

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Université 8 mai 1945 Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de Fin d'Etudes

Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

Mekhalfa Safa

**Etude ab-initio des Propriétés Structurales, Electroniques
et Magnétiques du ZnO Dopé avec des Métaux de Transition**

Sous la Direction de : Dr. Yahi Hakima

Juin 2022

Dédicace

Grâce à mon Dieu

Je dédie ce travail

*Aux personnes les plus chères dans ma vie : Aux deux bougies qui éclairent dans ma vie : **ma mère et mon père**, qui m'ont toujours entourée et motivée sans cesse pour devenir meilleure. (Vous êtes ma promesse d'idéal..).*

*Aux personnes les plus proches de mon cœur : ma sœur **Fairouz** et ma copine **Aya**.*

*A mon encadreur madame **Hakima Yahi** la personne la plus idéale.*

 **Mekhalfa Safa**

Remerciements

Je remercie **ALLAH** le tout-puissant qui m'a offerte la santé, le courage, la patience et la volonté, me permettant ainsi de mener à terme ce présent travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de *Physique des Matériaux* de l'Université *8 MAI 1945 de Guelma*.

J'adresse mes plus vifs sentiments de gratitude à mon encadreur Madame **Yahi Hakima**, maîtres de conférences classe A à l'université de Guelma, pour m'avoir proposée le sujet de fin de formation et avoir accepté de me superviser. Je la remercie pour ses précieux conseils, ses incessants encouragements et surtout sa grande disponibilité tous au long de la réalisation de ce travail. Je la remercie énormément pour la confiance qu'elle m'a témoignée.

Mes sincères remerciements sont adressés aux membres de jury pour avoir acceptés d'examiner ce travail.

Je ne laisserai pas cette occasion passer, sans remercier tous les enseignants du département des Sciences de la Matière de l'université de Guelma au cours des cinq années passées pour leurs aides et leurs précieux conseils et pour l'intérêt qu'ils portent à notre.

Pour finir, mes remerciements chaleureux s'adressent à ma famille : ma mère et mon père qui par leur esprit visionnaire m'ont toujours apportée de précieux conseils, mes sœurs **Fairouz** et **Karima** qui m'ont toujours encouragée, supportée moralement. Merci pour votre soutien constant dans les moments difficiles et pour votre présence dans les moments de joie.

Résumé

L'objectif de notre travail est de calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ ($MT=Co, Fe, Mn$), dans la phase zinc blende. Nous avons effectué des calculs ab-initio en utilisant la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées avec un potentiel complet (FP-LMTO), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation du gradient généralisé (GGA), implémentée dans le code « LM suite 7 ».

Les résultats des propriétés structurales telles que le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 sont en bon accord avec les données disponibles.

L'analyse des structures de bandes et les densités d'états (DOS) montrent que les composés $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ ($MT=Co, Fe, Mn$) présentent un gap direct au point de haute symétrie Γ , et sont des semi-conducteurs ferromagnétiques.

L'hybridation p-d entre les états Co/Fe/Mn-d et les états O-p réduit le moment magnétique de Co, Fe et Mn, de leurs valeurs de charge d'espace libre, et produit des moments magnétiques sur les sites non magnétiques Zn et O.

Mots clés:

Semi-conducteurs magnétiques dilués, calculs ab-initio, DFT, structure électronique, propriétés magnétiques.

Abstract

The objective of our work is to calculate the structural, electronic and magnetic properties of dilute magnetic semiconductors $\text{Zn}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{O}$ (MT = Co, Fe, Mn), in the zinc blende phase. We have performed a theoretical study using all-electron full-potential linearized Muffin-Tin orbitals (FP-LMTO) calculations within the framework of the density functional theory (DFT) and the generalized gradient approximation (GGA), implemented in the « LM suite 7 » code.

The calculated structural properties such as the equilibrium lattice parameter a_0 , the bulk modulus B'_0 and its pressure derivative B''_0 are in good agreement with the available data.

The analysis of band structures and density of states (DOS) show that the $\text{Zn}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{O}$ (MT = Co, Fe, Mn) compounds present a direct band gap at the point of high symmetry (Γ), and are ferromagnetic semiconductors.

The p-d hybridization between the Co/Fe/Mn-d and O-p states reduces the magnetic moment of Co, Fe and Mn from their free space charge values, and produces magnetic moments on non-magnetic sites of Zn and O.

Keywords:

Dilute magnetic semiconductors, ab-initio calculations, DFT, electronic structure, magnetic properties.

ملخص

هدف عملنا يتمثل في حساب الخصائص البنيوية و الإلكترونية و المغناطيسية لأنصاف النواقل المغناطيسية $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ (MT=Co, Fe, Mn) في الحالة البنيوية Zinc blende. في إطار نظرية دالة الكثافة (DFT) وتقريب التدرج العام (GGA) و المدمجة في برنامج « LM suite 7 ».

نتائج الخصائص البنيوية مثل ثابت الشبكة a_0 ، ومعامل الانضغاط B_0 ومشتقته B'_0 متوافقة مع القيم المتوفرة.

يوضح تحليل البنية الإلكترونية و كثافة الحالات (DOS) أن للمركبات $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ (MT=Co, Fe, Mn) فجوة طاقوية مباشرة عند نقطة التناظر العالي (Γ)، وهي أشباه موصلات مغناطيسية.

التهجين p-d مسئول عن إنقاص العزم المغناطيسي للذرات Co و Fe و Mn بالنسبة لقيمه في الحالة الحرة، وخلق عزوم مغناطيسية موضعية صغيرة في الاماكن غير المغناطيسية Zn و O.

كلمات البحث

أنصاف النواقل المغناطيسية المنحلة، حسابات المبادئ الأساسية، DFT، البنية الإلكترونية، الخصائص المغناطيسية.

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	Représentation schématique des densités d'états et de la polarisation en spin pour : a) un matériau non magnétique (paramagnétique), b) un matériau ferromagnétique, et c) un matériau semi-métallique.	8
I.2	Les différentes familles de semi-conducteurs.	9
I.3	a) Semi-conducteur traditionnel sans éléments magnétiques, b) Semi-conducteur magnétique dilué où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire, c) Semi-conducteur concentré où les éléments magnétiques forment un réseau périodique.	10
I.4	Température de Curie calculée pour différents semi-conducteurs avec un dopage 5 % de Mn et une concentration de trous de 3.5×10^{20} trous cm^{-3}	12
I.5	Structures cristallines de ZnO.	13
I.6	Structure de bandes d'énergie du ZnO	14
II.1	Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.	24
III.1	Division Muffin-Tin de l'espace d'un cristal.	31
III.2	Représentation des positions atomiques de Zn et de l'O par projection sur une face du cube.	31
III.3	Représentation de la première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec les axes et les points de haute symétrie.	32
III.4	Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de divisions nk pour une valeur fixe de GMAX.	33
III.5	Variation de l'énergie totale en fonction de GMAX pour une valeur fixe de nk.	34
III.6	Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau de ZnO.	35
III.7	Structure de bandes d'énergie du ZnO dans la phase zinc blende.	37
III.8	Densités d'états électroniques totales et partielles du ZnO dans la phase zinc blende.	40
III.9	Variation de l'énergie totale en fonction des paramètres de réseaux des composés $\text{Zn}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{O}$ (MT=Co, Fe, Mn).	42
III.10	Structures de bandes d'énergie polarisées en spin des composés $\text{Zn}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{O}$ (MT= Co, Fe, Mn).	45
III.11	Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}$.	48
III.12	Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$.	49
III.13	Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Zn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$.	50

Liste des Tableaux

Tableau	Titre	page
III.1	Paramètre de réseau a_0 (Å), module de compression B_0 (GPa) et sa dérivée du composé ZnO à l'équilibre.	36
III.2	Valeurs calculées du maximum de la bande de valence E_v , du minimum de la bande de conduction E_c , ainsi que la valeur du gap énergétique E_g du ZnO.	38
III.3	Paramètres de réseaux a_0 (Å), modules de compression B_0 et leurs dérivées des composés $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ (MT= Co, Fe, Mn), calculés à l'équilibre.	43
III.4	Energies de formation E_f (eV) des composés $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ (MT= Co, Fe, Mn), calculées à l'équilibre.	44
III.5	Valeurs calculées du maximum de la bande de valence E_v , du minimum de la bande de conduction E_c , ainsi que la valeur du gap énergétique E_g des composés $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ (MT= Co, Fe, Mn).	46
III.6	Valeurs calculées des moments magnétiques totaux, M^{Tot} (μB) et moments magnétiques locaux des atomes Co, Fe, Mn, Zn et O, m (μB) des composés $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ (MT= Co, Fe, Mn).	51

Table des matières

Introduction générale	2
Références	5
Chapitre I: Généralités sur les semi-conducteurs magnétiques dilués	6
I.1. Introduction	7
I.2. la spintronique	7
I.3. Semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs)	9
I.3.1. Différents types de semi-conducteurs magnétiques	10
I.3.2. Pourquoi les semi-conducteurs II-VI sont très présents dans la recherche sur l'électronique de spin?	10
I.4. Interactions entre ions magnétiques et porteurs délocalisés	11
I.5. Semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante	11
I.6. Caractéristiques du ZnO	12
I.6.1. Structure cristalline	12
I.6.2. Structure électronique	13
I.6.3. Propriétés magnétiques des DMSs à base de ZnO	14
Références	16
Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité et méthode de calcul FP-LMTO	17
II.1. Introduction	18
II.2. Equation de Schrödinger	18
II.2.1. Approximation de Born Oppenheimer	19
II.2.2. Approximation de Hartree-Fock	19
II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	20
II.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	20
II.3.2. Equations de Kohn-Sham	21
II.3.3. Fonctionnelle d'échange et de corrélation	22
II.3.3.1. Approximation de la densité locale (LDA)	22
II.3.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	22
II.4. Résolution des équations de Kohn-Sham	23
II.5. Méthode des orbitales Muffin-Tin : MTO's	24
II.5.1. Linéarisation des orbitales MTO's	25
II.5.2. Densité électronique et potentiel effectif	27
Références	28
Chapitre III : Présentation des résultats et discussion	29
III.1. Introduction	30
III.2. Détails de calculs	30
III.2.1. Tests de convergence	33
III.3. Etude du semi-conductrice hôte (ZnO)	34
III.3.1. Propriétés structurales	34

Table des matières

III.3.2. Propriétés électroniques	36
III.3.2.1. Structure de bandes d'énergie.....	36
III.3.2.2. Densités d'états électroniques (DOS)	38
III.4. Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ (MT=Co, Fe, Mn).....	41
III.4.1. Propriétés structurales	41
III.4.2. Structures de bandes d'énergie.....	44
III.4.3. Densités d'états électroniques (DOS)	46
III.4.4. Propriétés magnétiques	51
Références	53
Conclusion générale	56



Introduction générale

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, d'énormes progrès ont été réalisés dans le domaine du stockage de l'information. L'un des moteurs de ces progrès a été la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 à Orsay par l'équipe d'Albert Fert [1] dans des structures alternant un métal magnétique et un métal non magnétique. Ces couches sont caractérisées par une variation bien plus importante de résistance de l'ordre de 50% lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique extérieur ; les aimantations macroscopiques de ces couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné. L'origine de cette magnétorésistance géante s'explique par la différence de conductivité électrique des électrons dans le matériau ferromagnétique. Les retombées industrielles et commerciales de ces premiers travaux en électronique ne se sont pas fait attendre. En effet, à peine dix ans après la découverte de la magnétorésistance géante, chacun pouvait trouver dans le disque dur de son ordinateur une tête de lecture fonctionnant sur le principe de la magnétorésistance géante. Un effet de magnétorésistance similaire à la magnétorésistance géante, appelé magnétorésistance tunnel (TMR), a été observé dans des jonctions tunnels [2-4] et ce type d'effet est maintenant exploité dans des mémoires non volatiles à accès aléatoire (MRAM) [5-7].

Le principal obstacle auquel les chercheurs ont été confrontés était la difficulté d'injecter efficacement des spins métalliques dans un semi-conducteur en raison de la grande différence de densité de porteurs dans les deux matériaux. Ainsi, de nombreuses équipes se sont motivées pour élaborer des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs) qui sont donc vus comme les meilleurs candidats pour l'injection de courant polarisé en spin.

Les DMSs ont été intensivement étudiés depuis la découverte du ferromagnétisme par H. Ohno [8] dans les semi-conducteurs dopés au manganèse (Mn) tels que : InMnAs et GaMnAs. L'objectif était de fabriquer de nouveaux semi-conducteurs fonctionnels tirant parti du degré de liberté de spin. Il est prévu d'établir une nouvelle électronique appelée « spintronique » comme technologie pratique basée sur ces nouveaux matériaux fonctionnels [9], afin de faire face aux limites technologiques actuellement rencontrées dans l'électronique basée uniquement sur le transport de charge. La possibilité de combiner la fonction de stockage et de reconfiguration à travers l'élément magnétique, avec la fonction de manipulation et d'amplification à travers l'élément semi-conducteur, devrait ouvrir la voie à cette

Introduction générale

génération des dispositifs les plus performants dans le domaine de la miniaturisation des composants électroniques, qui permettrait l'amélioration de leur capacité et de leur vitesse d'exécution ainsi que la réduction de la consommation d'énergie. Ainsi, ces DMSs pourront combiner des fonctions de mémoire, de traitement logique et de communication sur une même puce ou tête de lecture.

En effet, les DMSs à base de semi-conducteurs II-VI ont suscité un grand intérêt du point de vue industriel, car il est facile de les doper avec des impuretés de métaux de transition (MT) jusqu'à plusieurs dizaines de pour cent [10]. Compte tenu de ces aspects, une conception des DMSs ferromagnétiques à base d'un semi-conducteur de la famille II-VI est proposée sur la base de calculs ab-initio.

Un membre très intéressant de la famille des semi-conducteurs II-VI est l'oxyde de zinc «ZnO» qui est utilisé souvent comme un composant optoélectronique grâce à ses caractéristiques optiques intéressantes, notamment sa large bande interdite. Les DMSs à base de ZnO sont des matériaux potentiels pour des applications en spintronique car ils possèdent une température de Curie élevée. C'est l'un des matériaux les plus prometteurs, car il est caractérisé par une stabilité thermique, mécanique et chimique. Dielt et *al.*[11] ont proposé le modèle du champ moyen de Zener qui prédit que les semi-conducteurs à large bande interdite, comme le ZnO et GaN dopés par Mn présentent des températures critiques supérieures à 300 K. À partir des calculs théoriques, Sato et *al.*[12] ont trouvé que ces deux matériaux dopés avec des métaux de transition pouvant être des candidats potentiels pour des applications en spintronique car ils peuvent présenter une phase ferromagnétique à température ambiante. D'autres études théoriques ont également prévues l'existence d'une température de Curie supérieure à la température ambiante pour les DMSs à base de ZnO [13, 14]. La disponibilité abondante de ZnO à bas prix et sa fabrication simple l'ont rendu plus approprié pour les DMSs. De plus, plusieurs études ont donné des indications sur l'induction du ferromagnétisme dans le ZnO à température ambiante via le dopage au Mn [15-17].

Les calculs expérimentaux sur le ZnO dopé au cobalt se sont souvent révélés contradictoires. Ueda et *al.* [18] ont trouvé dans leurs premiers résultats expérimentaux obtenus par ablation laser pulsée que parmi les couches minces dopées avec différents métaux de transition (TM =Co, Mn, Cr, Ni) que seules les couches

Introduction générale

minces contenant du cobalt présentait du ferromagnétisme avec une température de Curie proche de la température ambiante.

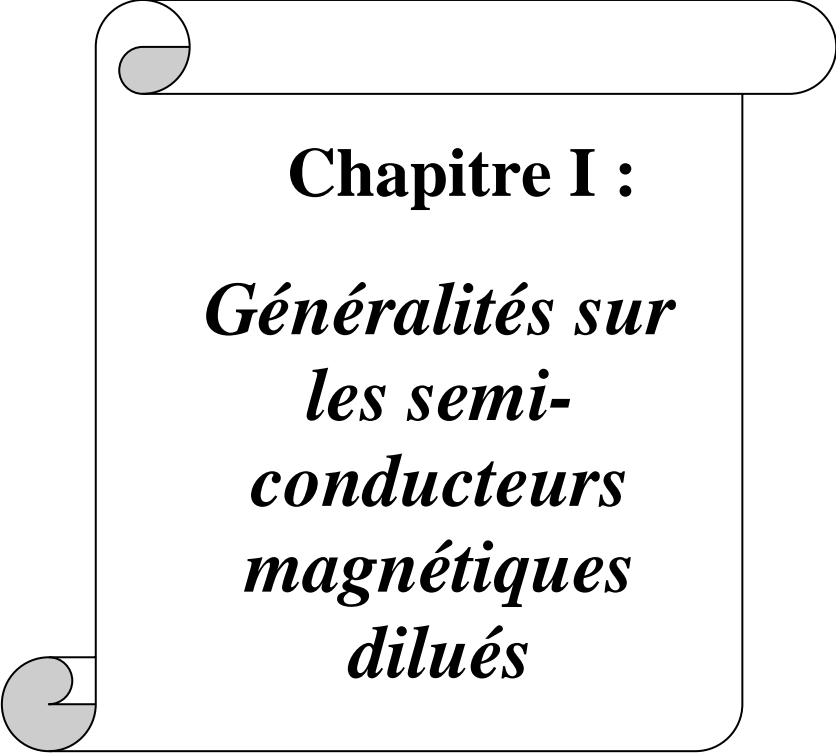
Dans ce travail, une étude ab-initio est réalisée sur les semi-conducteurs magnétiques dilués $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ ($MT = Co, Fe, Mn$), dans la phase Zinc blende afin d'étudier leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques. Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons utilisé la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées à potentiel complet (FP-LMTO), basée sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le potentiel d'échange et de corrélation.

Ce mémoire est reparti en trois chapitres :

- **le premier chapitre** offre un aperçu sur la spintronique, et dresse l'état de l'art théorique des DMS de type II-VI.
- **le deuxième chapitre** donne une description des bases théoriques de la méthode de calcul ab-initio qui représente le formalisme de la DFT, ainsi que la méthode FP-LMTO.
- **le troisième chapitre** présente les résultats obtenus des calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage binaire ZnO et des composés $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ ($MT=Co, Fe, Mn$).
- **Enfin**, nous terminons par une conclusion générale qui regroupe l'essentiel des résultats obtenus.

Références

- [1] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F.N.V. Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phy. Rev. Lett.* **61**, (1988) 2472
- [2] M. Jullière, *Phys. Lett. A* **54**, (1975) 225.
- [3] T. Miyazaki and N. Tezuka, *J. Magn. Magn. Mater.* **151**, (1995) 403.
- [4] J.S. Moodera, L.R. Kinder, T.M. Wong, R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **74** (16), (1995) 3273.
- [5] S.S.P.Parkin, K.P. Roche, M.G. Samant, P.M. Rice, R.B. Beyers, R.E. Scheuerlein, E.J.O. Sullivan, S.L. Brown, J. Bucchigano, D.W. Abraham, Yu Lu, M. Rooks, P.L. Trouilloud, R.A. Wanner, W.J. Gallagher, *J. Appl. Phys* **85** (8), (1999) 5828.
- [6] J. Anesky, J. Calder, *IEEE Transactions on Magnetism* **36**, (2000) 2752.
- [7] J.D. Boeck, W. Van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessen, G. Borghs, *Semicond. Sci. Tech.* **17**, (2002) 342.
- [8] H. Ohno, *Science* **281**, (1998) 951.
- [9] H. Ohno, *Science* **291**, (2001) 840.
- [10] JK Furdyna, *J. Appl. Phys.* **64**, (1988) R29.
- [11] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand, *Science* **287**, (2000) 1019.
- [12] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Physica E* **10**, (2001) 251.
- [13] N.A. Spaldin, *Phys. Rev. B* **69**, (2004) 125201.
- [14] M.H.F. Sluiter, Y. Kawazoe, P. Sharma, A. Inoue, A.R.Raju, C. Rout, U.V. Waghmare, *Phys. Rev. Lett.* **94**, (2005) 187204.
- [15] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* **287** (5455), (2000) 1019.
- [16] K. S. K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, (2000) 555.
- [17] T. Fukumura, Z. Jin, A. Ohtomo, H. Koinuma, M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* **75** (21), (1999) 3366.
- [18] K. Ueda, H. Tabata et T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **79**(7), (2001) 988.



Chapitre I :
*Généralités sur
les semi-
conducteurs
magnétiques
dilués*

I.1 Introduction

Ce premier chapitre introduit le principal domaine d'application des semi-conducteurs magnétiques dilués, qui est la spintronique, où nous montrons l'intérêt des DMSs de type II-VI et ce qui les rend attractifs pour des applications en spintronique. L'accent est mis sur les semi-conducteurs magnétiques dilués ferromagnétiques à base de ZnO dans sa phase zinc blende qui pourraient bien s'adapter à cette technologie, où nous présentons un état de l'art sur ces matériaux pour justifier et expliquer la principale motivation de ce travail.

I.2 La spintronique

L'électronique classique, qui a envahi notre quotidien, repose uniquement sur l'utilisation de la charge des porteurs : électrons de charge négative et trous de charge positive. Cependant, nous savons que les électrons possèdent également un moment magnétique propre appelé moment de spin ou spin, qui n'est pas utilisé jusqu'alors dans les applications de cette microélectronique classique. Alors, la spintronique est un nouveau domaine de recherche qui utilise cette caractéristique quantique des électrons, le spin, quantifié selon deux valeurs opposées, spin up (+1/2) et spin down (-1/2). Ainsi la combinaison de la charge électrique qui assure le transport électrique et du spin de l'électron qui peut coder l'information donne un nouveau degré de liberté. Cela a des conséquences sur l'efficacité du stockage et du transfert des données [1]. C'est en ce sens que la spintronique a suscité un grand intérêt dans la communauté scientifique comme alternative à l'électronique classique qui se heurte aujourd'hui à des obstacles physiques majeurs dus à une réduction accrue de la taille des composants.

La figure I.1 représente schématiquement les densités d'états et la polarisation en spin de différents types de matériaux : un matériau non magnétique (paramagnétique), un matériau ferromagnétique, et un matériau semi-métallique. La polarisation P de spin au niveau E_F de Fermi est exprimée par la relation [2] :

$$P = \frac{N^\uparrow(E_F) - N^\downarrow(E_F)}{N^\uparrow(E_F) + N^\downarrow(E_F)} \quad (I.1)$$

Dans le cas d'un matériau non magnétique (Fig. I.1.a), les densités d'états de spin up (spin majoritaire) et de spin down (spin minoritaire) sont symétriques et le moment total est nul. Par contre, pour les matériaux ferromagnétiques et semi-métalliques (Fig.I.1.b et Fig.I.1.c), elles représentent une certaine asymétrie due au décalage en énergie qui se traduit par une diminution de l'énergie des électrons de spin majoritaire et une augmentation de l'énergie des électrons de spin minoritaire. L'asymétrie observée dans les densités d'états de spin majoritaire et de spin minoritaire est plus importante dans le cas d'un matériau semi-métallique, qui a une polarisation en spin égale à 100% au niveau de Fermi, que dans un matériau ferromagnétique. Cette asymétrie de spin des porteurs du courant autour du niveau de Fermi provoque des phénomènes de conduction dépendant du spin qui sont à l'origine des deux effets majeurs de l'électronique de spin: la magnétorésistance géante (GMR) [3] et la magnétorésistance tunnel [4].

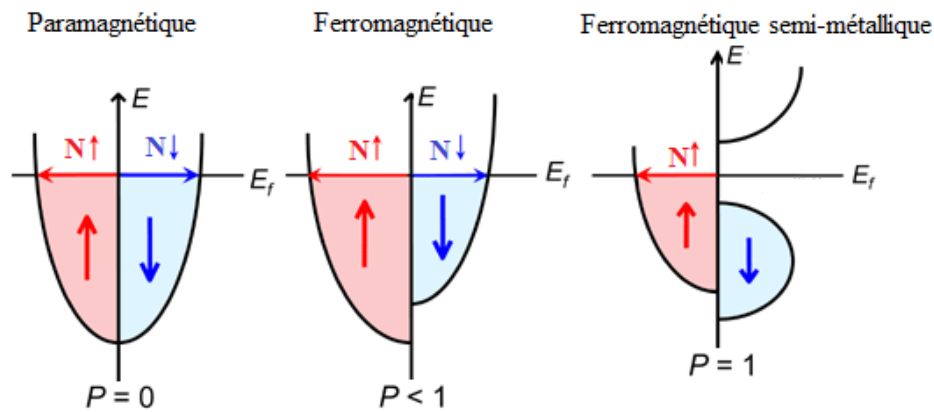


Figure I.1 : Représentation schématique des densités d'états et de la polarisation en spin pour : a) un matériau non magnétique (paramagnétique), b) un matériau ferromagnétique, et c) un matériau semi-métallique.

L'origine de la résistance électrique d'un conducteur est liée au mouvement des électrons qui sont freinés par la diffusion due aux impuretés du réseau. En première approximation, lors du passage du courant électrique, les électrons sont soumis à des collisions et autres diffusions importantes. La probabilité de diffusion avec retournement du spin (changement de l'orientation du spin) de l'électron est négligeable. En conséquence, dans la première approximation le spin des électrons est conservé et on peut donc considérer que les deux espèces électroniques (électrons de spin up et de spin down) conduisent le courant en parallèle.

Dans un matériau magnétique, on sait que le nombre des électrons qui conduisent le courant est différent dans les deux directions de spin, donc la probabilité de diffusion va-t-être différente selon que le spin des électrons conducteurs du courant est parallèle (up) ou antiparallèle (down) par rapport à l'aimantation macroscopique locale. Cette propriété est appelée diffusion dépendante du spin. On connaît aussi que le nombre des porteurs de charge dans la direction de spins majoritaire et minoritaire est le même dans un matériau non magnétique. Alors, on observe l'apparition d'une zone de transition dans laquelle l'asymétrie de spin décroît progressivement quand on injecte un courant d'un matériau magnétique vers un matériau non magnétique. La faible probabilité des diffusions avec renversement du spin, conduit à une longueur de transition, appelée longueur de diffusion de spin importante.

I.3 Semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs)

Au cours de ces dernières années, beaucoup d'études, à la fois expérimentales et théoriques, se sont focalisées sur un nouveau groupe de semi-conducteurs appelés « semi-conducteurs magnétiques dilués » ou DMSs (Diluted Magnetic Semiconductors).

Les DMSs sont des semi-conducteurs pour lesquels on substitue une fraction d'atomes (cation) du semi-conducteur hôte par des atomes portant un moment magnétique due à la couche « 3d » partiellement remplie tels que les métaux de transition (V, Mn, Fe, Co, ...) qui ont plutôt tendance à perdre des électrons. Ils sont classés en plusieurs familles : les IV, les IV-VI, les III-V et les II-VI, en fonction de leurs matrices semi-conductrices hôtes (Fig.I.2).

	III	IV	V	VI
	B	C	N	O
II	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te

Figure I.2 : Les différentes familles de semi-conducteurs.

I.3.1 Différents types de semi-conducteurs magnétiques

Les semi-conducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux types distincts : les semi-conducteurs concentrés et les semi-conducteurs magnétiques dilués.

- **Semi-conducteur magnétique dilué où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations** : Dans ce type de semi-conducteur, les éléments magnétiques sont repartis de manière aléatoire en positions substitutionnelles dans la matrice hôte (Fig.I.3.b).
- **Semi-conducteur concentré où les éléments magnétiques forment un réseau périodique** : Pour obtenir un semi-conducteur concentré, une grande quantité des éléments de métaux de transition 3d du tableau périodique est introduite dans la matrice semi-conductrice hôte, de sorte que les atomes magnétiques s'ordonnent sur un réseau périodique formant avec les atomes de la matrice un réseau cristallin bien défini (Fig.I.3.c).

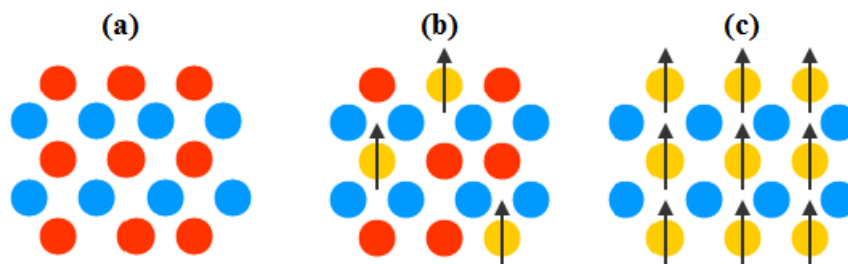


Figure I.3 : a) Semi-conducteur traditionnel sans éléments magnétiques, b) Semi-conducteur magnétique dilué où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire, c) Semi-conducteur concentré où les éléments magnétiques forment un réseau périodique.

Nous distinguons plusieurs familles de DMSs selon la matrice semi-conductrice hôte, Les IV, les IV-VI, les III-V et les II-VI. Dans ce travail, nous nous intéresserons uniquement au ZnO qui fait partie de la famille II-VI.

I.3.2 Pourquoi les semi-conducteurs II-VI sont très présents dans la recherche sur l'électronique de spin?

Les DMS II-VI sont très présents dans la recherche sur l'électronique de spin car ils présentent des avantages majeurs [5] :

- Ils sont très abondants et disponibles, donc économiques.

- Ils contiennent des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres.
- La durée de vie des porteurs s'étend jusqu'à 100 ans.
- Ils ont une forte efficacité dans la polarisation et l'injection de spins.
- Localisation des porteurs au sein d'hétéro-structures dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques.
- Ils possèdent des propriétés magnétiques importantes où on peut citer : l'existence, au-delà de la température ambiante, d'une phase ferromagnétique.
- Les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux : ajustement de gap, du paramètre de maille, des contraintes en fonction des besoins.

I.4 Interactions entre ions magnétiques et porteurs

délocalisés

Dans un semi-conducteur intrinsèque, les porteurs de charge délocalisés qui assurent le transport électrique peuvent être soit dans la bande de valence (conduction de type p), soit dans la bande de conduction (conduction de type n). La bande de valence est essentiellement formée de fonctions d'onde des anions O dans le cas de ZnO, et le sommet de cette bande présente donc une symétrie de caractère p. La bande de conduction est essentiellement formée de fonctions d'onde des cations Zn et leur symétrie est proche de celle de l'électron s. Les interactions entre les électrons des ions magnétiques localisés qui appartiennent à la série des métaux de transition et les électrons délocalisés du semi-conducteur intrinsèque sont de type s-d et p-d et vont donc caractériser les semi-conducteurs magnétiques dilués.

I.5 Semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante

La figure I.4 montre les températures de Curie prédites par le modèle de Dietl et *al.*[6] pour un certain nombre de semi-conducteurs magnétiques dilués. Le modèle prédit pour GaMnN et ZnMnO une température de Curie supérieure à la température ambiante, ce qui a motivé les études sur ces matériaux. La concentration du dopant Mn est de 5% avec une concentration de trous de $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

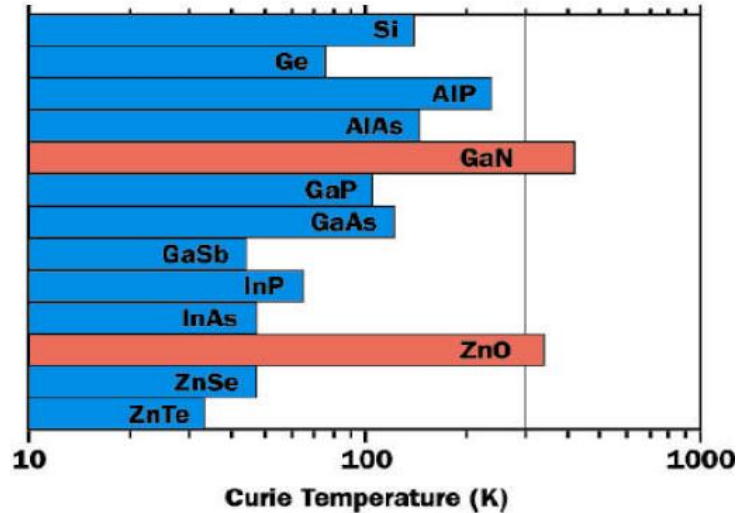


Figure I.4 : Température de Curie calculée pour différents semi-conducteurs avec un dopage 5 % de Mn et une concentration de trous de 3.5×10^{20} trous cm^{-3} [6].

I.6 Caractéristiques du ZnO

I.6.1 Structure cristalline

L'oxyde de zinc ZnO que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de Zincite, il fait partie de la famille II-VI des semi-conducteurs, il se compose de zinc Zn qui appartient à la colonne II du tableau périodique, et de l'oxygène O qui appartient à la colonne VI.

Le ZnO peut se présenter sous trois différentes formes cristallines [7] : structure wurtzite (hexagonale) B4, structure zinc blende (cubique à faces centrées) B3 et structure rocksalt (NaCl) B1 (Fig.I.6). Les deux premières structures sont les plus stables thermodynamiquement, tandis que la dernière structure est métastable et se forme à haute pression (10-15 GPa). Les structures B4 et B3 sont formées d'empilement de plans d'anions O^{2-} et de cations Zn^{2+} successifs.

La structure wurtzite est une structure non centro-symétrique qui appartient au groupe d'espace P63mc [8]. Elle est formée d'un empilement de plans de type ABABAB, où les atomes Zn occupent les positions (0, 0, 0) et (1/3, 1/3, 1/2), tandis que les atomes O occupent les positions (0, 0, 3/8) et (1/3, 2/3, 1/2+3/8). Dans la maille élémentaire de cette structure, chaque anion est entouré de quatre cations occupant les sommets d'un tétraèdre régulier. Les paramètres de maille de ZnO

wurtzite sont $a=3.250 \text{ \AA}$ et $c=5.207 \text{ \AA}$, avec un rapport $c/a=1.602$ qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale.

La Structure Zinc-Blende dite aussi sphalérite est constituée de deux mailles cubiques faces centrées (C.F.C) de chacun des deux composants imbriquées et décalées d'un vecteur $(1/4; 1/4; 1/4)$ de la diagonale. Cette structure appartenant au groupe de symétrie $(F\bar{4}3m)$, est constituée d'un empilement de couches de type ABCABCA, où les atomes Zn occupent les positions $(0, 0, 0)$; $(0, 1/2, 1/2)$; $(1/2, 0, 1/2)$ et $(1/2, 1/2, 0)$, et les atomes O occupent les positions $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(1/4, 3/4, 1/4)$, $(3/4, 1/4, 1/4)$ et $(1/4, 3/4, 3/4)$. Le paramètre de maille de la structure zinc blende est $a = 4.62 \text{ \AA}$ [9, 10].

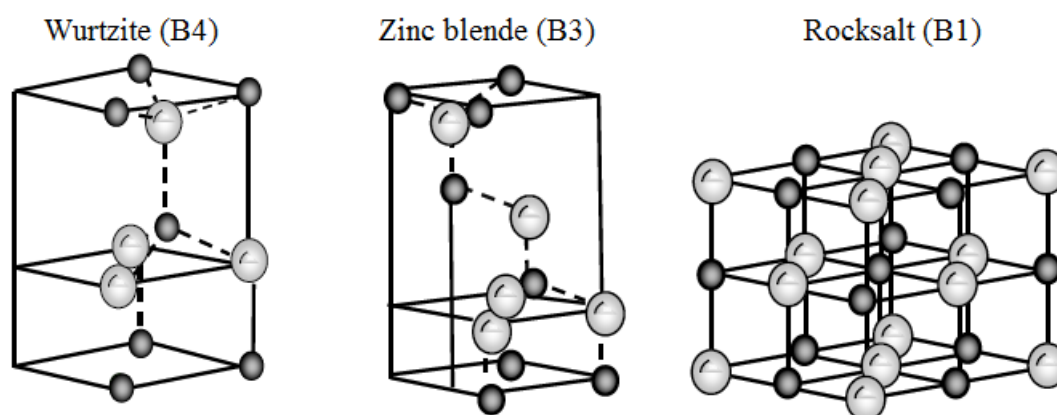
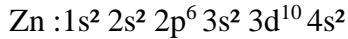
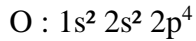


Figure I.5 : Structures cristallines de ZnO.

I.6.2 Structure électronique:

Le ZnO est un semi-conducteur à gap direct qui vaut 3.59 eV à température ambiante [10], car le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent à la même valeur du vecteur d'onde \vec{k} , situé au centre de la première zone de Brillouin. De ce fait, la transition énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde et permet ainsi l'absorption et la transmission de la lumière de manière beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Ce matériau est naturellement de type n du fait du dopage électronique introduit par le zinc en position interstitielle et des lacunes d'oxygène dans la matrice.

Les structures électroniques de bandes de l'oxygène et du zinc sont:



La Figure I.6 représente la structure de bandes d'énergie du ZnO, où les 10 bandes inférieures sont obtenues à partir des états 3d de Zn et les 6 bandes du milieu (de ≈ -5 eV à 0 eV) forment la bande de valence et correspondent aux états 2p de l'O, tandis que les deux premières bandes de conduction qui sont vides proviennent des états 4s de Zn et sont fortement localisés. Les états 2s de l'O sont des états de cœur et se produisent à ≈ -20 eV[11].

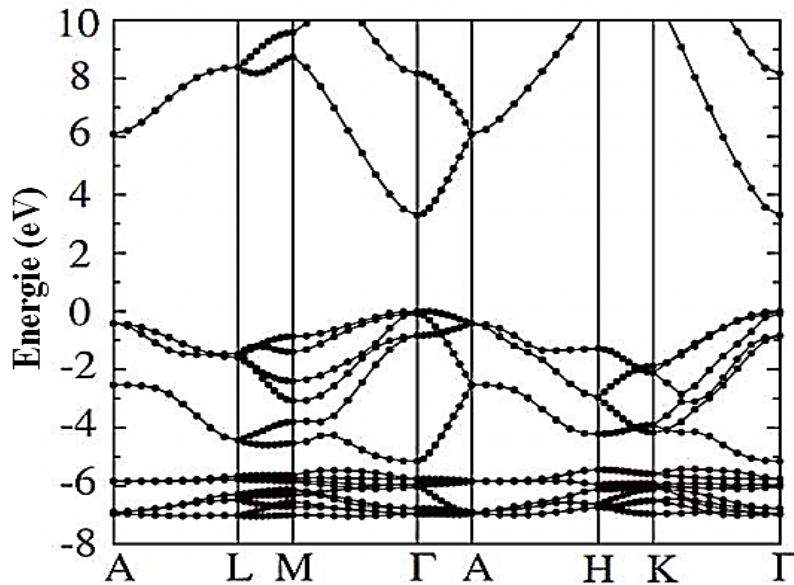


Figure I.6 : Structure de bandes d'énergie du ZnO [12].

I.6.3 Propriétés magnétiques des DMSs à base de ZnO

L'oxyde de zinc a attiré beaucoup d'attention au sein de la communauté scientifique comme étant « le matériau de futur » depuis la découverte de ses remarquables propriétés d'émissivité dans l'ultraviolet et le bleu, combinées à une stabilité chimique supérieure à celles de GaN [12,13] et sa grande énergie de liaison excitonique (60meV) à la température ambiante, ainsi que la facilité de son élaboration sur des substrats monocristaux [14]. Il est ainsi devenu particulièrement attractif pour différentes applications en microélectronique.

Cependant, la plus part des semi-conducteurs magnétiques dilués possèdent une température T_c de Curie faible, ce qui limite leur utilisation dans des applications en spintronique [15,16]. En 2000, Dietl et *al.* [6] ont trouvé par calcul théorique que le ferromagnétisme (FM) était stable dans les DMSs basés sur des semi-conducteurs à large bande interdite comme ZnO et GaN, et que leur température de Curie pouvait atteindre des valeurs supérieures à la température ambiante pour les semi-conducteurs de type p. Sato et *al.* [17] ont théoriquement montré que lorsque la matrice ZnO est dopée à température ambiante avec des atomes d'éléments 3d tels que V, Cr, Mn, Fe, Co ou Ni, elle acquiert un comportement ferromagnétique, cependant lorsqu'elle est dopée avec Ti et Cu, un état paramagnétique est observé.

Au vu de ces résultats, des recherches expérimentales se sont intensifiées pour trouver des DMSs avec des températures de Curie proches de la température ambiante et qui seront exploités dans des applications de spintronique.

Références

- [1] D.A. Thompson, J.S. Best, IBM J. Res. Dev. **44** (3), (2000) 311.
- [2] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. Van Engen, K.H.J. Buschow, Phys. Rev. Lett. **50**,(1983) 2024.
- [3] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F.N.Vandau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet,A.Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61**, (1988)2472.
- [4] M. Julliere, Phys. Lett. A **54** (3), (1975) 225.
- [5] J.I. Pankove, B. Daudin, G. Feuillet, J. Hubner, Y. Samson, F. Widmann, A. Philippe, C. Bru-Chevallier, G. Guillot, E. Bustarret, G. Bentoumi, and A. Deneuveille, J.Appl. Phys. **84**, (1998) 2295.
- [6] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science **287**, (2000) 1019.
- [7] Ü. Özgür, Ya I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho,H. Morkoç, J. Appl. Phys. **98**, (2005) 041301.
- [8] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, Science **292**, (2001) 1897.
- [9] J.E. Jaffe and A.C. Hess, Phys. Rev. B **48**, (1993) 7903.
- [10] A. Ohtomo, H. Kimura, K. Saito, T. Makino, Y. Segawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, J. Cryst. Growth **214/215**, (2000) 284.
- [11] D. Vogel, P. Kruger, and J. Pollmann, J. Phys. Rev. B **52(20)**, (1995) 14316.
- [12] F.G.Kuang, X.Y.Kuang, S.Y. Kang, M.M. Zhong, X.W.Sun, Mater. Sci.Semicond.Process. **31**, (2015) 700.
- [13] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, SuperlatticesMicrostruct. **34**, (2003) 3.
- [14] C. Jagadish, S.J. Pearton (eds.), Zinc Oxide: Bulk, Thin Films and Nanostructures, Elsevier, Oxford, (2006).
- [15] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S.V. Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, Science **294**, (2001) 1488.
- [16] J.M.D. Coey, M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, Nat. Mater. **4**, (2005) 173.
- [17] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, (2000) L555.



Chapitre II :

*Théorie de la
fonctionnelle de
la densité et
méthode de calcul
FP-LMTO*

II.1 Introduction

Pour comprendre et exploiter les propriétés physiques d'un système d'électrons et de noyaux en interaction, il est nécessaire de disposer de théories qui simplifieraient et expliqueraient mieux les phénomènes physiques mis en jeu. Parmi les diverses méthodes on trouve la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [1] et Kohn et Sham [2]. Cette théorie permet une application efficace des principes de base de la mécanique quantique, dans des codes de calculs numériques dits ab-initio, pour déterminer les propriétés électroniques des solides.

II.2 Equation de Schrödinger

C'est l'équation de base de la physique théorique des solides, car elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Elle est donnée par l'équation [3]:

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

où E est l'énergie de l'état fondamental du cristal, décrite par la fonction d'onde Ψ du cristal, H est l'Hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons), donné par la relation :

$$H = T_N + T_e + V_{N-N} + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (\text{II. 2})$$

T_e est l'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \Delta_i \quad (\text{II. 3})$$

T_N est l'énergie cinétique des noyaux :

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_K^M \Delta_K \quad (\text{II. 4})$$

V_{N-N} est l'énergie potentielle de l'interaction répulsive entre noyaux :

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_K^M \sum_{l \neq K}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_K Z_l}{|\vec{R}_K - \vec{R}_l|} \quad (\text{II. 5})$$

V_{e-e} est l'énergie potentielle de l'interaction répulsive électron-électron :

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_K e^2}{|\vec{R}_K - \vec{r}_i|} \quad (\text{II. 6})$$

V_{e-N} est l'énergie potentielle de l'interaction attractive électron-noyau :

$$V_{e-N} = - \sum_K^M \sum_{i \neq K}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_K e^2}{|\vec{R}_K - \vec{r}_i|} \quad (\text{II. 7})$$

La résolution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction nécessite de simplifier ce système en le réduisant à un système de particules indépendantes. Pour cela, il faut faire des approximations.

II.2.1 Approximation de Born Oppenheimer

Born et Oppenheimer [4] ont simplifié l'équation de Schrödinger en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde ψ . Cette approximation a été introduite en se basant sur le fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons, donc plus lents. De ce fait, le mouvement des noyaux est négligé par rapport à celui des électrons qui est uniquement pris en compte dans le réseau périodique des potentiels nucléaires. Un nouvel Hamiltonien est donc défini et donné par la relation :

$$H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (\text{II. 8})$$

Cette approximation consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau, donc elle est qualifiée d'être adiabatique [5].

II.2.2 Approximation de Hartree-Fock

Malgré l'approximation faite par Born-Oppenheimer, le problème reste beaucoup trop difficile à résoudre. L'approximation de Hartree-Fock, décrite dans de

nombreux manuels de la matière condensée, est une méthode historiquement très importante. Elle fonctionne très bien pour les atomes et les molécules et est donc très utilisée en chimie quantique. Pour les solides, elle est cependant moins précise.

II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes les plus utilisées pour des calculs quantiques de la structure électronique de la matière condensée (atomes, molécules, solides) [6]. Dans cette théorie, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique ρ .

Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [7] et Fermi [8] en 1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [1] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

II.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn énonce que l'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité $\rho(\mathbf{r})$ des particules pour un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ donné, et la fonctionnelle énergie s'exprime [2] :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II. 9})$$

Avec, $T[\rho]$: la fonctionnelle d'énergie cinétique, $V_{e-e}[\rho]$: le potentiel d'interaction et $V_{ext}[\rho]$: le potentiel externe.

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn énonce que l'énergie totale de l'état fondamental est minimale pour la densité de l'état fondamental par rapport à toutes les densités conduisant au nombre correct d'électrons, soit :

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (\text{II. 10})$$

II.3.2 Equation de Kohn-Sham

Kohn et Sham [2] ont proposé une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité en considérant l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel V_{ext} extérieur et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel V_{eff} effectif. Ainsi, l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham sera de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] |\varphi_i(r)\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(r)\rangle \quad (\text{II. 11})$$

Le potentiel effectif s'écrit :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{XC} \quad (\text{II. 12})$$

Le potentiel d'échange-corrélation V_{XC} est alors donné par la dérivée fonctionnelle de l'énergie E_{XC} par rapport à la densité ρ .

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II. 13})$$

La densité $\rho(r)$ est définie comme étant une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

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

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait de manière auto-cohérente. On injecte une densité de départ dans le cycle auto-cohérent pour calculer les fonctionnelles de la densité initiale, on résout les équations de Kohn-Sham et les solutions φ_i sont réinjectées pour le calcul d'une nouvelle densité. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

II.3.3 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

L'un des problèmes les plus connus rencontrés par la DFT est que le potentiel d'échange et de corrélation (contenant également la correction à l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange et de corrélation. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Les plus utilisées sont : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [4].

II.3.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Cette approximation consiste que les électrons du système forme un gaz homogène qui est le seul système pour lequel la forme de l'énergie de corrélation d'échange est connue avec précision. La LDA ne dépend que de la densité locale, et l'énergie totale s'écrit généralement comme suit [9] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho_0] = \int \rho_0(r) \varepsilon_{XC}(r) dr \quad (\text{II. 15})$$

Où $\varepsilon_{XC}(r)$ est l'énergie de corrélation d'échange par électron d'un gaz électronique homogène et dont la densité électronique est précisément $\rho_0(r)$ à chaque point r . Le potentiel d'échange et de corrélation V_{XC} est obtenu à partir de l'équation :

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta(\rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)])}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II. 16})$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'approximation de la densité de spin locale (LSDA), où l'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r) \uparrow, \rho(r) \downarrow] dr^3 \quad (\text{II. 17})$$

II.3.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette approximation vient pour améliorer l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation ε_{xc} de l'approximation de la densité locale LDA. Elle considère que le gaz électronique est inhomogène et dans ce cas l'énergie dépend non seulement de

la densité $\rho(\vec{r})$ mais aussi du gradient de cette densité $|\nabla\rho(\vec{r})|$ [10]. L'énergie ε_{xc} s'écrit alors sous la forme suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{GGA} [\rho(r) | \nabla\rho(r) |] dr^3 \quad (\text{II.18})$$

$\varepsilon_{XC}^{GGA} [\rho(r) | \nabla\rho(r) |]$ Représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité inhomogène.

II.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait d'une manière auto cohérente (self consistent). On commence par la définition du système étudié, en introduisant les positions atomiques (R_{at}) et les numéros atomiques (Z_{at}) des atomes appropriés. Ensuite, une densité électronique initiale ρ^{in} , correspondant à la superposition des densités atomiques ρ^{at} du système, est injectée. La densité initiale ρ^{in} permettra alors de construire le potentiel effectif $V_{\text{eff}}(\rho^{\text{in}})$ et de résoudre par la suite, l'équation de Schrödinger pour trouver les états propres ε_i et ϕ_i de Kohn-Sham. Ainsi, une nouvelle valeur de la densité électronique ρ^{out} , construite à partir des fonctions d'ondes ϕ_i , sera utilisée pour calculer l'énergie totale $E[\rho]$. Si le critère de convergence de cette énergie est rempli, le calcul s'arrête, sinon la densité ρ^{out} sera mélangée à ρ^{in} , selon l'expression $\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i$ (α est un paramètre de mixage), pour être réintroduite dans le cycle de convergence et ainsi de suite, jusqu'à l'obtention d'une densité électronique ρ^{out} auto-cohérente.

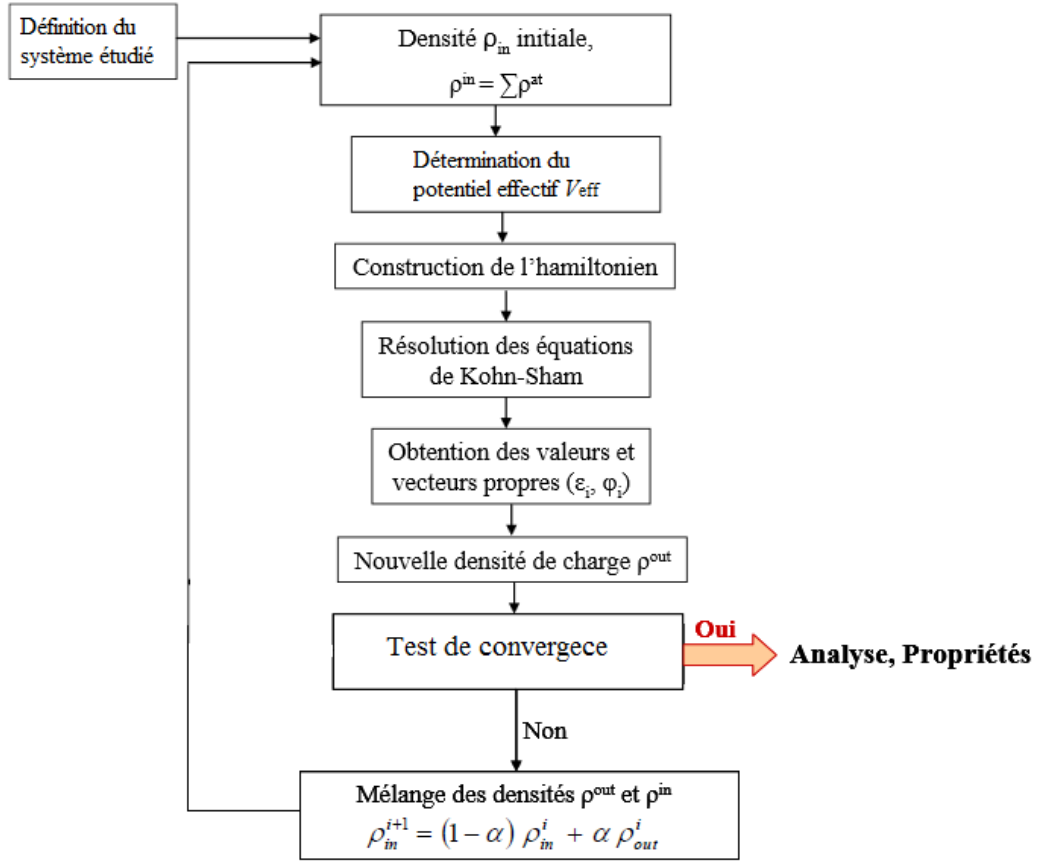


Figure II.1 : Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

II.5 Méthode des Orbitales Muffin-Tin : MTO's

La méthode des orbitales Muffin-Tin permet de résoudre les équations individuelles de Kohn-Sham en calculant les solutions propres variationnelles $|\Psi_{jk}\rangle$ et les énergies E_{jk} correspondantes aux états électroniques $\{|jk\rangle\}$. Les fonctions d'ondes variationnelles $|\Psi_{jk}\rangle$, représentées dans la base MTO's, sont construites à partir d'une combinaison linéaire de MTO's $|\chi_{RL}\rangle$ qui sont des fonctions indépendantes de l'énergie, de symétrie $L \equiv (l, m)$ et centrées sur des sites atomiques \vec{R} en chaque point \vec{k} de la zone de Brillouin [11] :

$$|\Psi_{jk}\rangle = \sum_{RL} |\chi_{RL}\rangle A_{jk,RL} \quad (\text{II. 19})$$

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité et méthode de calcul FP-LMTO

où \vec{k} désigne le vecteur d'onde électronique, j l'indice de la bande, L l'abréviation du moment angulaire (l, m) et $A_{jk,RL}$ désigne les coefficients d'expansion. L'utilisation de la forme de l'Eq. (II.22) et le développement des équations individuelles de Kohn-Sham sont à l'origine de leur transformation en un problème général de valeurs propres :

$$\sum_{RL} \{H_{jk,R'L'RL} - E_{jk} \cdot O_{jk,R'L'RL}\} \cdot A_{jk,RL} = 0 \quad (\text{II. 20})$$

$H_{jk,R'L'RL} \equiv \langle \chi_{R'L'} | H_{jk} | \chi_{RL} \rangle$ représente les éléments des matrices hamiltoniennes dans la base des MTO's et $O_{jk,R'L'RL} \equiv \langle \chi_{R'L'} | \chi_{RL} \rangle$ sont les éléments de matrices de recouvrement (overlap matrices), calculés de manière self-consistante sur un nombre limité de points \vec{k} appartenant à la partie irréductible de la zone de Brillouin pour chacune des bandes électroniques j .

Les coefficients $A_{jk,RL}$ étant trouvés, ils seront utilisés pour construire les solutions variationnelles $|\Psi_{jk}\rangle$ puis les densités électroniques ρ des états occupés, soit :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{jk}^{occ} |\Psi_{jk}(\vec{r})|^2 \quad (\text{II. 21})$$

La base MTO's, construite à partir de la combinaison des solutions des équations de Schrödinger, constitue une base convenable pour calculer les solutions propres $|\Psi_{jk}\rangle$ et les énergies correspondantes E_{jk} .

II.5.1 Linéarisation des orbitales MTO's

La procédure de linéarisation a pour but de construire une base d'orbitales Muffin-Tin linéarisées LMTO's $|\chi_{RL\nu}\rangle$, entièrement indépendante de l'énergie. Ainsi, l'application du principe variationnel à la solution propre $|\Psi_{jk}\rangle = \sum_{RL} |\chi_{RL}\rangle \cdot A_{jk,RL}$, construite à partir de la combinaison linéaire de ces LMTO's, donne lieu à un problème de valeurs propres.

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité et méthode de calcul FP-LMTO

La linéarisation de l'orbitale MTO, à l'intérieur de la sphère \vec{R} , est introduite en termes d'un développement de son onde partielle radiale sous la forme :

$$\begin{aligned} |\varphi_{Rl}(E_{jk})\rangle &= |\varphi_{Rlv}\rangle + \sum_{R'l'} \underbrace{(E_{jk} - E_{Rlv}) \cdot \delta_{RR'} \cdot \delta_{LL'}}_{\text{}} \cdot |\dot{\varphi}_{R'l'v}^\alpha\rangle \\ &= |\varphi_{Rlv}\rangle + \sum_{R'l'} h_{k,R'l'RL} \cdot |\dot{\varphi}_{R'l'v}^\alpha\rangle \end{aligned} \quad (\text{II. 22})$$

avec $|\dot{\varphi}_{Rl}^\alpha\rangle = |\dot{\varphi}_{Rlv}\rangle + o_{Rl}^\alpha \cdot |\varphi_{Rlv}\rangle$.

Le coefficient o_{Rl}^α décrit le paramètre de recouvrement de l'onde partielle avec sa dérivée par rapport à l'énergie, et la grandeur matricielle $h_{k,R'l'RL}$ est choisie de manière à assurer les conditions de continuité et de dérivabilité des orbitales sur la sphère (pour $r_R = S_R$).

De ce fait, l'orbitale LMTO résultante du développement de l'Eq. (II.22) est explicitée sous la forme :

$$|\tilde{\chi}_{Rlv}\rangle = \frac{1}{N_{Rlv}} |\chi_{Rlv}\rangle = |\varphi_{Rlv}\rangle + \sum_{R'l'} |\dot{\varphi}_{R'l'v}^\alpha\rangle \cdot h_{k,R'l'RL} \quad (\text{II. 23})$$

D'une manière générale, un terme supplémentaire est ajouté à l'Eq. (II.23) pour constituer une orbitale LMTO incluant les contributions interstitielles (enveloppes) :

$$|\tilde{\chi}_{Rlv}\rangle = |\varphi_{Rlv}\rangle + \sum_{R'l'} |\dot{\varphi}_{R'l'v}^\alpha\rangle \cdot h_{k,R'l'RL} + \frac{1}{N_{Rlv}} |K_{Rlv}\rangle^i \quad (\text{II. 24})$$

Le dernier terme additionné $\frac{1}{N_{Rlv}} |K_{Rlv}\rangle^i$ représente la partie de l'orbitale LMTO dans la région interstitielle.

II.5.2 Densité électronique et potentiel effectif

La densité électronique est représentée par la relation suivante :

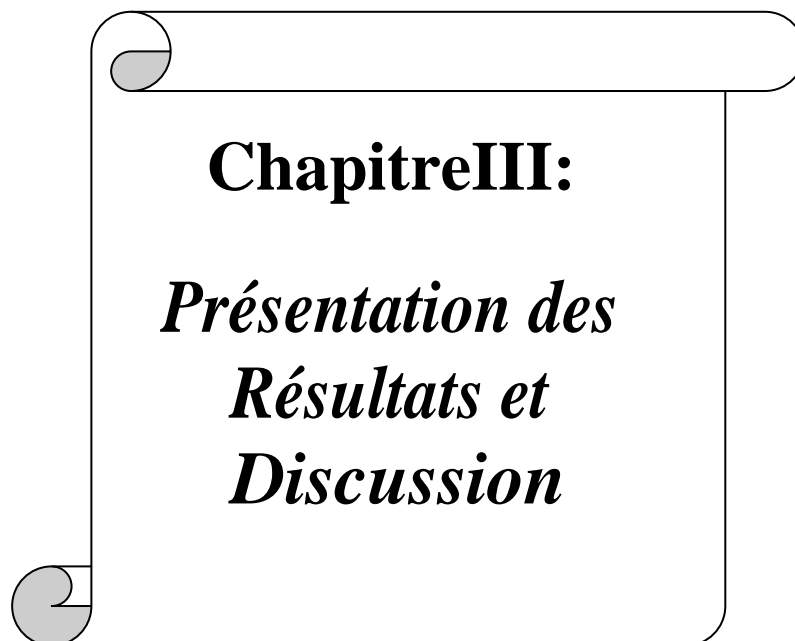
$$n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \sum_R \tilde{n}_R(\vec{r}) - n_R(\vec{r}) \quad (\text{II. 25})$$

Le premier terme désigne la fonction lisse dans la zone interstitielle tandis que le second et le troisième terme correspondent à la partie de la densité électronique à l'intérieur de la sphère MT.

Dans la région interstitielle, le potentiel peut simplement être obtenu par la résolution de l'équation de Poisson. A l'intérieur des sphères, il est développé en harmoniques sphériques.

Références

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev.**136**, (1964) B864.
- [2] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev.**140**, (1965) A1133.
- [3] R. M. Martin, Electronic Structure: Basic Theory and Practical methods, Cambridge University Press, (2004).
- [4] M. Born. J. R. Oppenheimer, Ann. Phys.**84**, (1927) 457.
- [5] Density Functional Theory and the Family of LAPW-methods: a step-by-step introduction S. Cottenier August 6, (2004).
- [6] C. Corminboeuf, F. Tran, J. Weber, J. Mol. Struct.**762**, (2006) 1.
- [7] L.H. Thomas, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. **23**, (1927) 542.
- [8] E.Z. Fermi, Zeitschriftfür Physik **48**, (1928) 73.
- [9] P.G. Jambrina and J. Aldegonde, “InComputer Aided Chemical Engineering”, (2016).
- [10] R. G. Parr and W. Yang., “Density-Functional Theory Of Atoms And Molecules”, Oxford University Press, (1989).
- [11] O.K. Andersen, Phys. Rev.**B 12**, (1975) 3060.



Chapitre III:
*Présentation des
Résultats et
Discussion*

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons effectuer des calculs ab-initio pour étudier la structure électronique et la stabilité structurale de la matrice semi-conductrice hôte de l'oxyde de zinc (ZnO) dans la phase zinc blende, et par la suite, nous exposerons les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés ternaires : $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ (MT=Fe, Co, Mn) pour une compréhension de l'effet de dopage par ces éléments magnétiques sur les différentes propriétés physiques de ZnO. Nous souhaitons obtenir le caractère ferromagnétique de ces composés pour confirmer qu'ils sont de bons candidats pour des applications en spintronique.

III.2 Détails de calculs

Les calculs que nous avons réalisés sont de type ab-initio, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées à potentiel total (FP-LMTO), implémentée dans le code « LM suite 7 » [1]. L'approximation du gradient généralisé, paramétrée par Langreth-Mehl [2], est utilisée pour décrire le potentiel d'échange et de corrélation. Cette approximation est considérée comme très efficace notamment pour l'optimisation géométrique des structures cristallographiques et dans le calcul des propriétés magnétiques de nos composés. La méthode FP-LMTO est basée sur la division de l'espace en 2 régions : une zone constituée de sphères atomiques Muffin-Tin (MT) non chevauchantes de rayons R_{MT} , et d'une région interstitielle située entre les sphères (voir Fig. III.1). Dans les sphères Muffin-Tin, la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique radiale, alors que dans la région interstitielle elle est décrite par des ondes planes. Les rayons Muffin-Tin des atomes Zn et O dans le composé ZnO sont respectivement 2.065 a.u. et 1.699 a.u.

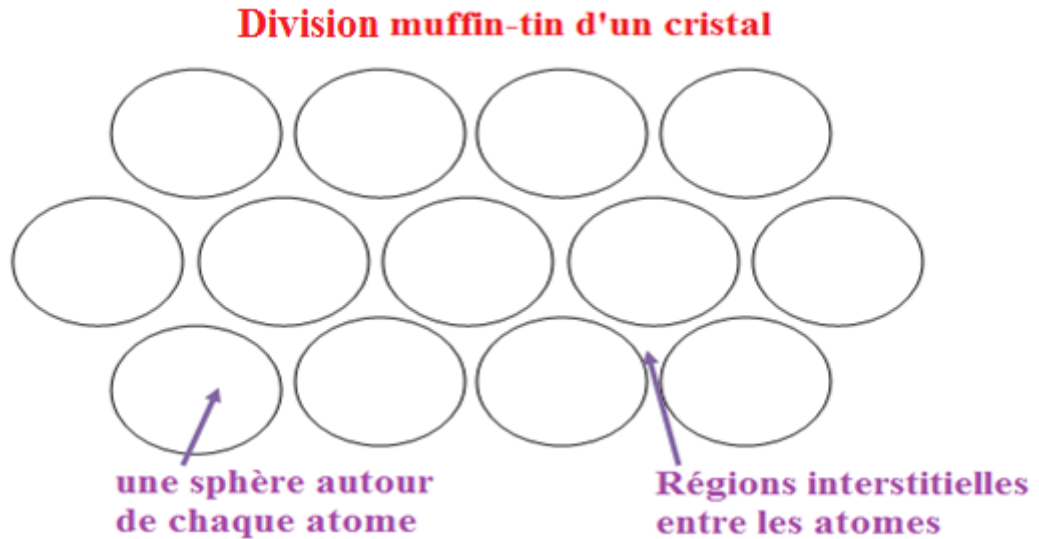


Figure III.1 : Division Muffin-Tin de l'espace d'un cristal.

Selon la réf. [3], la phase zinc-blende de ZnO possède un système cristallin cubique (groupe d'espace $F\bar{4}3m$, $a=b=c=4.60 \text{ \AA}$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$). Le dopage de notre matériau par différents éléments de transition est construit dans un modèle de supercellule $1 \times 1 \times 1$, comme le montre la figure III.2. La supercellule est constituée de 8 atomes : 4 atomes de Zn et 4 atomes de l'O, de telle façon qu'un atome de Zn dans la supercellule est remplacé par un atome de métal de transition. Cette substitution permet d'obtenir une concentration d'impuretés de 25 %. L'un des atomes de Zn est situé au sommet du cube et les trois autres sont situés aux centres des faces et les 4 atomes de l'O, occupant les positions indiquées dans la figure III.2, sont situés dans les vides tétraédriques avec le nombre de coordination 4.

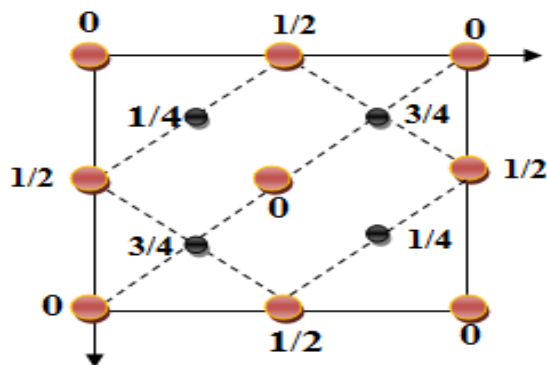


Figure III.2 : Représentation des positions atomiques de Zn et de l'O par projection sur une face du cube.

Chapitre III : Présentation des Résultats et Discussion

Les configurations électroniques du Zinc (Zn), de l'oxygène (O), du cobalt (Co), du fer (Fe) et du manganèse (Mn), à l'état fondamental sont les suivantes :

- Zn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
- O : $1s^2 2s^2 2p^4$
- Co : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
- Fe : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
- Mn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$

Les rayons Muffin-Tin sont respectivement, 2.065 a.u. pour le Zn, le Co, le Fe et le Mn et 1.699 a.u. pour l'O.

Le code «LM suite 7» travaille dans la première zone de Brillouin qui est le volume le plus petit de l'espace réciproque. Pour la structure de type zinc blende, la première zone de Brillouin a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (voir Fig. III.3), et elle présente un centre de symétrie à l'origine noté Γ . Les lignes de haute symétrie sont Δ , Λ , Σ et les points de croisement de chacun de ces axes avec les frontières de la première zone de Brillouin sont les points de haute symétrie et ils jouent un rôle fondamental dans la théorie de structure de bandes.

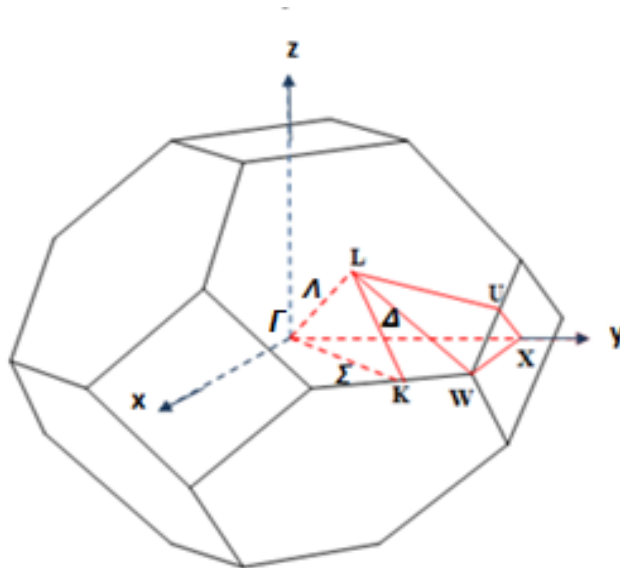


Figure III.3: Représentation de la première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec les axes et les points de haute symétrie.

III.2.1 Tests de convergence

Pour avoir une bonne performance des calculs et par conséquent une bonne précision des résultats, il faut tester la convergence des paramètres numériques de la méthode FP-LMTO. Il existe deux paramètres essentiels dans cette méthode qui doivent être raffinés, afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés : le premier paramètre est l'énergie de coupure GMAX qui est utilisée pour créer le maillage (mesh) de la densité interstitielle et le deuxième paramètre est le nombre de divisions nk qu'on doit choisir selon les trois directions des vecteurs du réseau réciproque.

Les valeurs de GMAX et de nk sont choisies de la manière suivante : d'abord, on fixe la valeur de GMAX à une valeur arbitraire égale à 10 et on calcule l'énergie totale du système en fonction de nk . Puis, on choisit une valeur de nk dans le domaine de convergence de l'énergie totale et on calcule cette dernière en fonction de GMAX. Les courbes représentées par les figures III.4 et III.5 nous ont permis de choisir les valeurs $nk=8$ et $GMAX=10$.

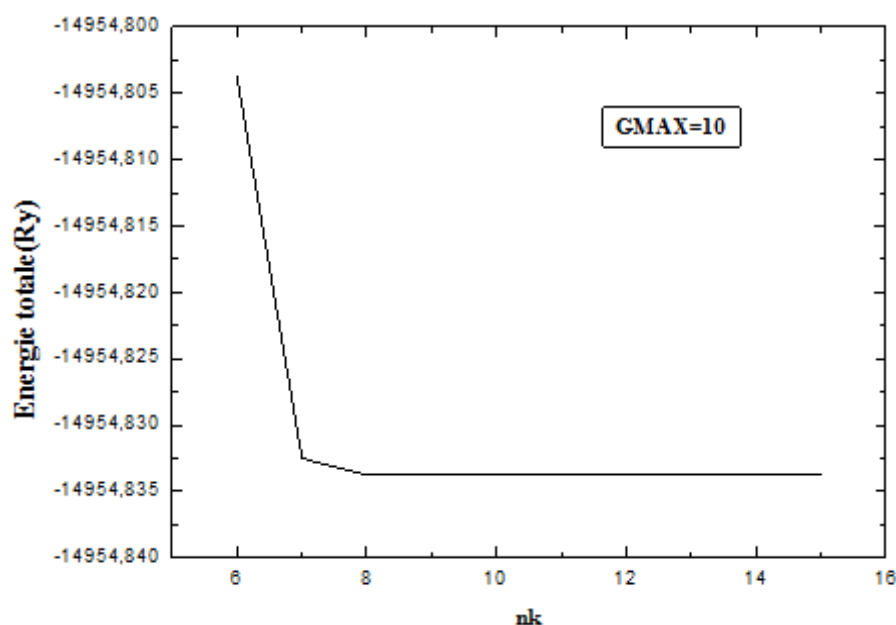


Figure III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de divisions nk Pour une valeur fixe de GMAX.

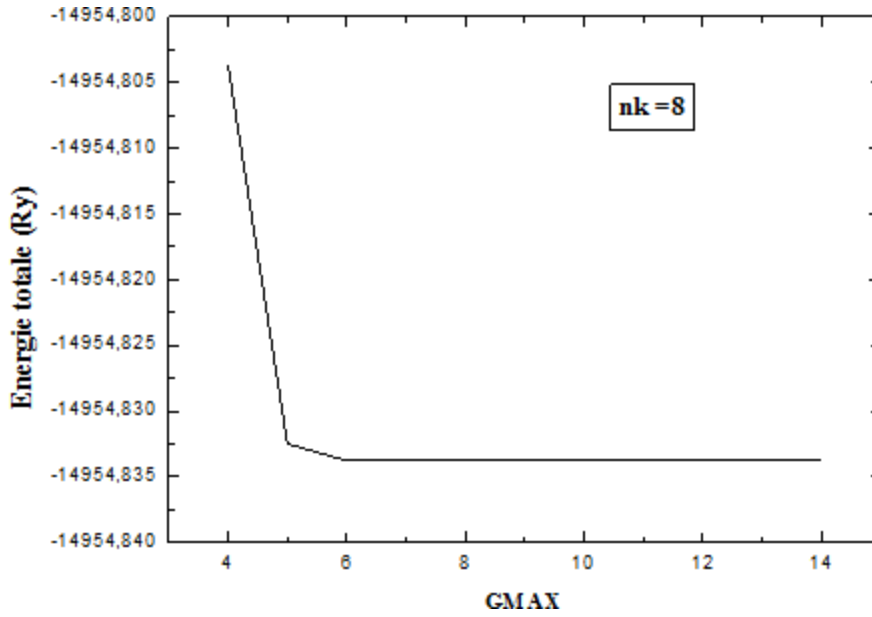


Figure III.5 : Variation de l'énergie totale en fonction de GMAX pour une valeur fixe de nk.

III.3 Etude du semi-conducteur hôte (ZnO)

III.3.1 Propriétés structurales

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales du matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés électroniques et magnétiques. Ainsi, on a commencé le calcul par la détermination de ces propriétés à l'équilibre, notamment le paramètre du réseau a_0 , le module de compression B_0 et sa dérivée B'_0 . C'est la raison pour laquelle nous avons effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre de réseau prises au voisinage du paramètre expérimental $a_0=4.60 \text{ \AA}$ [3]. Ensuite, nous avons interpolé ces valeurs à l'aide de l'équation de Murnaghan [4]:

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

Où E_0 , V_0 , B_0 et B'_0 sont respectivement, l'énergie et le volume à l'équilibre, le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression. Le module de

Chapitre III : Présentation des Résultats et Discussion

compression, qui mesure la résistance du matériau envers un changement de son volume, est évalué par la relation :

$$B_0 = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III. 2})$$

La dérivée du module de compression est donnée par la relation :

$$B'_0 = \frac{\partial B_0}{\partial P} \quad (\text{III. 3})$$

La figure III.6 représente la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseaux a_0 .

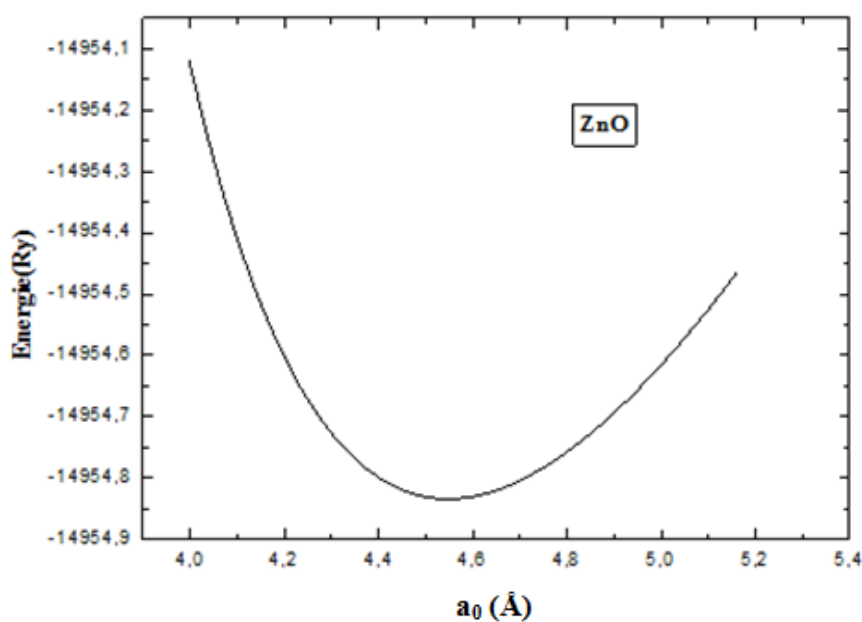


Figure III.6 : Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau de ZnO.

Chapitre III : Présentation des Résultats et Discussion

Les résultats de calcul des paramètres structuraux, à l'équilibre, du composé ZnO dans la phase zinc blende sont regroupés dans le tableau III.1, et sont comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

Tableau III.1: Paramètre de réseau $a_0(\text{Å})$, module de compression B_0 (GPa) et sa dérivée B'_0 du composé ZnO à l'équilibre.

ZnO	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0
Nos calculs	4.5474	151.790	4.417
Résultats théoriques	4.616 ^a , 4.627 ^c , 4.61 ^d , 4.6227 ^e	133.73 ^b , 131.6 ^c , 116 ^d , 129.228 ^e	3.44 ^a , 4.79 ^b , 3.3 ^c , 4.3 ^d , 4.43 ^e
Résultats expérimentaux	4.463 ^f , 4.271 ^a , 4.62 ^d , 4.47 ^e	194 ^c , 228 ^d	4.8 ^c , 4 ^d

^aRéf. [5]

^bRéf.[6]

^cRéf. [7]

^dRéf. [8]

^eRéf. [9]

^fRéf. [10]

On remarque d'après le tableau ci-dessus que les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux reportés dans la littérature.

III.3.2 Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau, à savoir la structure de bandes d'énergie ainsi que les densités d'états (DOS) totales et partielles, réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents atomes de ce matériau et la valeur du gap énergétique, s'il existe.

III.3.2.1 Structure de bandes d'énergie

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde \vec{k} . Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque. Seules

Chapitre III : Présentation des Résultats et Discussion

les directions et les points de hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

On rappelle que les structures électroniques de bandes de l'oxygène et de zinc sont :

O : $1s^2 2s^2 2p^4$

Zn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

où les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constitue la bande de conduction du semi-conducteur ZnO.

La figure III.7 montre la structure de bandes d'énergie de ZnO, calculées le long de différentes lignes de symétrie par l'approximation du gradient généralisé GGA. Nous pouvons facilement observer que le ZnO dans la phase zinc blende a une transition direct au point Γ qui représente le centre de la première zone de Brillouin ($\vec{k} = 0$), étant donné que le maximum de la bande de valence (BV) est situé au point de haute symétrie Γ_v avec le minimum de la bande de conduction (BC) Γ_c dans le même alignement. La valeur de la bande interdite de ZnO est d'environ 2.0781 eV ce qui indique que notre matériau est un semi-conducteur à gap direct.

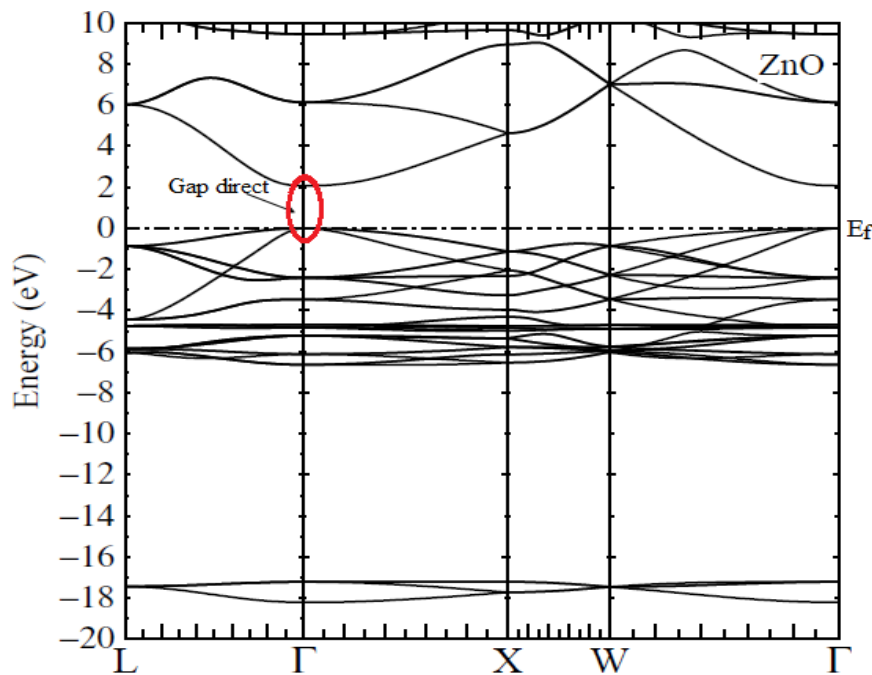


Figure III.7 : Structure de bandes d'énergie du ZnO dans la phase zinc blende.

Chapitre III : Présentation des Résultats et Discussion

Les valeurs calculées du maximum de la bande de valence E_V , du minimum de la bande de conduction E_C , ainsi que la valeur du gap énergétique E_g , sont représentées dans le tableau III.2. Ces valeurs sont comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

Tableau III.2 : Valeurs calculées du maximum de la bande de valence E_V , du minimum de la bande de conduction E_C , ainsi que la valeur du gap énergétique E_g du ZnO.

ZnO	$E_V(\text{eV})$	$E_C(\text{eV})$	$E_g(\text{eV})$
Nos calculs	0.0001	2.0782	2.0781
Résultats théoriques	-	-	0.98 ^g , 0.8 ^h , 0.683 ⁱ 0.65 ^j , 0.71 ^k
Résultats expérimentaux	-	-	3.44 ^l

^gRéf.[11]

^hRéf. [12]

ⁱRéf.[13]

^jRéf. [14]

^kRéf. [15]

^lRéf. [16]

On remarque que la valeur du gap énergétique, obtenue par l'approximation GGA, est largement surestimée par rapport aux valeurs théoriques reportées dans la littérature et sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale. Le désaccord avec la valeur expérimentale peut être expliqué par la déficience de la DFT concernant les semi-conducteurs et les isolants en matière de la sous-estimation du gap [17].

III.3.2.2 Densités d'états électroniques (DOS)

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante qui permet la compréhension des propriétés physiques des matériaux, telles que les propriétés de transport de charges entre les orbitales atomiques et permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau dans les différentes bandes d'énergie.

La figure III.8 représente les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) du ZnO qui sont projetées entre -20 et 12 eV. Le niveau de Fermi E_F est pris

Chapitre III : Présentation des Résultats et Discussion

comme origine des énergies. La densité d'états totale présente deux régions dans la bande de valence : une région comprise entre -18 eV et -17 eV, dominée par les états O-s avec une faible contribution des états Zn-d et une région comprise entre -7 et 0 eV, dominée par les états Zn-d avec une contribution relativement faible des états O-p. La bande de conduction qui s'étend de 2 eV à 12 eV est principalement constituée d'une très faible contribution des états s, p et d de Zn et des états p de l'O. À partir de ces densités d'états, on remarque qu'il y a une forte hybridation entre les états 3d de Zn et les états 2p de l'O.

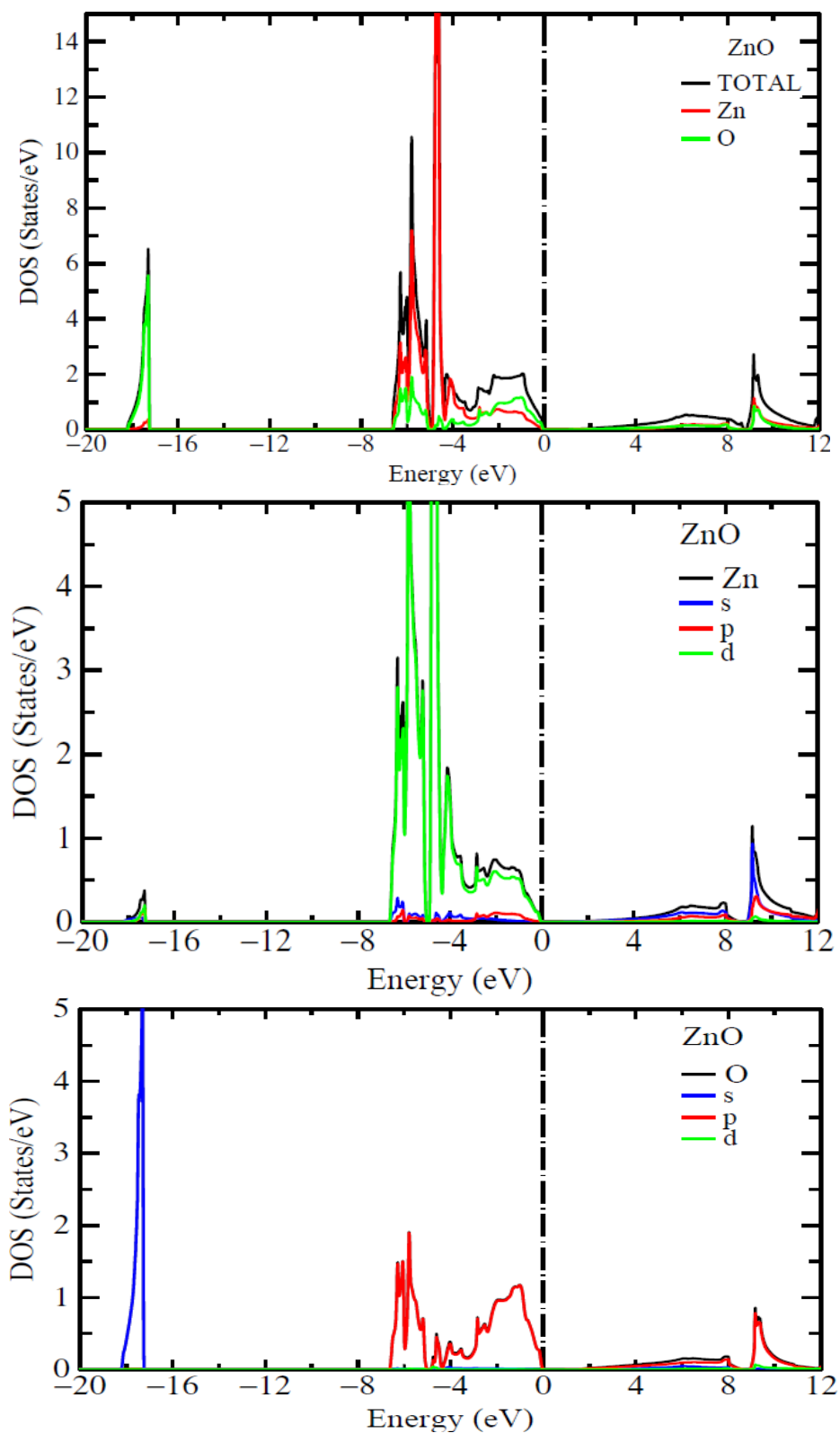


Figure III.8 : Densités d'états électroniques totales et partielles du ZnO dans la phase zinc blende.

III.4 Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ (MT= Co, Fe, Mn)

Les matériaux semi-conducteurs utilisés dans les dispositifs électroniques sont dopés dans des conditions précises pour contrôler la concentration et les régions de dopants. À cet égard, nous avons réalisé cette étude théorique de type ab-initio sur le ZnO dopé par différents métaux de transition afin de prévoir son état ferromagnétique. Nous allons ainsi étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $Zn_{0.75}Co_{0.25}O$, $Zn_{0.75}Fe_{0.25}O$ et $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ obtenus par substitution cationique d'un ion Zn (cation) par un atome du métal de transition dans une supercellule $1 \times 1 \times 1$. Les structures de bandes d'énergie sont calculées dans la zone de Brillouin (BZ) en utilisant la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées, implémentée dans le code « LM Suite 7 » [1]. L'énergie d'échange et de corrélation est décrite par l'approximation du gradient généralisé GGA [2].

III.4.1 Propriétés structurales

Les propriétés structurales de l'état fondamental des semi-conducteurs magnétiques dilués $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ (MT= Co, Fe, Mn) sont déterminées en calculant la variation de l'énergie totale en fonction des paramètres de réseaux a_0 et sont représentées sur les courbes de la figure III.9.

Les résultats obtenus des paramètres de réseau a_0 à l'équilibre, des modules de compression B_0 et leurs dérivées B'_0 des composés $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ (MT= Co, Fe, Mn), sont regroupés dans le tableau III.3 et sont comparés aux valeurs théoriques et expérimentales disponibles.

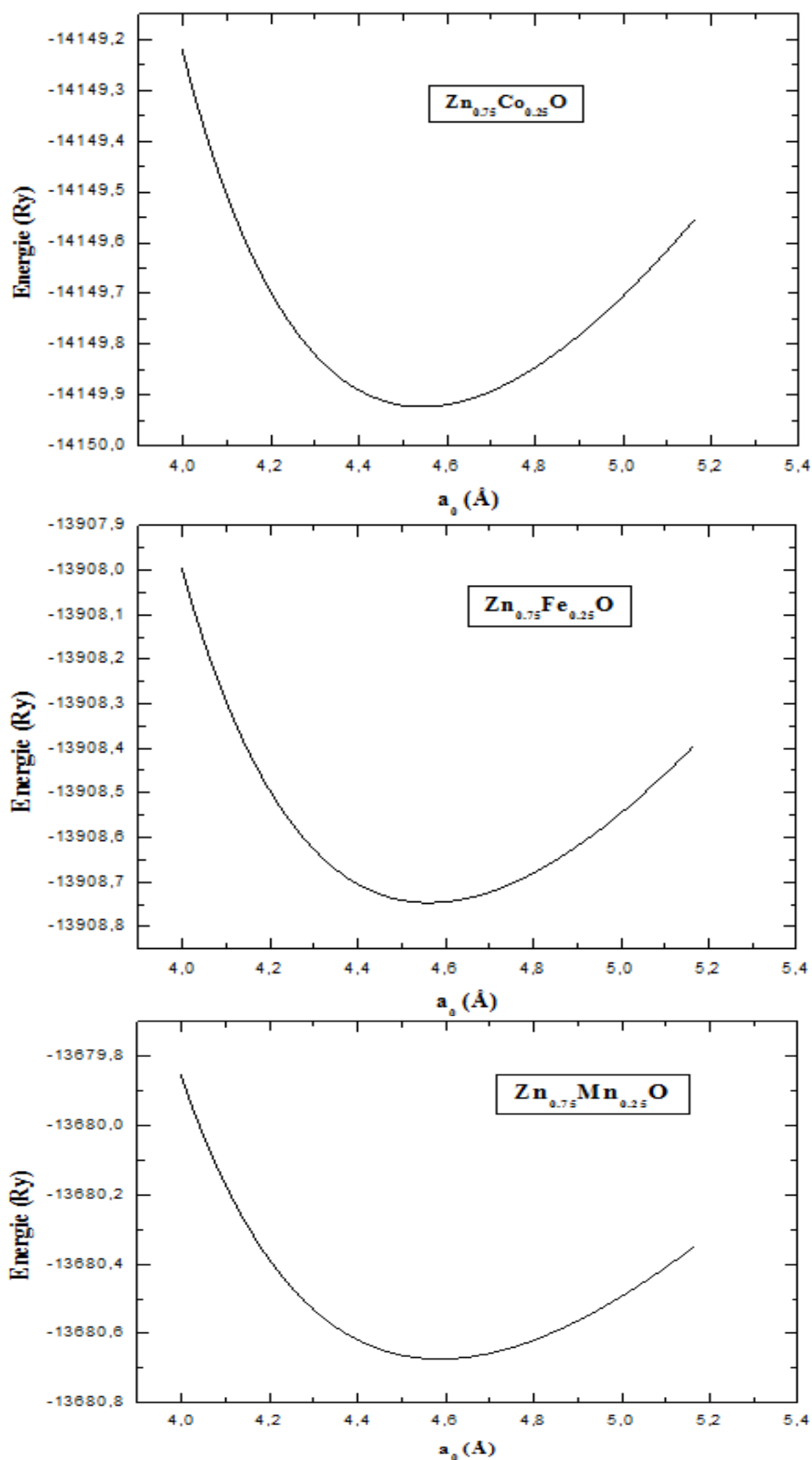


Figure III.9 : Variation de l'énergie totale en fonction des paramètres de réseaux des composés $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ (MT=Co, Fe, Mn).

Chapitre III : Présentation des Résultats et Discussion

Tableau III.3 : Paramètres de réseaux $a_0(\text{Å})$, modules de compression B_0 et leurs dérivées B'_0 des composés $\text{Zn}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{O}$ (MT= Co, Fe, Mn), calculés à l'équilibre.

Composé	a_0 (Å)			B_0 (GPa)			B'_0		
	Nos cal.	Th.	Exp.	Nos cal.	Th.	Exp.	Nos cal.	Th.	Exp.
$\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}$	4.5439	-	-	150.56	-	-	4.475	-	-
$\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$	4.5625	4.56 ⁿ	-	148.29	-	-	4.422	-	-
$\text{Zn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$	4.5863	4.58576 ^o 4.59 ^m	-	145.94	-	-	4.388	-	-

^mRéf. [18]

ⁿRéf. [19]

^oRéf. [20]

Le tableau III.3 montre une variation modérée des valeurs des paramètres de réseau a_0 des composés ternaires $\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$ et $\text{Zn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ par rapport à la valeur 4,5474 Å trouvée pour le ZnO pur. Cela pourrait être dû aux rayons ioniques les plus grands des éléments magnétiques Mn (0,66 Å) et Fe (0,77 Å) relativement à celui de Zn (0,60 Å). Cependant, le paramètre de réseau du composé $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}$ ne révèle pas un changement significatif. D'après les résultats obtenus, nous pouvons globalement dire que nos résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature.

Dans le but d'estimer la stabilité thermodynamique de nos composés, nous avons évalué leurs énergies de formation, exprimées selon la formule suivante [21]:

$$E_f = E_{tot} - E_{pur} + n(E_{atom}^{Zn} - E_{atom}^{MT}) \quad (\text{III. 4})$$

où E_{tot} représente l'énergie totale de la supercellule contenant $n\text{Zn}$ atomes remplacés par $n\text{MT}$ atomes de métaux de transition (MT = Co, Fe ou Mn), E_{pur} est l'énergie du ZnO non dopé. E_{atom}^{Zn} et E_{atom}^{MT} sont respectivement, les énergies par atome de Zn et de Co/Fe/Mn dans la structure zinc blende.

Les valeurs des énergies de formation pour les composés étudiés sont représentées dans le tableau III.4. Nous pouvons constater que les valeurs obtenues prennent un signe négatif qui garantit la stabilité chimique de ces composés dans la phase zinc blende, et signifie la possibilité de les synthétiser expérimentalement. Dans

la mesure de notre connaissance, aucune donnée expérimentale ou théorique ne sont disponibles pour la comparaison.

Tableau III.4 : Energies de formation E_f (eV) des composés $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ (MT=Co, Fe, Mn), calculées à l'équilibre.

composé	E_f (eV)
$Zn_{0.75}Co_{0.25}O$	-0.21
$Zn_{0.75}Fe_{0.25}O$	-0.16
$Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$	-0.10

III.4.2 Structures de bandes d'énergie :

Pour les DMSs à base de ZnO, l'introduction d'une impureté magnétique TM peut donner naissance à des interactions magnétiques ce qui peut modifier la structure de bandes et la densité d'états du semi-conducteur. Ainsi, pour étudier les propriétés électroniques des composés ternaires $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ (MT=Co, Fe, Mn), la structure de bandes d'énergie polarisées en spin est déterminée. Les calculs à spins polarisés pour les semi-conducteurs magnétiques dilués $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ (MT=Co, Fe, Mn) ont été effectués en utilisant séparément le concept des électrons à spin up et spin down.

L'analyse des profils des courbes de structures de bandes d'énergie polarisées en spin, représentées sur la Figures III.10, montre une similitude entre elles; tous les composés étudiés montrent clairement que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se chevauchent au niveau de Fermi pour les canaux de spin up (spin majoritaire), tandis que les états de spin minoritaire (spin down) sont caractérisés par l'existence d'un gap énergétique direct. Ainsi, les composés $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ (MT=Co, Fe, Mn) ont un comportement métallique pour le canal de spin up et un comportement semi-conducteur pour le canal de spin down. Donc, ces composés conservent le caractère semi-conducteur pour l'orientation du spin down. Cela signifie que l'introduction des atomes Co, Fe et Mn de métaux de transition dans la matrice hôte ZnO conduit à un ordre ferromagnétique dans les différents composés.

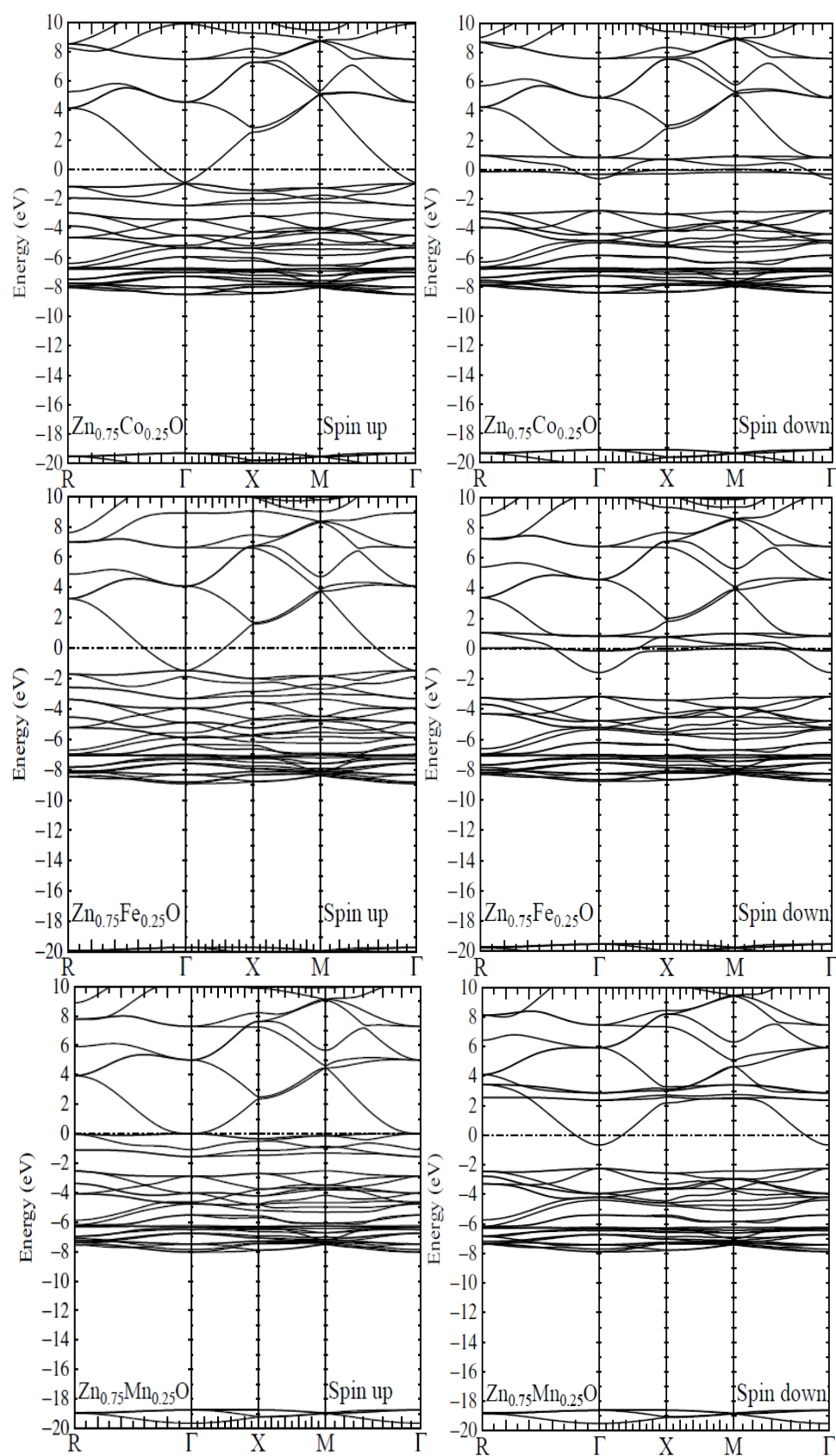


Figure III.10 : Structures de bandes d'énergie polarisées en spin des composés $\text{Zn}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{O}$ (MT= Co, Fe, Mn).

Chapitre III : Présentation des Résultats et Discussion

Nous remarquons également, en observant les bandes d'énergie des composés $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ ($MT=Co, Fe, Mn$), que le niveau de Fermi passe par le minimum de la bande de conduction, et que le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont situés au point Γ de la zone de Brillouin conformément au ZnO non dopé, ce qui préserve la nature du gap direct du ZnO pur. En conclusion, ces composés pourraient être utilisés en spintronique.

Les valeurs calculées des gaps énergétiques E_g sont reportées dans le tableau III.6. On remarque, d'après ces valeurs, que le composé $Zn_{0.75}Co_{0.25}O$ possède le gap énergétique le plus grand, tandis que les deux composés $Zn_{0.75}Fe_{0.25}O$ et $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ possèdent des gaps énergétiques assez proches.

Tableau III.5: Valeurs calculées du maximum de la bande de valence E_V , du minimum de la bande de conduction E_C , ainsi que la valeur du gap énergétique E_g des composés $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ ($MT=Co, Fe, Mn$).

Composé	E_C (eV)	E_V (eV)	E_g (eV)
$Zn_{0.75}Co_{0.25}O$	-0.6063	-2.7972	2.1909
$Zn_{0.75}Fe_{0.25}O$	-1.5761	-3.1659	1.5898
$Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$	-0.6618	-2.2489	1.5871

III.4.3 Densités d'états électroniques (DOS)

Afin de comprendre l'origine du ferromagnétisme induit par l'effet de dopage substitutionnel par des éléments magnétiques Co, Fe et Mn dans la matrice semi-conductrice hôte zinc blende, et pour décrire la contribution de chaque atome et de chaque orbitale aux structures de bandes électroniques, nous avons calculé les densités d'états totales TDOS et partielles PDOS des composés $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ ($MT=Co, Fe, Mn$).

Les figures III.11, III.12 et III.13 illustrent les densités d'états totales et partielles des composés $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ ($MT=Co, Fe, Mn$), calculées dans la zone de Brillouin (BZ), en utilisant l'approximation GGA.

La figure III.11 montre que la région la plus profonde de la bande de valence de spins majoritaire et minoritaire du composé ternaire $Zn_{0.75}Co_{0.25}O$, située dans

Chapitre III : Présentation des Résultats et Discussion

l'intervalle d'énergie de -20 eV à -19 eV, est occupée par les états O-s avec une très faible contribution des états Zn-d et Co-d. La région intermédiaire du spin majoritaire et supérieure du spin minoritaire de la bande de valence, située dans l'intervalle d'énergie de -8.6 eV à -3 eV, est principalement constituée des états Zn-d et O-p et d'une petite contribution des Co-d. La région supérieure de la bande de valence du spin majoritaire, située dans l'intervalle d'énergie de -2.4 eV à -1 eV et du spin minoritaire, située dans l'intervalle d'énergie de -0.4 eV à 0 eV, est principalement constituée des états Co-d et O-p. Enfin, La partie inférieure de la bande de conduction du spin minoritaire est dominée par les états Co-d avec une petite contribution des états O-p.

De manière semblable, la figure III.12 montre que la région la plus profonde de la bande de valence de spins majoritaire et minoritaire du composé ternaire $\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$, située entre -20 eV et -19.4 eV, est dominée par les états O-s avec une très faible contribution des états Fe-d et Zn-d. De plus, la région intermédiaire du spin majoritaire et supérieure du spin minoritaire de la bande de valence, située dans l'intervalle d'énergie de -9 eV à -3 eV, est principalement constituée des états Zn-d et O-p et d'une faible contribution des états Fe-d. La région supérieure du spin majoritaire, située entre -3 eV et -1.4 eV, est dominée par les états O-p et Fe-d avec une faible contribution des états Zn-d. Enfin, la région inférieure de la bande de conduction du spin minoritaire est dominée par les états Fe-d avec une petite contribution des états O-p.

De même, les profils des densités d'états totales et partielles, illustrés sur la figure III.13, du composé $\text{Zn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ indiquent que les états de spins majoritaire et minoritaire de la partie inférieure de la bande de valence, située entre -20 eV et -18.8 eV, sont dominés par les états O-s avec une faible contribution des états Zn-d et Mn-d. De plus, la région intermédiaire du spin majoritaire et supérieure du spin minoritaire de la bande de valence, située dans l'intervalle d'énergie de -8 eV à -2.5 eV, est principalement constituée des états Zn-d et O-p avec une faible contribution des états Mn-d. La région supérieure du spin majoritaire, située entre -1.8 eV et 0 eV, est dominée par les états O-p et Mn-d avec une faible contribution des états Zn-d. Enfin, la région inférieure de la bande de conduction du spin minoritaire est dominée par les états Mn-d avec une contribution des états O-p.

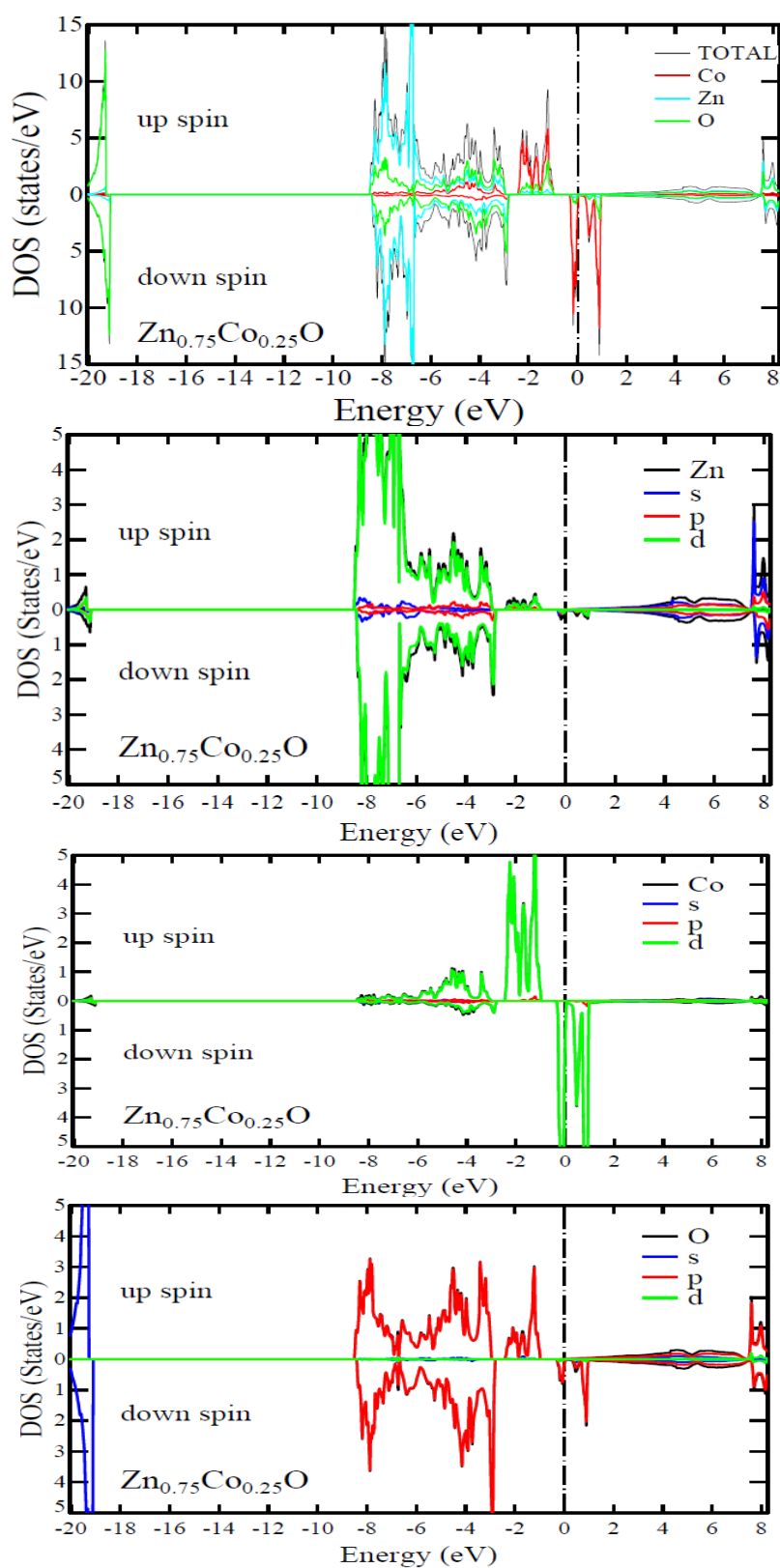


Figure III.11 : Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $Zn_{0.75}Co_{0.25}O$.

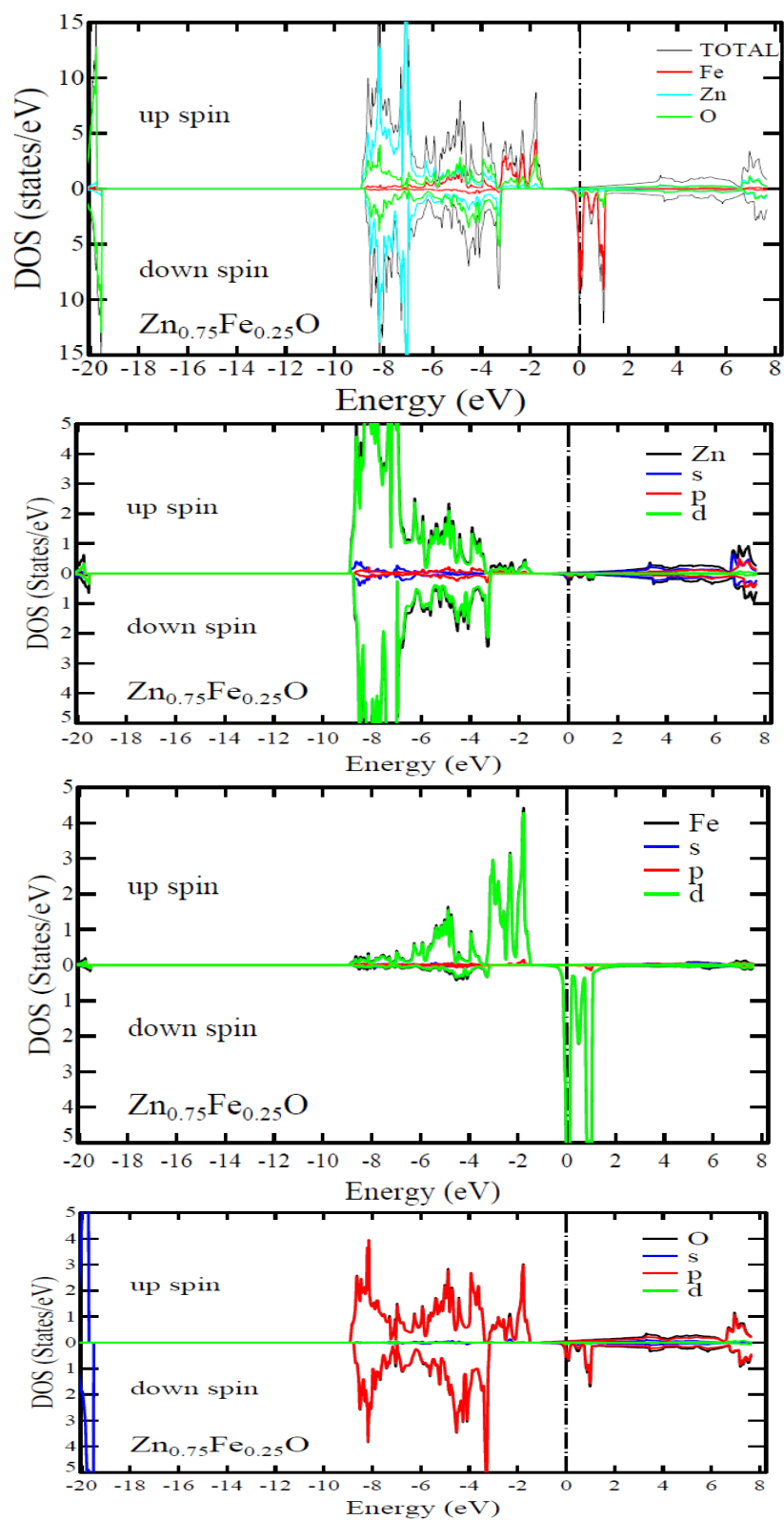


Figure III.12 : Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $Zn_{0.75}Fe_{0.25}O$.

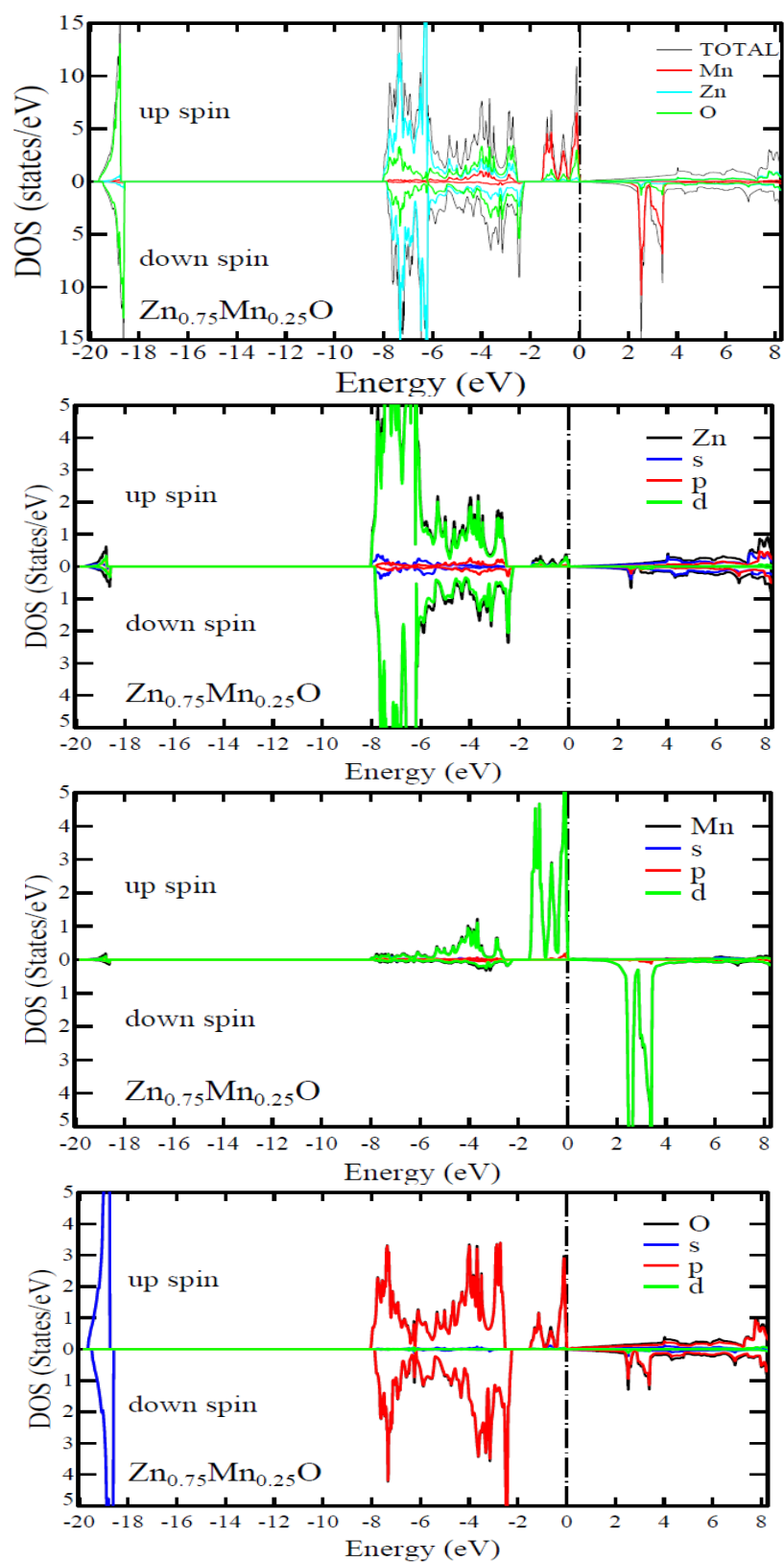


Figure III.13 : Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$.

Donc, on constate de manière globale que le ferromagnétisme induit dans nos composés, est étroitement lié aux états 3d des atomes d'impuretés Co, Fe et Mn qui surgissent autour du niveau E_F de Fermi et qui jouent un rôle majeur dans l'apparition de ce comportement. Par conséquent, les états Co/Fe/Mn-3d du spin majoritaire sont complètement occupés, alors que ceux du spin minoritaire sont complètement vides pour le composé $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ et partiellement occupés pour les composés $Zn_{0.75}Fe_{0.25}O$ et $Zn_{0.75}Co_{0.25}O$.

III.4.4 Propriétés magnétiques

La connaissance du moment magnétique total d'un matériau est un facteur très important lors de l'étude de ses propriétés magnétiques, car il nous renseigne sur le champ magnétique que possède le matériau ou les éléments qui le constituent. Pour un moment magnétique non nul, le nombre d'occupation total des orbitales de spin majoritaire (spin up) et de spin minoritaire (spin down) ne doit pas être le même.

Afin d'élucider l'origine du magnétisme apparus dans nos composés, nous avons calculé les moments magnétiques totaux des composés $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ (TM = Co, Fe, Mn) et les moments magnétiques locaux des atomes Zn, O, Co, Fe et Mn. Les résultats trouvés sont reportés dans le tableau III.6 et sont comparés aux résultats trouvés dans la littérature. On peut clairement voir, à partir de ces résultats, que les trois composés possèdent de moments magnétiques totaux non nuls et que ces moments proviennent principalement des atomes d'impuretés magnétiques qui possèdent les plus grands moments locaux.

Tableau III.6 : Valeurs calculées des moments magnétiques totaux, M^{Tot} (μ_B) et moments magnétiques locaux des atomes Co, Fe, Mn, Zn et O, $m(\mu_B)$ des composés $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ (MT=Co, Fe, Mn).

composé	M_{tot} (μ_B)		m^{MT} (μ_B)		m^{Zn} (μ_B)		m^O (μ_B)	
	Nos cal.	Th.	Nos cal.	Th.	Nos cal.	Th.	Nos cal.	Th.
$Zn_{0.75}Co_{0.25}O$	3.0315		1.7939		0.0112		0.0350	
$Zn_{0.75}Fe_{0.25}O$	4.2261		2.4386	3.22 ^P	0.0134		0.0428	
$Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$	4.9729	2.5 ^m	2.7354	3.88 ^m	-0.0010	0.0172 ^m	0.0202	0.0574 ^m

^mRéf. [18]

^PRéf. [22]

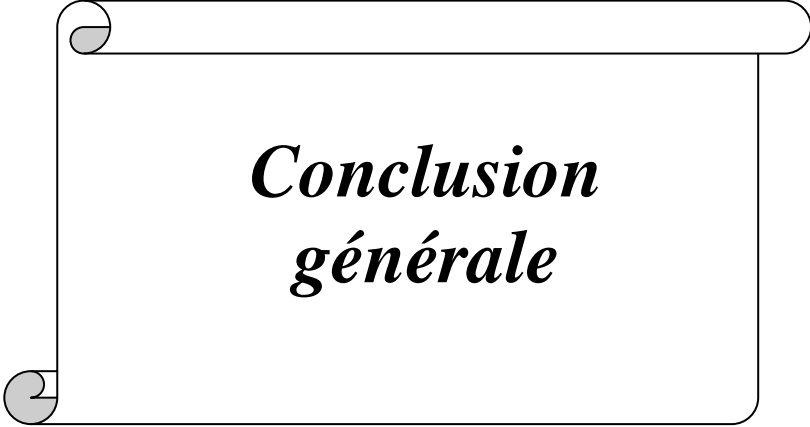
D'autre part, l'hybridation entre les états O-p et les états Co/Fe/Mn-d réduit les valeurs des moments magnétiques des impuretés Co, Fe et Mn et produit de petits moments magnétiques locaux sur les atomes non-magnétiques Zn et O. Cette hybridation joue un rôle déterminant dans la formation de moments magnétiques induits dans nos composés. En effet, les éléments magnétiques Co/Fe/Mn, introduits par substitution dans le système cristallographique ZnO, provoquent des interactions magnétiques entre les ions de la matrice hôte Zn et O et modifient le nombre des états de spin majoritaire et de spin minoritaire dans la bande de valence. De ce fait, les états de spin majoritaire de Co, Fe et Mn sont occupés, tandis que les états de spin minoritaire sont partiellement occupés dans le cas des composés $Zn_{0.75}Co_{0.25}O$ et $Zn_{0.75}Fe_{0.25}O$ et complètement vides dans le cas du composé $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$. En conséquence, dans le cas de spin majoritaire, les états des ions O deviennent plus occupés que les états de spin minoritaire et donc, les moments magnétiques induits des ions O sont parallèles à ceux des ions Co/Fe/Mn pour les composés $Zn_{0.75}Co_{0.25}O$ (MT=Co, Fe, Mn). De la même façon, les cations Zn interagissent avec les ions O et, par conséquent, le couplage magnétique de Zn et O est également ferromagnétique.

Références

- [1] Physical Properties of Solids, “The use of LMTO Method”, Eds. Hugues Dreyssé, Springer Lecture Notes, Workshop Mont Saint Odille, France, 1988, Springer Berlin, (2000), p. 114-147.
- [2] D.C. Langreth, M.J. Meht, Phys. Rev. **B 28**, (1983) 1809.
- [3] J.E. Jaffe, A.C. Hess, Phys. Rev. **B 48**, (1993) 7903.
- [4] F.D. Murnaghan, Proceedings of the National Academy of Sciences **30**, (1944) 244.
- [5] A. S. Mohammadi, S. M. Baizae and H. salehi, World Appl. Sci. J. **14 (10)**, (2011) 1530.
- [6] Z.Charifi, H. Baaziz, and Ali HussainReshak, Phys. Stat. Sol. (b) **244**, (2007) 3154.
- [7] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, Phy. Rev. **B73**, (2006) 245212.
- [8] A.J. Cinthia, G.Sudhapriyanga, procediaMater.Sci. **5**, (2014) 1034.
- [9] H.I.Berrezouga, A.E. Merada, A. Zergab, Z.Sari Hassoun, Ener.Procedia**74**, (2015) 1517.
- [10] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, J. Appl. Phys. **98**, (2005) 041301.
- [11] S.X.Cui, W.X.Feng, H.Q.Hu, Z.B.Feng, Y.X.Wang, J.Alloys. Compds.**476**, (2009) 306.
- [12] B. Amrani, I. Chiboub, S. Hiadsi, T. Benmessabih, N. Hamdadou, Solid State Commun.**137 (7)**, (2006) 395.
- [13] Ul. HaqBakhtiar, R.Ahmed, R.Khenat, M.Ahmed, R.Hussain, Mater. Sci. Semicond. Process.**16(4)**, (2013) 1162.
- [14] A. Ashrzafi, C. Jagadish, J.Appl. Phys. **102**, (2007) 071101.
- [15] Y.Z. Zhu, G.D. Chen, H.G. Ye, Phys. Rev. B **77** (2008) 245209.
- [16] A.A. Ashrafi, A.Ueta, H. Kumano, I. Suemune, J. Cryst. Growth **221**, (2000) 435.
- [17] W. Koch, M.C. Holthausen, A chemist’s Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH, 2000, Weinheim, Germany.
- [18] B. UIHaq, R. Ahmed, A. Shaari, A. Afaq, B.A. Tahir, R. Khenata, Mater. Sci. Semicond. Process.**29**, (2015) 256.
- [19] B. UIHaq, R. Ahmed, A.Shaari, N. Ali, Y. Al-Douri, A.H.Reshak, Mater.Sci. Semicond.Process.**43**, (2016) 123.

Chapitre III : Présentation des Résultats et Discussion

- [20] F.Z.Bouchareb, « Etude ab-initio de Propriétés Electroniques de ZnO/MgO/CdO: Effets de Polarisation » Thèse de Doctorat, Université d'Oran, 2014.
- [21] H. Yahi, A. Meddour, J. Magn. Mater. **401**, (2016) 116.
- [22] S. Ghosh, Q. Wang, G.P. Das, Puru Jena, Phys. Rev. **B 81 (23)**, (2010) 235215.



***Conclusion
générale***

Conclusion générale

Le travail que nous avons mené est porté sur l'étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur ZnO pur et des composés ternaires $Zn_{0.75}MT_{0.25}O$ ($MT = Co, Fe, Mn$), obtenus par un dopage substitutionnelle de la matrice semi-conductrice ZnO hôte. Les calculs sont effectués en utilisant la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées à potentiel total (FP-LMTO,) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation du gradient généralisé GGA.

Les résultats obtenus ont fourni des indications précises sur les différentes grandeurs physiques telles que la constante de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa première dérivée B'_0 , l'énergie de formation E_f , la largeur de la bande interdite E_g , et les moments magnétiques totaux et locaux.

Nous avons commencé notre travail par l'étude des propriétés structurales de l'alliage binaire ZnO tels que la constante de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa première dérivée B'_0 . Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature. Les calculs de la structure électronique de ZnO montrent clairement la présence d'un gap direct de valeur largement surestimée par rapport aux valeurs théoriques reportées dans la littérature et sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale. Le désaccord avec la valeur expérimentale peut s'expliquer par la déficience de la DFT concernant les semi-conducteurs et les isolants en ce qui concerne la sous-estimation du gap. Il s'agit d'une limitation bien connue de la DFT qui ne traite que l'état fondamental et exclut les états excités.

Après, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $Zn_{0.75}Co_{0.25}O$, $Zn_{0.75}Fe_{0.25}O$ et $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$. Nous avons déterminé leurs paramètres de réseau à l'équilibre a_0 , leurs modules de compressibilité B_0 et leurs premières dérivées B'_0 ainsi que leurs énergies de formations E_f . Nous avons trouvé des valeurs négatives des énergies de formation ce qui semble indiquer que nos composés peuvent être réalisés expérimentalement.

L'étude de la structure électronique montre que ces composés sont des semi-conducteurs ferromagnétiques. De plus, l'étude des propriétés magnétiques montre

Conclusion générale

que l'hybridation $p-d$ entre les états $O-p$ et les états $Co/Fe/Mn-d$ réduit le moment magnétique de Co, Fe et Mn, de leurs valeurs de charge d'espace libre, et produit des moments magnétiques sur les sites non magnétiques Zn et O. De ce fait, les composés étudiés peuvent être considérés comme de bons candidats pour des applications dans les dispositifs spintroniques.

L'étude ab-initio que nous avons menée s'inscrit dans le cadre des grands efforts théoriques pour explorer les différentes propriétés et qui sera certainement très utile pour l'interprétation des futures données expérimentales.