimensional disordered systems induced by nonlinearity, correlation in disorder and long-range interactions [6–22]. In the last decade experimental data based on photoluminescence, vertical transport and spectroscopic ellipsometry experiments, have supported the existence of delocalized states in random dimer superlattices [23–26]. Djelti et al. show that the intentional correlation in the structural disorder SLs causes the existence of a cross-over between separating the two phases in the transmission spectra: strongly localized states in the band tails from weakly or extended localized near to the resonant energy [27].

The paper is organized as follows: in Section 2, we present the model and the mathematical formalism used to calculate the transmission spectra of specific structures of SLs by introducing the defect in height barriers in ordered SL's (see Fig. 1). Results about the transmission coefficient and the width of the minigap structure are discussed in Section 3. Finally, we conclude the paper with a brief summary of the main results.

2. Model

The physical picture may be handled through the investigation of states close to the bottom of the conduction miniband with $k_{\perp} = 0$. As usual, the nonparabolicity effects can be neglected without loss of generality. Under these circumstances, the one electron one-band effective-mass Hamiltonian provides a satisfactory description:

$$\frac{1}{m^*} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) + \frac{2}{\hbar^2} [E - V_{SL}(z)] \psi(z) = 0 \quad (1)$$

where z is the growing axis, E the incoming electron energy, $\psi(z)$ the wave function in the growing direction and m^* the effective mass of each monolayer.

The potential energy profile of the applied bias V_a is represented in Fig. 2.

The SL potential V_{SL} derives directly from the different energies of the conduction band-edge of the two semiconductor materials (GaAs and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) at the interfaces.

The solutions of Eq. (1) in each potential region are given by the following equations:

$$\text{Region (1): } V(z) = 0 \quad \text{and} \quad m^*(z) = m_a \quad (2)$$

$$\psi_1(z) = 1 e^{ikz} + R e^{-ikz} \quad (3)$$

where $k = \sqrt{\frac{2m_a E}{\hbar^2}}$

$$\text{Region (2): } V(z) = V_0 - \frac{eV_a}{L} z \quad \text{and} \quad m^*(z) = m_b \quad (4)$$

If we define the following transformation rule in the barrier:

$$\rho(z) = \left(\frac{2em_b V_a}{\hbar^2} \right)^{1/3} \left(\frac{V_0 - E}{eV_a/L} - z \right) = Z(\eta - z) \quad (5)$$

The Eq. (1) becomes Airy equation:

$$\frac{d^2}{d\rho^2} \psi_2(\rho) - \rho \psi_2(\rho) = 0 \quad (6)$$

The solutions to Airy's equation in (7) are the well-known linearly independent Airy functions $\text{Ai}(\rho)$ and $\text{Bi}(\rho)$

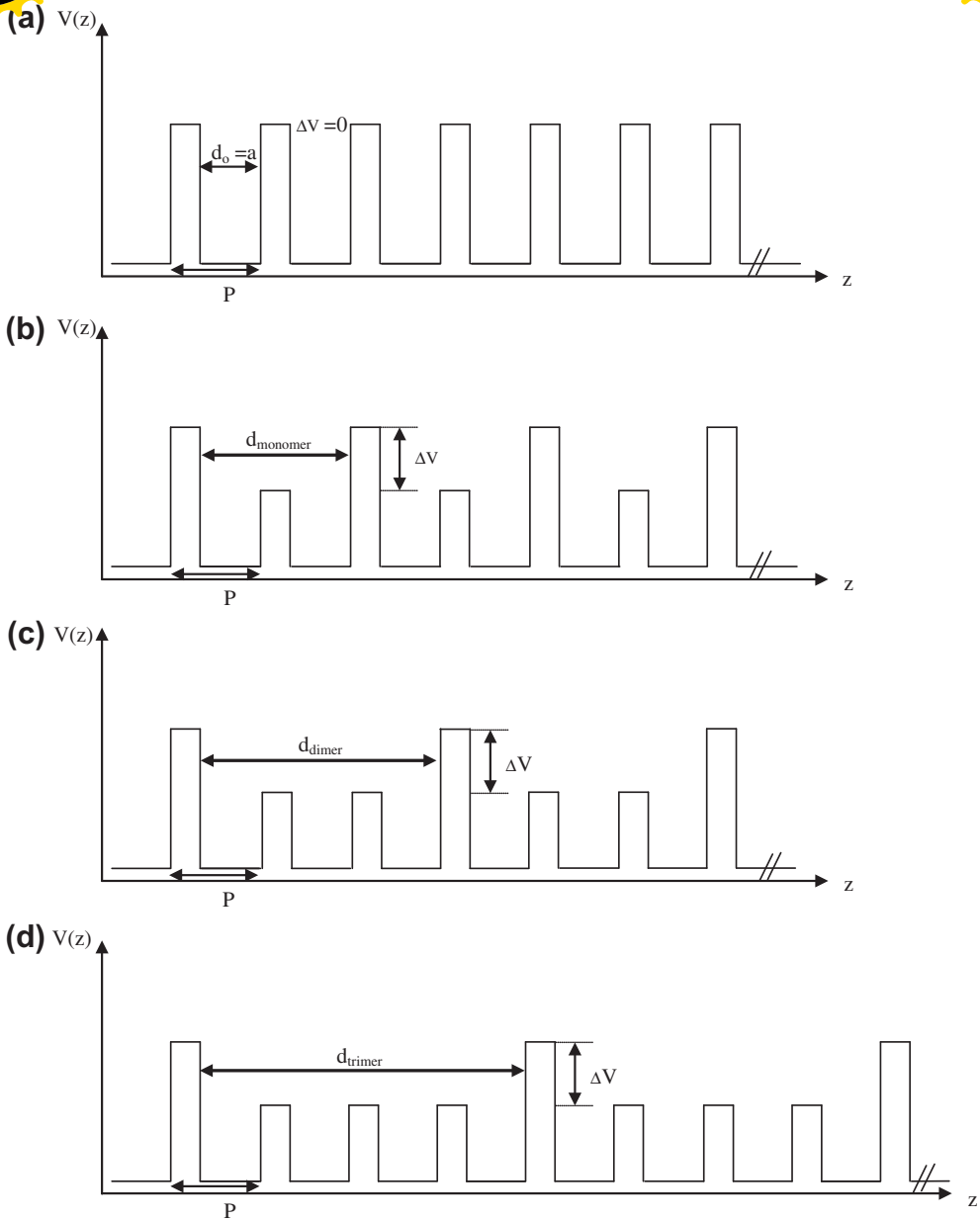


Fig. 1. Schematic diagram of the conduction band profiles for (a) ordered SL, (b) MHBSL, (c) DHBSL and (d) THBSL.

$$\psi_2(\rho) = C_2^+ Ai(\rho) + C_2^- Bi(\rho) \quad (7)$$

$$\text{Region (3): } V(z) = -\frac{eV_a}{L}(z+b) \quad \text{and} \quad m^*(z) = m_a \quad (8)$$

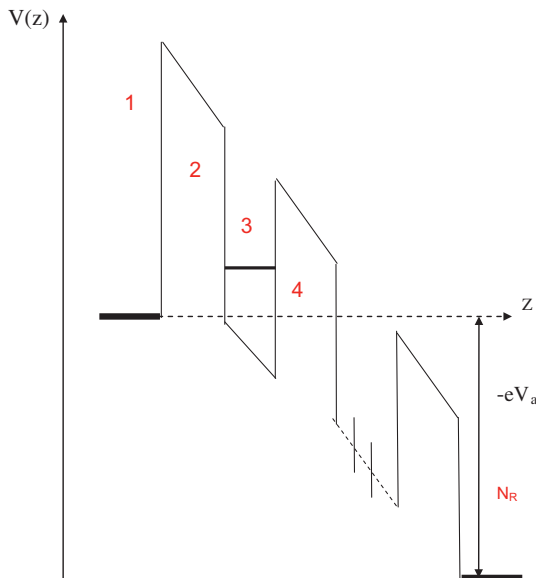


Fig. 2. Potential energy profile for applied bias multibarrier system.

If we define the following transformation rule in the well:

$$\rho'(z) = \left(\frac{2em_a V_a}{L\hbar^2} \right)^{1/3} \left(-\frac{beV_a}{L} + E - z \right) = Z'(\eta' - z) \quad (9)$$

The Eq. (1) becomes,

$$\frac{d^2}{d\rho'^2} \psi_3(\rho') - \rho' \psi_3(z) = 0 \quad (10)$$

The solutions to Airy's equation in (10) are the well-known linearly independent Airy functions $\text{Ai}(\rho')$ and $\text{Bi}(\rho')$

$$\psi_3(\rho') = C_3^+ \text{Ai}(\rho') + C_3^- \text{Bi}(\rho') \quad (11)$$

For reasons of periodicity, the solutions in the regions which follow are the same ones as those in the regions (2) and (3), except that the amplitude changes.

$$\text{Region } (N_r): \quad V(z) = -eV_a \quad \text{and} \quad m^*(z) = m_a \quad (12)$$

$$\psi_{N_r}(z) = 0 e^{-ik'z} + \tau e^{ik'z} \quad (13)$$

where $k' = \sqrt{\frac{2m_a(E+eV_a)}{\hbar^2}}$ and τ represent the transmission amplitude.

The first amplitude in the Eq. (13) is null, because the electron is supposed coming from the left.

Using the Bastard conditions of continuity [28], one has the relation between the reflected and transmitted amplitude, R and τ , respectively:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ R \end{pmatrix} = -\frac{m_a}{2ik} \begin{pmatrix} -\frac{ik}{m_a} & -1 \\ -\frac{ik}{m_a} & 1 \end{pmatrix} S(0, L) \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \frac{ik'}{m_a} & -\frac{ik'}{m_a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tau \\ 0 \end{pmatrix} \quad (14)$$

$$\text{where } S(0, L) = S_b(\rho) S_b^{-1}(\rho) \cdot S_w(\rho') S_w^{-1}(\rho'), \dots, S_b^{-1}(\rho) \quad (15)$$

$$S_b(\rho) = \begin{bmatrix} Ai(\rho) & Bi(\rho) \\ \frac{Ai'(\rho)}{m_b} & \frac{Bi'(\rho)}{m_b} \end{bmatrix} \quad \text{and} \quad S_w(\rho') = \begin{bmatrix} Ai(\rho') & Bi(\rho') \\ \frac{Ai'(\rho')}{m_a} & \frac{Bi'(\rho')}{m_a} \end{bmatrix} \quad (16)$$

$S_b(\rho)$ and $S_w(\rho')$ represent the diffusion matrix of the barrier and the well regions respectively. The final relation is thus given by:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ R \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} \tau \\ 0 \end{pmatrix} \quad (17)$$

M is the transfer matrix; it comprises all physical information of the system. The transmission coefficient is obtained from the report of the reflected and transmitted flow:

$$T = \frac{k'}{k} \tau^* \tau \quad \text{where} \quad \tau = \frac{1}{M_{11}} \quad (18)$$

$$M_{11} = \frac{1}{2} \left[\left(A + \frac{k'}{k} D \right) + i \left(\frac{k' B}{m_a} - \frac{C m_a}{k} \right) \right] \quad (19)$$

with A, B, C and D are the elements of the diffusion matrix $S(0, L)$.

The transmission coefficient is then given by:

$$T = \frac{\left(4 \frac{k'}{k} \right)}{\left(A + \frac{k'}{k} D \right)^2 + \left(\frac{k' B}{m_a} - \frac{C m_a}{k} \right)^2} \quad (20)$$

This expression measures the electron interaction with the structure through the elements A, B, C and D of the diffusion matrix $S(0, L)$.

3. Results and discussion

We consider quantum well-based SL constituted by two semiconductor materials. Let us assume a and b to be the width of QW's (GaAs layers) and barriers ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ layers) respectively. The width of QW's and thickness of barriers separating neighboring QW's are assumed to be same in the whole SL.

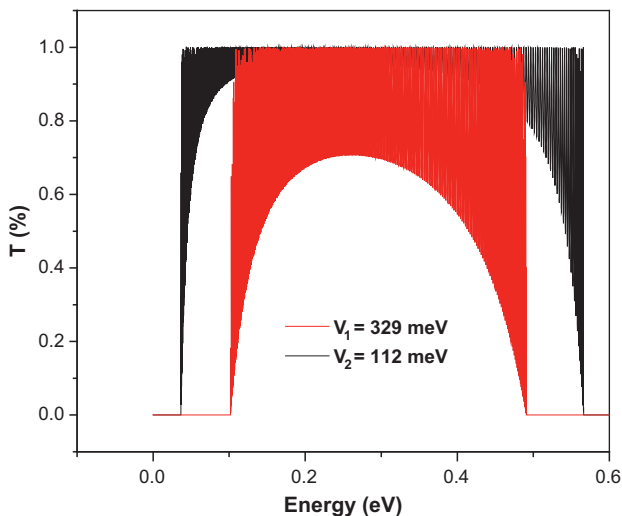


Fig. 3. Transmission coefficient of incident electron energy E for the two ordered superlattices with $N = 300$ barriers, $a = 20 \text{ \AA}$, $b = 10 \text{ \AA}$, $V_1 = 329.29 \text{ meV}$ and $V_2 = 112.23 \text{ meV}$.

which in turns preserves the periodicity of the lattice along the growing axis, the unit supercell having the period $P = a + b$. The system consists of N barriers takes only two values V_1 and V_2 . These two values of potential are proportional to the two x values of aluminum fraction in the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

For a proper understanding, we have treated the overquoted GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ as the semiconductor SL. Moreover all the desired experimental parameters involved in our calculations are available in the literature and, besides, it serves as test for our computed magnitudes. In particular, the SL potential V_{SL} may be expressed in terms of the aluminum concentration x in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, using the rule 60% for the conduction-band offset [29]:

$$V_{\text{SL}} = 0.6 (1.247 x) \quad \text{for } 0 \leq x \leq 0.45 \quad (21)$$

This interval of x delimits the region where $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ presents a direct gap in the direction Γ as well as the effective mass in this region:

$$m(x) = (0.067 + 0.083x) \cdot m_0 \quad (22)$$

Physical parameter values, such as $a = 20 \text{ \AA}$, $b = 10 \text{ \AA}$, $V_1 = 329 \text{ meV}$ and $V_2 = 112 \text{ meV}$ are chosen to obtain allowed minibands lying below the barriers. The corresponding effective masses are taken to be $m_w = 0.067m_0$, $m_1 = 0.1035m_0$ and $m_2 = 0.079m_0$ for respectively the quantum well and the barriers height V_1 and V_2 , where m_0 is the free electron mass.

For convenience, the bottom of GaAs wells has been chosen as the energy reference.

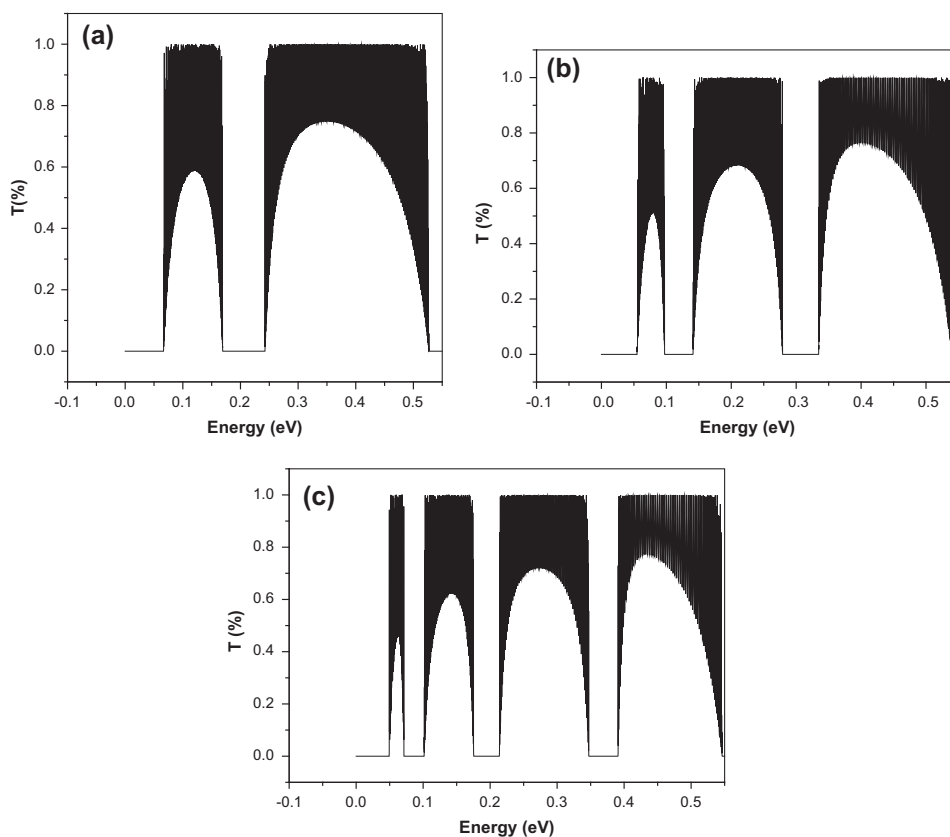


Fig. 4. Transmission coefficient of incident electron energy E of the structure with $N = 300$ barriers, $a = 20 \text{ \AA}$, $b = 10 \text{ \AA}$, $V_1 = 329.29 \text{ meV}$ and $V_2 = 112.23 \text{ meV}$ for (a) MHBSL; (b) DHBSL and (c) THBSL.

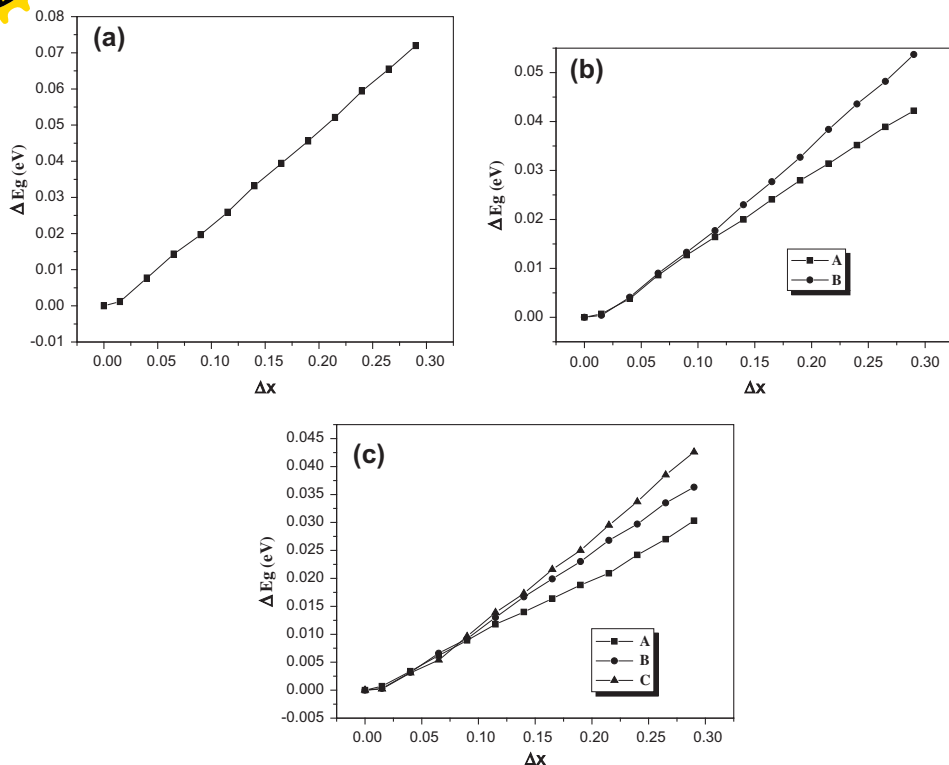


Fig. 5. Width of the minigap structure ΔE_g versus the difference aluminum fraction Δx . (a) MHBSL; (b) DHBSL and (c) THBSL.

Table 1

The slopes a and the constants b obtained by linear fit of lines of the Fig. 5a–c.

Structures	Parameters	
	a (eV)	b (eV)
MHBSL	0.25761	−0.00295
DHBSL		
A	0.15258	−0.00144
B	0.19588	−0.00389
THBSL		
A	0.10454	−7.2750
B	0.13307	−0.00211
C	0.15665	−0.00386

In Fig. 3, the position of the lower and upper band edges of the minibands corresponding to the two ordered superlattices with the barrier height V_1 and V_2 . One can observe the existence of one miniband under the well, ranging from 101.41 meV up to 492.28 meV for V_1 and from 36.31 meV up to 567.29 meV for V_2 . We can explain the process of miniband structure formation inside the well by the existence of $(N - 1)$ states allowed in $(N - 1)$ well ranging between the barriers. This result is in perfect accord with that obtained by Bentata [30], Gomez et al. [31] and Aziz et al. [32].

The dependence of transmission coefficient for (a) MHBSL; (b) DHBSL and (c) THBSL structures without applied bias are plotted against the incident energy (Fig. 4a–c). In the first structures

(Fig. 4a), we show the appearance of two minibands structures with widths 104.19 meV and 287.30 meV separated by a minigap of 72 meV. In the second one, we observe three minibands with widths 43.1 meV, 139.1 meV and 206.3 meV separated by two minigaps: 42.2 meV and 53 meV respectively. In the last (Fig. 4c), we see the existence of four minibands: 23 meV, 76.5 meV, 134.9 meV and 156.4 meV separated by three minigaps. Their widths are 30.3 meV, 36.3 meV and 42.59 meV respectively.

The phenomena observed in Fig. 4 are the results of destructive interference of electronic wave functions due to the difference of phase caused by the distances d_j (see Fig. 1) where $j = \text{monomer, dimer, trimer}$. W itch represents the distance caused by the defect of potential barrier height V_2 . The number of minigap depends to the type of defect introduced in the ordered structures. For MHBSL, we notice the appearance of single minigap, in DHBSL two minigaps and in the THBSL the three minigaps. So, we can generalize these observations for “ n ” type of defects introduced in the ordered potential SL’s according the series S_i which $S_i = S_{i-1} + (n + 1)$ with $S_1 = 2$ and $i = 1, 2, 3, \dots$, the minigaps number will be equal to “ n ” in this conditions.

The Fig. 5a–c presents the variation of minigap versus the difference of concentration of aluminum between the two potential V_1 and V_2 . “ $\Delta x = x_1 - x_2$ ” for the three structures: (a) MHBSL, (b) DHBSL and (c) THBSL. As shown in these figures, the width of minigap ΔE_g increases linearly with increasing of Δx . By linear fit of lines the curves the parameters a and b of the equation $\Delta E_g = a \Delta x + b$ are calculated and are regrouped in Table 1. Thus figures permit to extract the wave length λ for a given concentration x_2 .

The transmission coefficients is numerically calculated for different applied tensions (V_a) of a MHBSL, DHBSL and THBSL structures of $N = 300$ barriers and were plotted versus the incident energy (Fig. 6a–c). We observe a displacement of the minibands to the lowest energies and decreasing of their

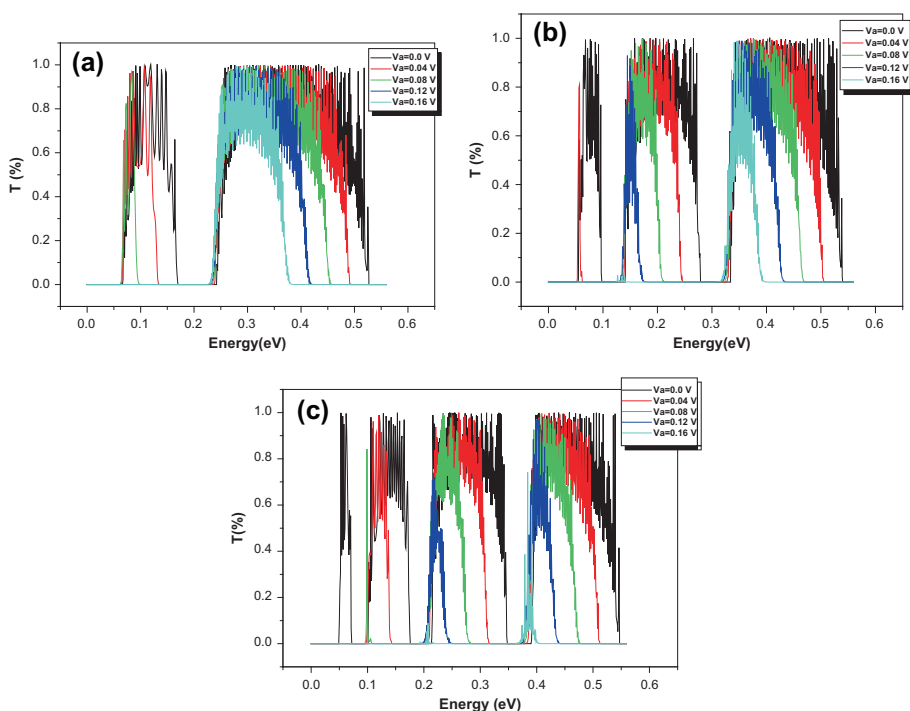


Fig. 6. Transmission coefficient of incident electron energy g of the structure with $N = 300$ barriers, $a = 20 \text{ \AA}$, $b = 10 \text{ \AA}$, $V_1 = 329.29 \text{ meV}$ and $V_2 = 112.23 \text{ meV}$ for (a) MHBSL, (b) DHBSL and (c) THBSL with $V_a = 0.00 \text{ V}; 0.04 \text{ V}; 0.08 \text{ V}; 0.12 \text{ V}$ and 0.16 V .

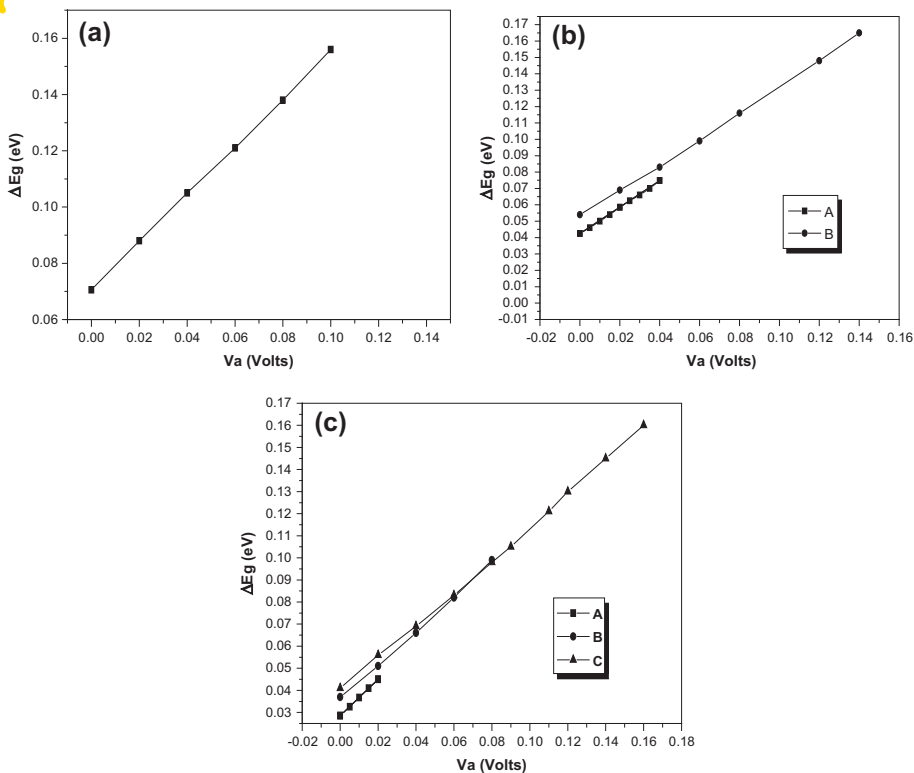


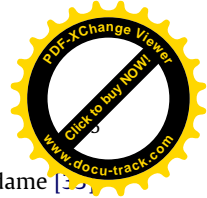
Fig. 7. Width of the minigap structure ΔE_g versus the applied bias for (a) MHBSL, (b) DHBSL and (c) THBSL.

widths up to it is disappeared when increasing the applied bias V_a . We see in the Fig. 6a that the first miniband disappeared when V_a attained 0.12 V. While in the Fig. 6b, the first miniband disappeared when V_a attained 0.06 V and the second one when V_a increased to 0.16 V. In regard to Fig. 6c, we note that the first miniband disappeared when V_a attained 0.04 V, the second one when V_a increasing to 0.1 V and the third miniband when we increasing V_a up to 0.18 V. These behaviors are due to the rupture of symmetry in the potential profile as the applied bias inclines the potential profile (see Fig. 2). In particular, on increasing the electric field the miniband structure shrinks, as can be seen in Fig. 6a–c, especially at low energies. We deduce from the above results that the localization properties of the

Table 2

The slopes a' and constants b' obtained by linear fit of lines of the Fig. 7a–c.

Structures	Parameters	
	a' (eV/V)	b' (eV)
MHBSL	0.84744	0.07072
DHBSL		
A	0.80700	0.04213
B	0.79547	0.05258
THBSL		
A	0.82861	0.02847
B	0.77500	0.03600
C	0.74345	0.04004



Electric field are more pronounced, this is in perfect accord with Castro and Dominguez-Adame [3]. Thus we are led to the conclusion that owing to Wannier–Stark effect, the level spacing increases with the electric field. This spacing is larger than the natural width of the electronic levels under flat-band conditions. However, when very higher biases are applied most of the minibands are transformed into singular extended states.

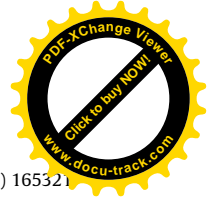
The dependence of the minigap width ΔE_g versus the applied bias V_a is plotted in Fig. 7a–c. We note that the width of the minigaps increases linearly with the applied bias for different structures with $N = 300$ barriers: $\Delta E_g = a' \cdot V_a + b'$. The slopes a' and the constants b' are obtained by a linear fit of the curves and are regrouped in Table 2. These linear variations are due to the confinement of the states in the miniband structure which becomes increasingly important (Wannier–Stark effect).

4. Conclusion

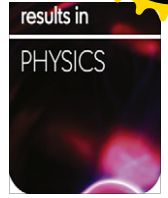
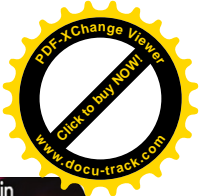
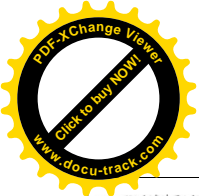
In summary, we have studied the electronic properties of MHBSL, DHBSL and THBSL structures. In the case of unbiased structures, we have observed the formation of minigap in these structures and we have demonstrated that the number of minigaps is equal to the number of the height barriers potential V_2 “ n ” introduce in the structure according to the sequence $S_i = S_{i-1} + (n + 1)$ where: $S_1 = 2$; $i = 1, 2, 3, \dots$, and $n = \text{monomer, dimer, trimer, quaterner} \dots$. The origin of this minigaps is the destructive interference of the electronic waves functions and there widths depends to the difference in the height of the potential of the two barriers V_1 and V_2 . On the other hand, in the case of biased structures, we have shown the disappearance of different minibands structures and a confinement of the states being transformed into singular extended states. By increasing the applied bias, the width of minigap increases, this is due to the confinement of the states in the miniband which becomes increasingly important (Wannier–Stark effect). This increase varies linearly according to the applied bias. This effect is a direct consequence of the linear variation of the potential $V_{SL}(z)$ of the system.

References

- [1] L. Esaki, R. Tsu, IBM J. Res. Dev. 14 (1970) 61.
- [2] L. Chang, L. Esaki, Phys. Today 45 (10) (1992) 36.
- [3] E. Mendez, G. Bastad, Phys. Today 46 (6) (1993) 34.
- [4] F. Bloch, Z. Phys. 52 (1928) 555.
- [5] P.W. Anderson, Phys. Rev B23 (1981) 4828.
- [6] J.C. Flores, J. Phys.: Condens. Matter 1 (1989) 8471.
- [7] D.H. Dunlap, H.L. Wu, P.W. Phillips, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 88; H.-L. Wu, P. Phillips, Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 1366; P.W. Phillips, H.-L. Wu, Science 252 (1991) 1805.
- [8] S. Gangopadhyay, A.K. Sen, J. Phys. Condens. Matter 4 (1992) 3725.
- [9] P.K. Datta, D. Giri, K. Kundu, Phys. Rev. B 47 (1993) 10727.
- [10] S.N. Evangelou, D.E. Katsanos, Phys. Lett. A 164 (1992) 456. See also; S.N. Evangelou, A.Z. Wang, S.J. Xiong, J. Phys.: Condens. Matter 6 (1994) 4937.
- [11] A. Sánchez, F. Dominguez-Adame, J. Phys A: Math. Gen. 27 (1994) 3725; A. Sánchez, E. Maciá, F. Dominguez-Adame, Phys. Rev. B 49 (1994) 147.
- [12] E. Diez, A. Sánchez, F. Dominguez-Adame, Phys. Rev. B 50 (1994) 14359; F. Dominguez-Adame, E. Diez, A. Sánchez, Phys. Rev. B 51 (1995) 8115.
- [13] M. Hilke, J. Phys. A: Math. Gen. 27 (1994) 4773; M. Hilke, J.C. Flores, Phys. Rev. B 55 (1997) 52.
- [14] P. Ojeda, R. Huerta-Quintanilla, M. Rodriguez-Achach, Phys. Rev. B 65 (2002) 233102.
- [15] F.A.B.F. de Moura, M.L. Lyra, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 3735; F.A.B.F. de Moura, M.L. Lyra, Physica A 266 (1999) 465.
- [16] F.M. Izrailev, A.A. Krokhin, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 4062; F.M. Izrailev, A.A. Krokhin, S.E. Ulloa, Phys. Rev. B 63 (2001) 41102.
- [17] G.P. Zhang, S.-J. Xiong, Eur. Phys. J. B 29 (2002) 491.
- [18] J.M. Cervero, A. Rodriguez, Eur. Phys. J. B 32 (2003) 537.
- [19] Wen-Sheng Liu, S.Y. Liu, X.L. Lei, Eur. Phys. J. B 33 (2003) 293.
- [20] S. Jitomirskaya, H. Schulz-Baldes, G. Stolz, Commun. Math. Phys. 233 (2003) 27–48.
- [21] T. Sedrakyan, Phys. Rev. B 69 (2004) 085109.
- [22] F.A.B.F. de Moura, M.D. Coutinho-Filho, E.P. Ra-poso, M.L. Lyra, Phys. Rev. B 68 (2003) 012202.
- [23] J.M. Ziman, Models of Disorder, Cambridge University Press, London, 1979.
- [24] V. Bellani, E. Diez, R. Hey, L. Toni, L. Torricone, G.B. Parravicini, F. Dominguez-Adame, R. Gomez-Alcala, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 2159.



- [25] A. Parisini, L. Tarricone, V. Bellani, G.B. Parravicini, E. Diez, F. Domínguez-Adame, R. Hey, Phys. Rev. B 63 (2001) 165321.
- [26] F. Domínguez-Adame, R. Hey, V. Bellani, G.B. Parravicini, E. Diez, J. Microelectron. 35 (2004) 59.
- [27] R. Djelti, S. Bentata, Z. Aziz, J. App. Sci. 7 (3) (2007) 417.
- [28] G. Bastard, Phys. Rev. B 24 (1981) 5693.
- [29] S. Adachi, J. App. Phys. 58 (1985) R1.
- [30] S. Bentata, Superlattices Microstruct. 37 (2005) 297.
- [31] I. Gomez, F. Domínguez-Adame, E. Diez, Physica B324 (2002) 235.
- [32] Z. Aziz, S. Bentata, R. Djelti, J. App. Sci. 7 (3) (2006) 3140.
- [33] M. Castro, F. Domínguez-Adame, Phys. Lett. A 225 (1997) 321.



Review Article

Electronic transmission in random trimer InAs/In_xGa_{1-x}As superlattices

S. Terkhi, S. Bentata*, R. Djelti, B. Bouadjemi

Laboratoire de valorisation des matériaux, Faculté des Sciences et de la Technologie, BP227, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem 27000, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 August 2012
Accepted 24 October 2012
Available online 27 October 2012

Keywords:

Superlattices
Correlated disorder
Random timer barrier
Electronic states
Electronic transmission

ABSTRACT

We study theoretically the effects of short-range correlated disorder and applied bias on the nature of the transport properties in InAs/In_xGa_{1-x}As superlattices. We consider layers having identical thickness where the (In) concentration x takes at random two different values with the additional constraint that barriers (wells) of one kind always appear in triple, thus forming random trimer barrier superlattices (RTBSL). We have numerically examined with the use of the exact Airy function formalism and the transfer-matrix method, the transmission properties across RTBSL. In the case of unbiased systems, we observed that the introduction of correlated disorder prevents the localization and causes delocalization states. This behavior is due to the trimer tunneling state originated for the basic cells of three singular barriers. In the case of biased systems, we see the decrease of the miniband width (reduction of transmission) until the complete disappearance for high values of V_a .

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

Contents

1. Introduction	198
2. Formalism	198
3. Results and discussions	201
4. Conclusion	202
References	202

1. Introduction

Arsenic based devices have a wide range of applications like lasers, infrared detectors, photodetectors, etc. The InAs/Ga_{1-x}In_xAs superlattices are generally used in many device applications due to their good performance for atmospheric measurements [1–3].

The electronic transport in superlattices (SLs) dates back to the early 1970s [4]. The ordered systems are specified by their periodicity which permitted the application of Bloch theorem [5]. The case of disordered SL's is more challenging because the translational symmetry in this system is broken and the Bloch theorem is not applicable. The theory of one-parameter scaling led to the general belief that all one-particle states in disordered systems were exponentially localized in one and two dimensions [6]. The consequence of this hypothesis is the absence of transport in an infinite disordered chain. However, in recent years, several works showed that a band of delocalized states appears in tight-binding [7,8] and continuous models of correlated disordered one-dimensional (1-D) systems [9]. In Refs. [10–17] a simple discrete model with correlations expressed by pairing (dimer) was studied.

* Corresponding author. Tel.: +213 559040821; fax: +213 45331369.
E-mail address: sam_bentata@yahoo.com (S. Bentata).

The main result in this particular case of disordered SL's was the existence of extended states, in contrast to the earlier belief that all the eigenstates are localized in 1D disordered system. Recent advances in nanotechnology made it possible to grow artificial semiconductor superlattices with high quality; this gives the possibility to experimentally verify former theoretical predictions.

The existence of extended states in random dimmer superlattices was clearly observed in the photoluminescence by Parisini et al. [18]. Most important, vertical transport and spectroscopic ellipsometry experiments [19,20] led us to conclude that Anderson localization is inhibited in correlated disordered superlattices.

In this work our systems consist of two different structures randomly distributed along the growth direction, with the additional constraint that barriers (wells) of one kind always appear in triple. This heterostructure will be referred to as random trimer barrier superlattice (RTBSL).

2. Formalism

Using the exact Airy functions formalism [21,22] and the transfer-matrix technique [23], we study in the stationary case the RT in GaAs/In_xGa_{1-x}As SL with non-periodic potential profiles. For

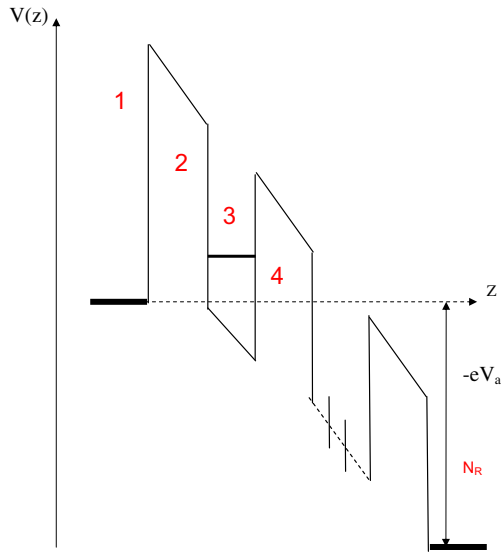


Fig. 1. Potential energy profile under an applied bias V_a for multibarrier system.

definiteness, we consider quantum well-based SL constituted by two semiconductor materials GaAs and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. The physical picture may be handled through the investigation of states close to the bottom of the conduction miniband with $k_{\perp} = 0$. As usual, the nonparabolicity effects can be neglected without the loss of generality [24,25].

The one-dimensional time-independent Schrödinger wave equation for an electron in a semiconductor heterostructure, with $V(z)$ potential, under the envelope function/effective mass approximations is given as:

$$\frac{1}{m^*(z)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) + \frac{2}{\hbar^2} [E - V(z)] \psi(z) = 0 \quad (1)$$

where z is the growing axis, E the incoming electron energy, $\psi(z)$ the wave function in the growing direction and m^* the effective mass of each monolayer.

The SL potential V_{SL} derives directly from the different energies of the conduction band-edge of the two semiconductor materials (GaAs and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) at the interfaces. The potential energy profile under an applied bias V_a is represented in Fig. 1.

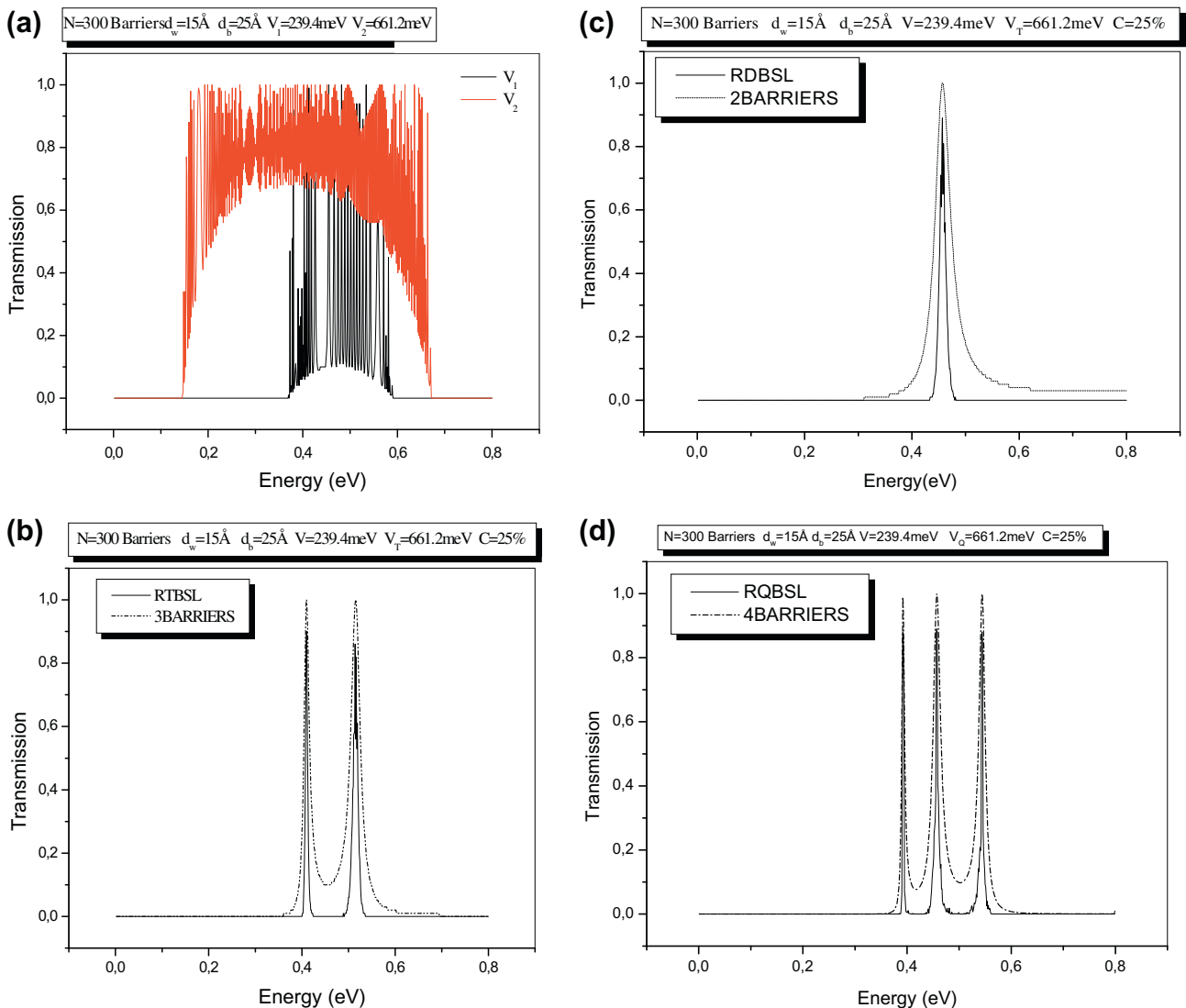


Fig. 2. Transmission coefficient versus incident electron energy E : (a) Ordered structures. (b) Dimer height barrier superlattices (solid line) and elementary cell (dashed line). (c) Trimer height barrier superlattices (solid line) and elementary cell (dashed line). (d) Quadramer height barrier superlattices (solid line) and elementary cell (dashed line).

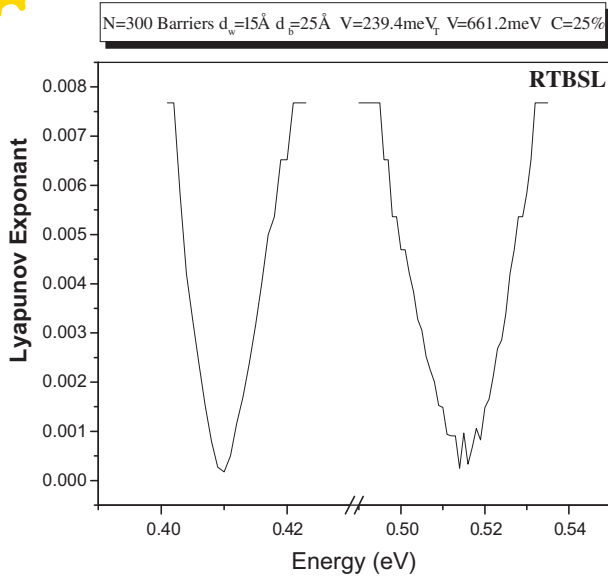


Fig. 3. Lyapunov exponent versus electron energy for RTBSL.

After some changes in variables and using the Airy functions, the solutions of Eq. (1) in each potential region are given by the following equations:

$$\text{Region (I)} : \psi_1(z) = 1e^{ikz} + Re^{-ikz} \quad (2)$$

$$\text{Region (II)} : \psi_2(\rho) = C_2^+ A_i(\rho) + C_2^- B_i(\rho) \quad (3)$$

$$\text{Region (III)} : \psi_3(\rho) = C_3^+ A_i(\rho') + C_3^- B_i(\rho') \quad (4)$$

The solutions in the regions which follow are the same ones as those in the region (II) and (III), except that the amplitude changes.

$$\text{Region (N}_R\text{)} : \psi_{N_R}(z) = 0e^{-ik'z} + \tau e^{ik'z} \quad (5)$$

where $k = \sqrt{\frac{2m_w E}{\hbar^2}}$, $k' = \sqrt{\frac{2m_w(E+eV_a)}{\hbar^2}}$ and τ represent the transmission amplitude.

The first amplitude in the Eq. (5) is equal to zero, because the electron is supposed to be coming from the left. Using the Bastard conditions of continuity [26], we have the relationship between the reflected amplitude R and the transmitted amplitude τ .

$$\begin{pmatrix} 1 \\ R \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} \tau \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6)$$

M is the transfer matrix; it includes all physical information of the system. The transmission coefficient is obtained from the report of the reflected and transmitted flow:

$$T = \frac{k'}{k} \tau^* \tau, \quad \text{where } \tau = \frac{1}{M_{11}} \quad (7)$$

$$M_{11} = \frac{1}{2} \left[\left(A + \frac{k'}{k} D \right) + i \left(\frac{k' B}{m_a} - \frac{C m_a}{k} \right) \right] \quad (8)$$

A, B, C and D are the elements of the diffusion matrix $S(O, L)$.

The transmission coefficient is then given by:

$$T = \frac{\left(\frac{4k'}{k} \right)}{\left(A + \frac{k'}{k} D \right)^2 + \left(\frac{k' B}{m_w} - \frac{C m_w}{k} \right)^2} \quad (9)$$

This expression measures the electron interaction with the structure through the elements A, B, C and D of the diffusion matrix. Detailed demonstration is given in the previous article of co-author [27,28].

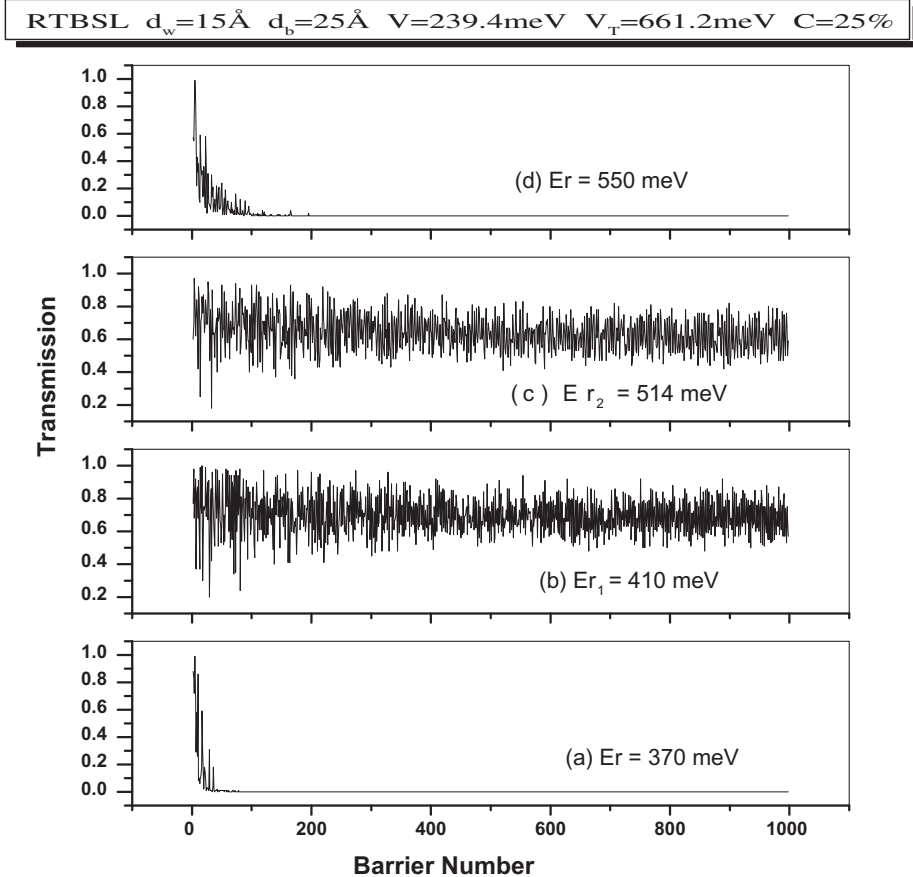


Fig. 4. The transmission coefficients according to the barrier number of the structure with $N = 1000$ barriers for the RTBSL structures with (a) $Er = 370$ meV, (b) $Er_1 = 410$ meV, (c) $Er_2 = 514$ meV and (d) $Er = 550$ meV.

3. Results and discussions

This section concerns the description of the electronic transport process in RTBSL with and without applied bias by means of numerical calculations of its transmission coefficient. For proper understanding, we have treated the overquoted $\text{InAs}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ as semiconductor SL because all the desired experimental parameters involved in our calculations are available in the literature [29].

For definiteness, we consider superlattice constituted by two semiconductor materials the well width d_w is different than the barrier thickness d_b in the whole sample which in turns preserves the periodicity of the lattice along the growing axis. $p = d_w + d_b$ is the period of the unit supercell. In this model of SL we consider that the height of the barriers takes at random only two values, namely V and V_T . The sequence of potential is short-range correlated since the V_T appears forming a triple randomly placed in the structure.

The physical parameter values are chosen to have permitted minibands under barriers. The parameters are $N = 300$ barriers, $V = 239.4$ and $V_T = 661.2$ meV, $d_w = 15$ and $d_b = 25$ Å, the corresponding effective masses in each potential region are $m_w = 0.026m_0$, $m = 0.041m_0$ and $m_T = 0.067m_0$ respectively for the quantum well, host barrier and trimer barrier layers. (m_0 is the free electron mass.) For convenience, the bottom of InAs wells has been chosen as the energy reference. The transmission coefficient is calculated for an average of 500 achievements.

We show in Fig. 2(a) the transmission coefficient for ordered superlattices with the two barrier heights V and V_T . One can observe the existence of one miniband under the well, ranging from 145 up to 672 meV for V and from 369 up to 591 meV for V_T . We can explain the process of miniband structure formation inside the well by the existence of $(N - 1)$ states allowed in $(N - 1)$ well ranging between the barriers.

We plot in Fig. 2(b)–(d) the transmission coefficient $T(E)$ versus electron energy for random (dimer, trimer and quadrimer) barriers SL with concentrations $C = 25\%$, this disorder rate is defined as the ratio of barriers height V_T on the number of total superlattice barriers. With these parameters, it can be seen that in the dimer case (Fig. 2(b)), we observe one resonance located at $Er = 457$ meV. This resonance energy is due to the dimer because it presents the same resonance energy as the basic cell (system with two barriers represented in a dashed line).

In the trimer case (Fig. 2(c)) two resonances appear at the edges of the miniband located at the resonant energy $Er_1 = 410$ and $Er_2 = 514$ meV. As the dimer case, the energies at which these resonances appear are due to the trimer because they present the same resonance energies as the basic cell (system with three barriers, dashed line).

In the quadrimer case (Fig. 2(d)), three resonances are observed located at $Er_1 = 392$, $Er_2 = 457$ and $Er_3 = 544$ meV. Thus, it's due to the quadrimer (see the dashed line in Fig. 2(d)). So we can deduce that in the case of the random N -mer disordered barriers superlattices, $(N - 1)$ resonances energies appear in the transmission spectrum.

In order to measure the degree of localization we calculated the Lyapunov exponent [30], which is in one-dimensional systems the inverse of the localization length.

$$\gamma = -\frac{1}{2N} \ln T \quad (10)$$

The Lyapunov exponent versus the energy for the RTBSL is plotted in Fig. 3. We observe the existence of different types of eigenstates, those having a very low Lyapunov exponent close to the resonant energy and those with high slope in the other region. The particular behavior of the Lyapunov exponent suggests the existence of extended states localized near to the resonant energy Er_1 and Er_2 originated for the basic cells of three singular barriers.

As illustrated the electronic states are present in the RTBSL, we plot in Fig. 4 the dependence of the transmission coefficient on the system size for various energies. It can be seen that the curves for Er_1 and Er_2 have zero slope, indicating an infinite localization length Fig. 4(b) and (c). Meanwhile, far away from the resonances, we observe that the states display a nonzero finite localization length Fig. 4(a)–(d). Thus, we suggest that the resonance energies observed correspond in fact to two kinds of extended states.

The influence of the applied bias in the RTBSL structure is studied by representing the coefficient of transmission according to the energy of the electron. We can see in Fig. 5 the displacement of the subminibands to the lowest energies when the applied bias V_a increases. The application of a strong external field ($V_a > 0.05$ V) minimizes the disorder correlation and adjacent wells become decoupled, miniband structure is destroyed and all states become localized. These behaviors are due to the rupture of symmetry in the potential profile as the applied bias inclines the potential

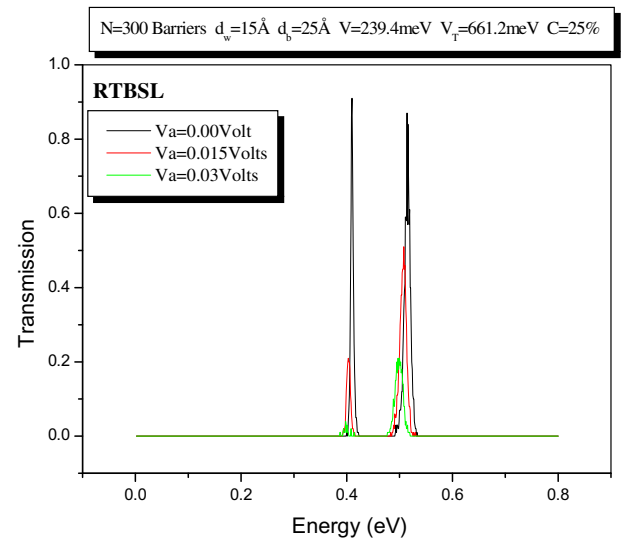


Fig. 5. Transmission coefficient versus electron energy of RTBSL under different value of bias voltage.

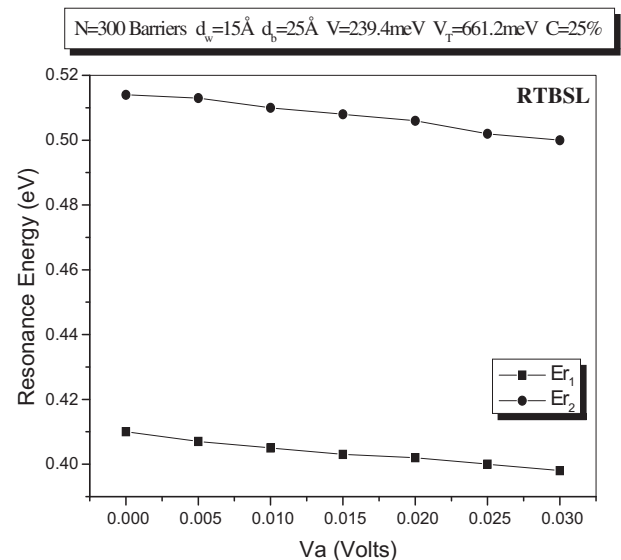


Fig. 6. Resonance energy Er versus the applied bias V_a of RTBSL. (a) First resonance energy Er_1 ; (b) second resonance energy Er_2 .

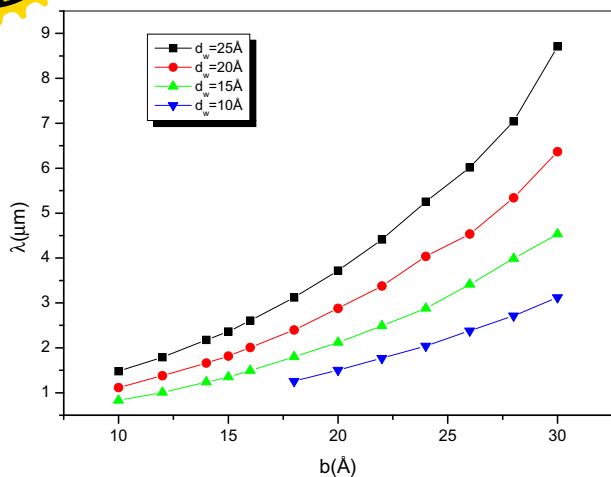


Fig. 7. Laser wavelength of RTBSL versus the barrier thickness d_b for different well widths d_w .

profile. We deduce from the above results that the localization properties of the electric field are more pronounced, this is in perfect accord with Castro and Dominguez-Adame [31].

The positions of the resonance peaks as function of applied bias V_a are plotted in Fig. 6. We show that the resonance energy Er_1 and Er_2 decreases linearly with the increase of the applied bias due to the linear variation of the potential with the applied bias (see Fig. 1).

In Fig. 7 we plot the laser wavelength emitted by the RTBSL versus the barrier thickness for different well widths d_w . We can see that the laser wavelength increases with the barrier thickness and with the well width. The increasing of the wavelength can be explained by the decrease in energy difference between the two successive resonance peaks. The electron in this structure emits in the middle infrared region. Thus, these dispositives can be applied in the infrared photodetectors.

4. Conclusion

In summary, we have calculated the transmission coefficient of RTBSL structures ($\text{InAs}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) by using of exact Airy function formalism and transfer-matrix technique. We have observed that

the introduction of correlated disorder into these systems prevents the localization and leads to the delocalized states. This behavior is due to the trimer tunneling state originated for the basic cells of three singular barriers. Under high voltage bias a strong reduction in transmission properties of RTBSL structures was observed, it will in general be much harder to obtain a resonant transmission because the tunnel probability decreases considerably and the states become localized on different wells.

References

- [1] Sasaki T, Arafune K, Metzger W, Romero MJ, Jones K, Al-Jassim M, et al. Sol Energy Mater Sol Cells 2009;93:936.
- [2] Kleipool QL, Jongma RT, Gloudemans AMS, Schrijver H, Lichtenberg GF, van Hees RM, et al. Infrared Phys Technol 2007;50:30.
- [3] Zhou XY, Lummerzheim D, Gladstone GR, Gunapala SD, Bandara SB, Trihne J, et al. Adv Space Res 2008;42:1676.
- [4] Esaki L, Tsu R. IBM J Res Dev 1970;14:61.
- [5] Bloch F. Z Phys 1928;52:555.
- [6] Abrahams E, Anderson PW, Licciardello DC, Ramakrishnan V. Phys Rev Lett 1979;42:673.
- [7] Flores JC. J Phys Condens Matter 1989;1:8479.
- [8] Dunlap DH, Wu H-L, Phillips PW. Rev Lett 1990;65:88.
- [9] Phillips P, Wu H-L. Science 1991;252:1805.
- [10] Sanchez A, Maciá E, Dominguez-Adame F. Phys Rev B 1994;49:147.
- [11] Wu H-L, Phillips P. J Chem Lett 1990;93:7369.
- [12] Wu H-L, Phillips P. Phys Rev Lett 1991;66:1366. Science 1991;252:1805.
- [13] Bovier A. J Phys A 1992;25:1021.
- [14] Gangopadhyay S, Sen AK. J Phys Condens Matter 1992;4:9939.
- [15] Gómez I, Dominguez-Adame F, Diez E. Phys Rev B 2002;324:235.
- [16] Bentata S, Ait Saida B, Sediki H. Superlattices Microstruct 2001;30:301–8.
- [17] Bentata S. Superlattices Microstruct 2005;37:297.
- [18] Parisini A, Tarricone L, Bellani V, Parravicini GB, Diez E, Dominuez-Adame F, et al. Phys Rev B 2001;63:165321.
- [19] Bellani V, Diez E, Hey R, Toni L, Torricone L, Parravicini GB, et al. Phys Rev Lett 1999;82:2159.
- [20] Dominguez-Adame F, Hey R, Bellani V, Parravicini GB, Diez E. J Microelectron 2004;35:59.
- [21] Chi Feng, Xiao Jing-Lin, Li Shu-Shen. Superlattices Microstruct 2004;35:59–65.
- [22] Govoreanu B, Blomme P, Rosmeulen M, Houdt JV, De Meyer K. Solid State Electron 2003;47(6):1045–53.
- [23] Villatoro FR, Monsoriu JA. Phys Lett A 2008;372:3801–7.
- [24] Schramboeck M, Andrews AM, Roch T, Schrenk W, Strasser G. Microelectron Eng 2007;84:1443.
- [25] Mahapatra PK, Panchadhyayee P, Bhattacharya SP, Khan A. Phys B 2008;403:2780.
- [26] Bastard G. Phys Rev B 1981;24:5693.
- [27] Aziz Z, Bentata S, Djelti R, Sefir Y. Solid State Commun 2010;150:865–9.
- [28] Djelti R, Aziz Z, Bentata S, Besbes A. Superlattices Microstruct 2011;50:659–66.
- [29] Vurgaftman I, Meyer JR, Ram-Mohan LR. J Appl Phys 2001;89:5815.
- [30] Kirkman PD, Pendry JD. J Phys C 1984;17:4327.
- [31] Castro M, Dominguez-Adame F. Phys Lett A 1997;225:321.