

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار ثليجي الأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT : Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Physique
Option : Physique des matériaux

Par :
KORRIBI Abedeldjalil

THEME

Etude basée sur la DFT du solution solide $Zn_{1-x}Ni_xO$

Soutenu publiquement le : 23-09-2020 devant le jury composé de :

<i>Mr. LAGOUN Brahim</i>	<i>M.C.A</i>	<i>Président</i>
<i>Mme. HAMDJ Rekuia</i>	<i>M.A.A</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. SOULEH Kouider</i>	<i>M.A.A</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Mlle. AMEUR Anfel</i>		<i>Co-Rapporteur</i>

Année Universitaire 2019/2020

DEDICACE

En cette circonstance, je dédie le présent mémoire à :

MA MÈRE pour leur affection et amour

*MON PÈRE a toujours été un soutien, et protecteur à
travers ses multiples appels, et conseils,*

*mes sœurs et frères **ABD ELOUAHAB** , **ABD***

***ELLATIF** et **AMEL** pour leur encouragement et leur
soutien,*

A toute la famille,. Et tous mes amis.

*A tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la
science. Et à tous ceux qui ont utilisé la science pour
le bien. Et la prospérité de l'humanité*



Remerciements

En premier lieu,

Nous remercions DIEU tout puissant de nous avoir aidées pour arriver à terme de ce travail.

Nous tenant à exprimer notre grande reconnaissance et profonde gratitude à :

Mon encadreur K. SOULEH et mon Co encadreur A. AMER , pour avoir encadré ce travail, sa patience, et ses conseils pour le bon déroulement de ce travail.

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **LAGOUN Brahim**, Maître de Conférences-A à l'Université de Laghouat, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Mes vifs remerciements vont également aux Mm **HAMDI Rukiaa** pour l'intérêt qui 'ils ont porté à mon initiation à la recherche en acceptant d'examiner ce travail et de l'enrichir par leurs propositions*

Nous remercions notre famille pour leurs aides durant nos études et leurs soutiens, pour que nous arrivions à ce merveilleux instant.

Enfin,

*nous tenons à remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin, dans la réalisation de ce travail
A tous un grand merci.*

A,korribi



SOMMAIRE

Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Semi-Conducteur Magnétique Diluée	
Introduction :.....	5
I. Introduction aux milieux matériels :	5
I-1. Les matériaux conducteurs :	5
I-2. Les isolants :	5
I-3. Les semi-conducteurs :	6
I-3-1. Semi-conducteur pur ou intrinsèque.....	6
I-3-2. Semi-conducteurs extrinsèques.....	6
II. Les solutions solides de substitution :	7
II-1. Les conductions des solutions solides de substitution :	8
III. Origine du ferromagnétisme :	8
IV. Semi-conducteur magnétique dilué (DMS) :	8
IV-1. Familles de semi-conducteurs magnétiques :	9
IV-1-1. Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique.....	9
IV-1-2. Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations(DMS) :.....	10
IV-2. Les avantages des DMS à base de semi-conducteurs III-V et II- VI :	11
V. Importance du semi-conducteur magnétique dilué :	11
VI. Généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO) :	11
VI.1. Propriétés structurales cristallines :	12
VI.2. Structure électrique de bandes :	13
VII. Conclusion.....	14
Chapitre II : Le Cadre Théorique	
Introduction :.....	19
II. Les approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger.....	19
II. 2. L'approximation de Hartree et Hartree-Fock.....	20
III. Fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :.....	21
III. 1. Principe :	22
III. 2. La densité électronique :	22
III. 2.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	23
III. 3. Fonctionnelle d'échange-corrélation :	23
III. 3. 1. Approximation de la densité locale (LDA).....	23
III. 3. 2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :.....	24



III. 3. 3. L'approximation de Becke et Johnson modifié (mBJ).....	24
IV. Implémentation de la DFT pour les systèmes cristallins :	25
IV. 1. Echantillonnage de la zone de Brillouin:	26
IV. 2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :	26
IV. 2. 1. Principe de la méthode FP-LAPW	28
V. Le code WIEN2K	29
Références	31

Chapitre III : Résultats et Discussions

Introduction :.....	33
III- Propriétés structurales :	34
IV- propriétés magnétiques	36
V-Propriétés électroniques :	36
V.1 -Structures de bandes électroniques :.....	37
V.3 Densité de charge électronique :	44
VI- Les propriétés optiques :.....	45
VI.1- La fonction diélectrique :	46
VI.2- l'indice de réfraction $n(\omega)$:	53
VI.3. Le Coefficient d'Absorption $\alpha(\omega)$:	54
VI.4. La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$:.....	55
Références	57
Conclusion generale	59

Liste des figures

FIGURE I. 1.GENERATION D'ELECTRONS ET DE TROUS LIBRES POUR UN SEMI-CONDUCTEUR	7
FIGURE I. 2.TYPE DE SOLUTIONS SOLIDES DE SUBSTITUTION.....	7
FIGURE I. 3.FAMILLES DE SEMI-CONDUCTEURS MAGNETIQUES	9
FIGURE I. 4.REPRESENTATION DES STRUCTURES CRISTALLINES DU ZNO.....	12
FIGURE I. 5.STRUCTURE WURTZITE- HEXAGONAL	13
FIGURE I. 6.: STRUCTURE ELECTRONIQUE DE ZNO.....	14
FIGURE II. 1.PARTITION DE LA MAILLE UNITAIRE EN SPHERE ATOMIQUE ET EN REGION INTERSTITIELLE	29
FIGURE III. 1.SUPERCELLULE (2x2x1) DE ZNO.....	34
FIGURE III. 2.VARIATION DES PARAMETRES DE RESEAU A ET C (WURTZITE) DE $Zn_{1-x}Ni_xO$ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION X EN Ni	35
FIGURE III. 3.VARIATION DU MOMENT MAGNETIQUE DE $Zn_{1-x}Ni_xO$ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE Ni.	36
FIGURE III. 4.LA PREMIERE ZONE DE BRILLOUIN ET LES DIRECTIONS DE HAUTE SYMETRIE DE LA PHASE HEXAGONALE	37
FIGURE III. 5.STRUCTURE DES BANDES ELECTRONIQUES DES ZNO.	38
FIGURE III. 6.STRUCTURES DES BANDES ELECTRONIQUES POUR SPIN UP ET SPIN DOWN DU $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$	38
FIGURE III. 7. STRUCTURES DES BANDES ELECTRONIQUES POUR SPIN UP ET SPIN DOWN DU $Zn_{0,5}Ni_{0,5}O$	38
FIGURE III. 8.STRUCTURES DES BANDES ELECTRONIQUES POUR SPIN UP ET SPIN DOWN DU $Zn_{0,25}Ni_{0,75}O$	39
FIGURE III. 9.STRUCTURES DES BANDES ELECTRONIQUES POUR SPIN UP ET SPIN DOWN DU NiO.....	39
FIGURE III. 10.VARIATION DE L'ENERGIE DU GAP DU $Zn_{1-x}Ni_xO$ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION X EN Ni	40
FIGURE III. 11.DENSITE D'ETAT TOTAL ET PARTIELLE DU ZNO.....	41
FIGURE III. 12.DENSITE D'ETAT TOTAL ET PARTIELLE DU $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$	42
FIGURE III. 13.DENSITE D'ETAT TOTAL ET PARTIELLE DU $Zn_{0,5}Ni_{0,5}O$	42
FIGURE III. 14.DENSITE D'ETAT TOTAL ET PARTIELLE DU $Zn_{0,25}Ni_{0,75}O$	43
FIGURE III. 15.DENSITE D'ETAT TOTAL ET PARTIELLE DU NiO	43
FIGURE III. 16.DENSITE DE CHARGE ELECTRONIQUE DU $Zn_{1-x}Ni_xO$	45
FIGURE III. 17.ILLUSTRE LES VARIATIONS DE LA PARTIE IMAGINAIRE ET REELLE DE LA FONCTION DIELECTRIQUE EN FONCTION DE L'ENERGIE POUR $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0 \leq X \leq 1$)	49
FIGURE III. 18. L'ABSORPTION $A(\omega)$, LES INDICES DE REFRACTION $n(\omega)$, LA PERTE D'ENERGIE $L(\omega)$ ET REFLECTIVITE $R(\omega)$ DU $Zn_{1-x}Ni_xO$	53
FIGURE III. 19.L'INDICE DE REFRACTION DANS LES DEUX DIRECTIONS EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE Ni DANS WURTZITE HEXAGONALE $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0 \leq X \leq 1$)	54
FIGURE III. 20.VARIATION DE GAP OPTIQUE DU $Zn_{1-x}Ni_xO$ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION X EN Ni.....	55
FIGURE III. 21.VARIATION DE FREQUENCE DE PLASMA ω_p DU $Zn_{1-x}Ni_xO$ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION X EN Ni.	56



Liste des tableaux

TABLEAU I. 1.COMPARAISON ENTRE LES PROPRIETES DES STRUCTURES DE ZNO.....	12
TABLEAU III. 1.LES PARAMETRES DE MAILLE A ET C ET VOLUME V DU $Zn_{1-x}Ni_xO$	35
TABLEAU III. 2.VALEURS CALCULEES DES MOMENTS MAGNETIQUES TOTAUX DE $Zn_{1-x}Ni_xO$	36
TABLEAU III. 3.VALEURS DE L'ENERGIES DU GAP DU $Zn_{1-x}Ni_xO$	40
TABLEAU III. 4.- LES INDICES DE REFRACTION STATIQUE $n(0)$ CALCULES POUR LES COMPOSES	53
TABLEAU III. 5.LES GAPS OPTIQUES DU $Zn_{1-x}Ni_xO$	54
TABLEAU III. 6 FREQUENCES DU PLASMA DU $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0 \leq X \leq 1$).....	56

INTRODUCTION GENERAL

Introduction Générale

Depuis l'apparition du premier transistor en 1954, la microélectronique classique, est basée sur le contrôle de porteurs de charge électrique. Les composants utilisant des transistors sont réalisés avec des matériaux semi-conducteurs, majoritairement à base de silicium. Les phénomènes physiques à l'origine des fonctionnalités obtenues mettent en jeu des processus complexes d'injection et de recombinaison des porteurs (électrons et trous) dans le matériau semi-conducteur, dont les caractéristiques varient localement par dopage ou par la réalisation d'hétéro-structures en multicouches.

L'amélioration continue des performances des circuits électroniques, l'électronique basée sur le transport de charge (négative pour les électrons ou positive pour les trous), sur lesquels on applique des champs électriques, se confronte actuellement à des limites technologiques: notamment La demande importante de nouveaux dispositifs de plus en plus performants (vitesse, consommation...) et miniaturisés, conduit au développement de nouvelles fonctionnalités de l'électronique et recherche de nouveaux matériaux. Ainsi, une autre famille de composants est réalisée à partir de matériaux magnétiques, qui ouvrent de nouvelles perspectives dans le domaine du traitement de l'information. Reposent sur des phénomènes purement quantiques, lesquels s'expriment à l'échelle atomique. Ceux ci utilisent une caractéristique quantique des électrons : ces charges électriques en mouvement de rotation sur elles mêmes, possèdent un moment magnétique propre appelé spin. La combinaison de la charge électrique et la manipulation du spin électronique donne un nouveau degré de liberté et ouvre la voie à une nouvelle électronique qui est à la base de l'électronique du spin [1].

Aujourd'hui, l'électronique de spin est à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre de défis technologiques qui conditionnent la réalisation de nouveaux dispositifs. Parmi ces matériaux, font partie les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS : Diluted Magnetic Semiconductor). Il s'agit de semi-conducteurs dans lesquels des atomes magnétiques (métaux de transition ou terres rares) sont introduits en concentrations suffisantes (quelques % ou plus). En effet, le dopage d'un semi-conducteur avec un élément magnétique est susceptible de lui conférer les propriétés d'un matériau ferromagnétique, tout en conservant le caractère semi-conducteur. Cela permet de manipuler l'état de spin des porteurs ainsi que la densité de porteurs, par l'intermédiaire de champs magnétiques et électriques [2].

Introduction Générale

Les études ab-initio menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, et ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales. Nous avons utilisé dans nos travaux le code wien2k, basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [3] duquel l'énergie d'échange et de corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé (GGAWC) de Z. Wu, R.E.Cohen [4].

Au cours de ce travail on s'est intéressé à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $Zn_{1-x}Ni_xO$ par des méthodes ab-initio basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Le travail est exposé en trois chapitres.

Le **premier chapitre** est consacré à la présentation d'un certain nombre de notions fondamentales et outils de base en physique et de structure cristallographique des semi-conducteurs à base de ZnO, et des différentes familles de semi-conducteurs magnétiques, et les avantages des DMS.

Le **deuxième chapitre** concerne la description de la méthode de calcul ab-initio qui représente le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que la méthode de FP-LAPW de premier principe avec fonction d'approximation de GGA. Implémentée dans le code Wien2k.

Le **troisième chapitre** expose les résultats de l'étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques du ZnO dopé au nickel et leurs interprétations.

Enfin, le manuscrit se termine par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus dans le cadre de cette étude et des perspectives de ce travail sont proposées.

Références

- [1] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, Rev. Mod. Phys. **76** (2) (2004) 323.
- [2] D. Chiba et *al.*, Nature **455**, (2008) 515.
- [3] Shiwu Gao, Computer Physics Communications 153, 190 (2003).
- [4] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73, 235116 (2006).

CHAPTER I

Introduction :

Depuis la découverte du transistor, il y a plus de 65 ans, la micro-électronique a connu un énorme bouleversement technologique. Cette technologie fait intervenir, à partir des semi-conducteurs, majoritairement le silicium, des processus complexes d'injection et de recombinaison de porteurs (électrons et trous) et, par variation du type de dopage ou par la réalisation de différentes structures en multicouches, on peut aisément modifier les caractéristiques du composant. En effet, l'électronique classique, repose sur le contrôle de porteurs de charge électrique (négative pour les électrons ou positive pour les trous), sur lesquels on applique des champs électriques. Actuellement, cette technologie, basée sur le transport de charge, rencontre des limites : notamment la demande importante de nouveaux dispositifs de plus en plus performants (miniaturisation, puissance de calcul, capacité grandissante de stockage de l'information...). Pour faire face à ces besoins grandissants, des efforts sont déployés pour développer de nouveaux matériaux et rechercher de nouvelles fonctionnalités électroniques. Ainsi, une autre famille de composants est réalisée à partir de matériaux magnétiques, qui permettraient un gain de capacité et de vitesse d'exécution. Ceux-ci utilisent une caractéristique quantique des électrons : ces charges électriques en mouvement de rotation sur elles même possèdent un moment magnétique propre appelé spin, quantifié selon deux valeurs opposées $+ \frac{1}{2}$ (spin up) et $- \frac{1}{2}$ (spin down). La combinaison de la charge électrique et la manipulation du spin électronique donne un nouveau degré de liberté et ouvre la voie à une nouvelle électronique qui est à la base de l'électronique du spin ou "spintronique".[1]

I. Introduction aux milieux matériels :

Selon les propriétés électriques, les matériaux sont classés en trois catégories, conducteurs, isolants et semi-conducteurs.

I-1. Les matériaux conducteurs :

Dans ce type de matériaux la bande de valence et la bande de conduction se chevauchent. Il n'y a pas de bande interdite. Des atomes composant les matériaux conducteurs libèrent des électrons qui peuvent circuler librement. Lorsqu'on applique une différence de potentiel à ce matériau ou un champ électrique externe, les électrons libres se déplacent et on mesure une intensité de courant qui circule à travers le matériau conducteur [2].

I-2. Les isolants :

Dans le cas des matériaux isolants, on a affaire à des liaisons de type covalente. Il n'y a pas d'électrons libres dans la bande de conduction. Les électrons des couches périphériques forment des liaisons très solides. Les charges restent immobiles même lorsqu'on applique une

différence de potentielle ou un champ électrique externe. Il n'y a pas de possibilités de circulation de courant. On constate la présence d'une bande interdite dont l'entendue est de plusieurs électronvolts [2].

I-3. Les semi-conducteurs :

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal [2].

Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure telle que, l'absorption d'un photon. La bande interdite correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur est l'électron-Volt. Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction du courant. La conduction du courant peut être considérée de façon tout à fait équivalente en termes de trous d'électron se déplaçant dans la bande de valence. La densité d'électrons (concentration par unité de volume) est notée n , celle des trous p [3].

On distingue deux types de semi-conducteurs, l'un parfait dit intrinsèque et l'autre dopé appelé extrinsèque.

I-3-1. Semi-conducteur pur ou intrinsèque :

Un semi-conducteur pur, régulier et sans défauts structurels est dit intrinsèque. Son comportement électrique est déterminé par la structure du matériau et ne dépend que de la température. Il présente les caractéristiques suivantes :

- Les porteurs de charge (électrons et trous) sont créés par les défauts et par excitation thermique des électrons de valence.
- Le nombre d'électrons dans la bande de conduction et celui des trous dans la bande de valence sont égaux.
- Le niveau de Fermi intrinsèque E_F est localisé au voisinage du milieu de la bande interdite [4].

I-3-2. Semi-conducteurs extrinsèques :

Les semi-conducteurs extrinsèques, au contraire sont des matériaux dopés par des impuretés, dont la nature et la concentration de ces impuretés provoquent un déplacement du niveau de Fermi. Selon le porteur de charge majoritaire nous aurons un semi-conducteur de type :

N, si ce sont des électrons (e) dans la bande de conduction (figure I.1, b).

P, si ce sont des trous (p) dans la bande de valence [4] (figure I.1, c).

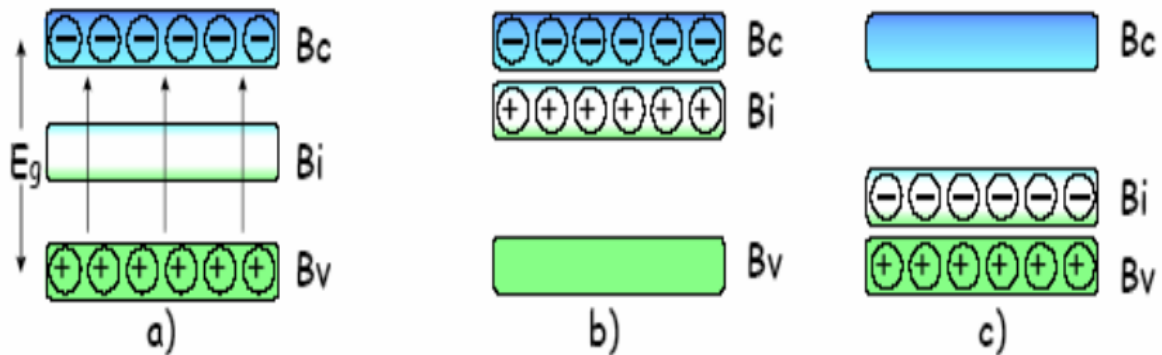


Figure I. 1 Génération d'électrons et de trous libres pour un semi-conducteur

(a) intrinsèque. Distribution des porteurs de charges dans le semi-conducteur extrinsèque : (b) de type - N et (c) de type - P. BC représente la bande de conduction et BV la bande de valence [6]

II. Les solutions solides de substitution :

La plupart des solutions solides sont des solutions solides de substitution: les atomes étrangers occupent une fraction des sites réticulaires à la place des atomes de base. La structure cristalline est en général inchangée mais le paramètre de maille varie avec la concentration en atomes étrangers. Les atomes de base et de l'élément d'alliage peuvent être répartis complètement au hasard sur les divers sites du réseau et la solution est dit désordonnée, c'est le cas quand les deux éléments constituants sont parfaitement équivalents (même structure cristalline et dimensions atomiques voisines). Dans d'autres cas, il y a une tendance plus ou moins marquée à l'acquisition d'un ordre (solution ordonnée) ou à un rassemblement d'atomes du même type comme cela est indiqué sur la figure I.2.



Figure I. 2.Type de solutions solides de substitution[7].

II-1. Les conductions des solutions solides de substitution :

Les éléments constituant l'alliage doivent avoir la même structure cristallographique (par exemple, élément cubique à faces centrées avec un autre élément cubique à faces centrées).

Les atomes doivent avoir une taille voisine : leurs rayons ne doivent pas différer de plus de 15%. Dans le cas contraire, la solubilité sera très limitée.

La valence des deux éléments doit être identique (exemple : le bismuth et l'antimoine).

Le soluté et le solvant doivent posséder une électronégativité similaire. Si la différence est trop élevée, les métaux vont tendre à former un composé intermétallique plutôt qu'une solution solide [8].

III. Origine du ferromagnétisme :

L'expérience montre que le ferromagnétisme est une propriété liée à la structure électronique caractéristique des métaux de transition (1ère série) et des terres rares. Ces matériaux ont en commun la particularité de présenter une couche électronique interne non complètement remplie, correspondant aux niveaux 3d pour les premiers, 4f pour les seconds. On traitera principalement le cas des métaux de transition, dont font partie le fer, le cobalt et le nickel. Le cas des terres rares est semblable, bien que plus complexe encore, en raison du plus grand nombre d'électrons à prendre en compte.

La mesure du facteur de Landé (ou facteur gyromagnétique) montre que la contribution du moment magnétique résultant du spin des électrons est nettement prépondérante par rapport à celle qui provient de leur mouvement orbital. Cette dernière atteint au maximum 10% de l'aimantation, elle sera négligée dans ce qui suit [9].

IV. Semi-conducteur magnétique dilué (DMS) :

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) ou semi-conducteurs semi magnétiques (SMSC) sont des semi-conducteurs pour lesquels on substitue une fraction d'atomes (cation) du semi-conducteur hôte par des atomes portant un moment magnétique (figure I.3), par exemple des ions de la série des métaux de transition, ce qui a permis de créer des semi-conducteurs aussi proche que possible des semi-conducteurs usuels de la microélectronique, mais présentant en outre des propriétés magnétiques très couplées aux propriétés électroniques, et c'est cette combinaison des avantages de la microélectronique et des possibilités de l'électronique de spin qui a donné naissance à de nouveaux dispositifs avec des fonctionnalités à la fois optiques, électroniques et magnétique.

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

termes de semi-conducteur magnétique dilué (DMS pour Diluted Magnetic Semiconductor) ou de semi-conducteur semi magnétique ont été employés à partir des années soixante lorsque ces semi-conducteurs présentaient une phase magnétique verre de spin. L'appellation "semi-conducteur ferromagnétique" est apparue au début des années 90 lorsque les progrès des techniques d'élaboration ont permis d'incorporer une quantité plus importante d'éléments magnétiques dans les semi-conducteurs III-V et à partir du moment où ces semi-conducteurs présentaient une phase ferromagnétique clairement définie [10].

IV-1. Familles de semi-conducteurs magnétiques :

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

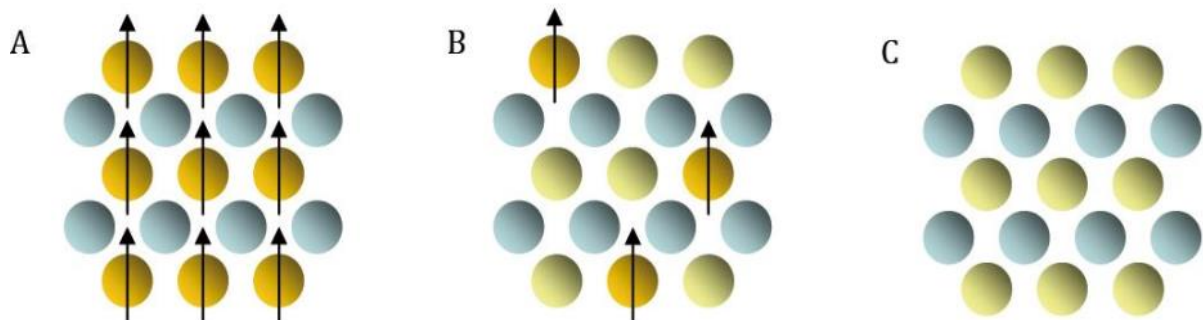


Figure I. 3. Familles de semi-conducteurs magnétiques représentation Schématique (A) d'un semi-conducteur magnétique dans lequel un élément magnétique est présent de manière périodique dans le réseau cristallin (B) d'un semiconducteur magnétique dilué, ou un élément magnétique est distribué aléatoirement dans la matrice semi-conducteur (C) d'un semi-conducteur non magnétique ne contient pas d'élément magnétique [11]

IV-1-1. Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique :

Cette classe est constituée de matériaux semi-conducteurs dans lesquels une grande quantité d'éléments magnétiques (métaux de transitions ou terres rares) est introduite de sorte que les atomes magnétiques s'ordonnent sur un réseau périodique formant avec les atomes de la matrice un réseau cristallin défini (*figure I.3.A*) et donc une phase parfaitement définie. Ces matériaux sont parfois appelés CMS (Concentrated Magnetic Semiconductors). Les principaux représentants de cette famille sont des chalcogénures ($CdCr_2Se_4$ [12], $FeCr_2S_4$ [13], EuO [14] et certains manganites. Cependant, la structure cristalline de ces matériaux est très différente des semi-conducteurs « traditionnels », ce qui rend leur intérêt d'intégration dans les filières existantes de la microélectronique (Si , $GaAs$) limité.

IV-1-2. Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations(DMS) :

En fonction de la matrice semi-conductrice hôte nous distinguerons plusieurs types de DMS (*figure I.3.C*) :

IV-1-2-1. Les DMS à base de semi-conducteurs IV :

Les semi-conducteurs IV (Si, Ge) Ont été les derniers à investir le champ d'étude des DMS et ce en raison des difficultés rencontrées dans la polarisation en spin des porteurs par des moyens optiques à cause des gaps indirects du silicium et du germanium. On trouve les DMS à base de Si dopés au Cr, Mn, Ni ou Fe [15]

IV-1-2-2. Les DMS à base de semi-conducteurs IV-VI :

Dans ces matériaux, les interactions ferromagnétiques sont plus fortes que celles antiferromagnétiques. Cependant ces matériaux ne sont pas compatibles avec ceux constituant l'électronique moderne, vue leur structure cristallographique qui est trop différente. [16]

IV-1-2-3. Les DMS à base des semi-conducteurs III-V :

La découverte en 1992 par le groupe d'Ohno [17] d'une phase ferromagnétique induite par des trous dans le semi-conducteur III-V ($\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$) a marqué le début d'une nouvelle ère. Avec ces résultats intéressants, plusieurs chercheurs ont été motivés par l'étude des semi-conducteurs III-V dopés par le manganèse [18]. Il faut souligner que cette découverte a fait naître l'espoir de voir émerger de nouveaux matériaux pour le développement de la spintronique. Par conséquent, au début des années 2000, Dietl a prédit une phase ferromagnétique à température ambiante pour le matériau GaMnN [19]. L'étude des semi-conducteurs magnétiques dilués III-V semble être une bonne voie à suivre pour voir apparaître des températures critiques atteignant l'ambiante.

IV-1-2-4. Les DMS à base des semi-conducteurs II-VI:

Les semi-conducteurs II-VI (tellurures, séléniures) ont des propriétés originales : propriétés radiatives d'une part (fort couplage exciton-photon) et propriétés magnétiques d'autre part (comportement ferromagnétique contrôlé par les porteurs). Ceci les rend des matériaux intéressants dans plusieurs domaines notamment en spintronique. Plusieurs études se sont concentrées préférentiellement sur leurs propriétés magnétiques [20-21].

On remarque que la plupart des dispositifs ne présentent des propriétés exploitables qu'à basse température. Ainsi, un des challenges, est de découvrir de nouvelles matrices ferromagnétiques au-dessus de la température ambiante. Ces différentes approches théoriques ont été utilisées pour expliquer le ferromagnétisme dans les semi-conducteurs

de type II-VI et III-V et ont permis de réaliser des prédictions quand aux semi-conducteurs susceptibles d'avoir une T_c supérieure à 300°K.

IV-2. Les avantages des DMS à base de semi-conducteurs III-V et II- VI :

Ces matériaux sont très présents dans les recherches sur l'électronique de spin car ils possèdent quelques avantages intrinsèques : grands temps de vie (jusqu'à 100 ns) des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres ; forte efficacité dans la polarisation et l'injection de spins ; localisation des porteurs au sein d'hétérostructures dans des puits quantiques ou des boites quantiques. Ajoutons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux : ajustement du gap, du paramètre de maille et des contraintes, en fonction des besoins.

Ces matériaux ont également quelques propriétés magnétiques intéressantes :

- L'existence, au-delà de la température ambiante d'une phase ferromagnétique.
- L'importance de leur facteur de Landé, qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, assure un splitting Zeeman conséquent. Les propriétés dépendantes du spin, telles que la rotation de Faraday géante sont ainsi amplifiées et un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi.

V. Importance du semi-conducteur magnétique dilué :

Afin d'explorer de meilleures performances, l'utilisation à la fois des propriétés de charge et de spin peut explorer des dispositifs électroniques (spintroniques) évolués dépendant du spin. Les scientifiques ont proposé la miniaturisation de dispositifs spintroniques numériques, tels que la mémoire MRAM, le transistor à effet de champ spin (FET), la diode électroluminescente (Spin-LED), l'isolateur optique et l'ordinateur quantique [22]. Les avantages des dispositifs spintroniques seraient la non-volatilité, l'augmentation de la vitesse de traitement des données, la diminution de la consommation d'énergie électronique et l'augmentation de la densité d'intégration.

VI. Généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO) :

L'oxyde de zinc, Cet élément a suscité beaucoup d'attention au sein de la communauté scientifique comme étant « le matériau de futur ». À partir de 1935 [23]. Et ses propriétés en tant que semi-conducteur transparent n'ont été exploitées que récemment [24].

VI.1. Propriétés structurales cristallines :

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline P63mc [25]. Il peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes : la phase hexagonale compacte B4 (Wurtzite), la phase cubique B3 (Blende) et la phase B1 (Rocksalt) *figure I.4* [26].

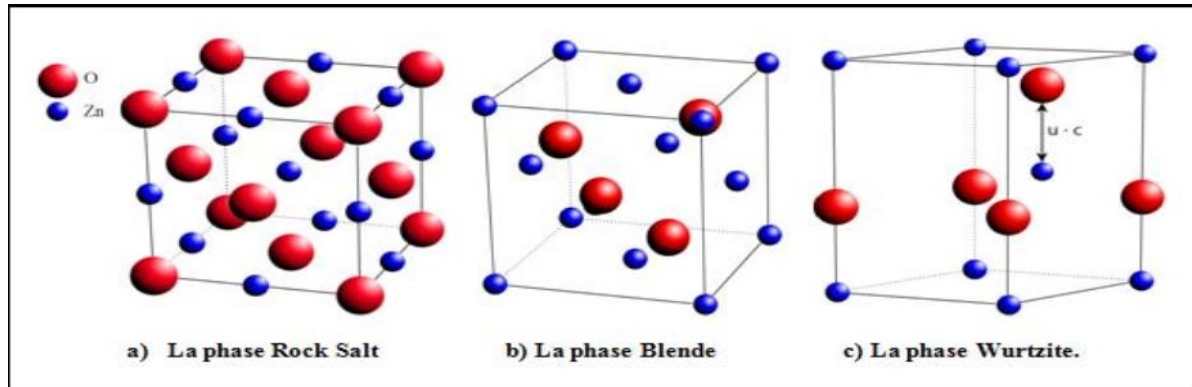


Figure I. 4.Représentation des structures cristallines du ZnO[27]

Le (tableau I.1) illustre la différence entre les propriétés des structures de ZnO. Dans ce travail, nous nous intéresserons uniquement au ZnO de structure Wurtzite qui est la structure la plus stable thermodynamiquement dans les conditions ambiantes.

Tableau I. 1.Comparaison entre les propriétés des structures de ZnO[28].

	Structure wurtzite	Structure cubique (Blende)
paramètre de réseau (Å)	a = 3,2499 c=5,2060	a= 4.28
Coordination (Z)	2	4
Densité (g/cm ³)	5.6	6.9
Groupe spatial	P63mc	Fm3m
Condition d'apparition (kbar)	Pression atmosphérique	Haute pression p≥100

Cette structure présente des empilements hexagonaux compacts enchevêtrés de zinc et d'oxygène. Chaque atome de Zn est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice versa. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. ils sont disposés suivant un réseau hexagonal [La maille élémentaire comprend deux côtés a=b séparés par un angle de 120° et constituant la base et c (le côté parallèle à l'axe oz) (*figure I.5*)] [24].

La maille prismatique est constituée de 4 atomes dont les coordonnées sont:

$$\text{O}^{2-} : (0, 0, 0); (2/3, 1/3, 1/2)$$

$$\text{Zn}^{+2} : (0, 0, 3/8); (2/3, 1/3, 7/8)$$

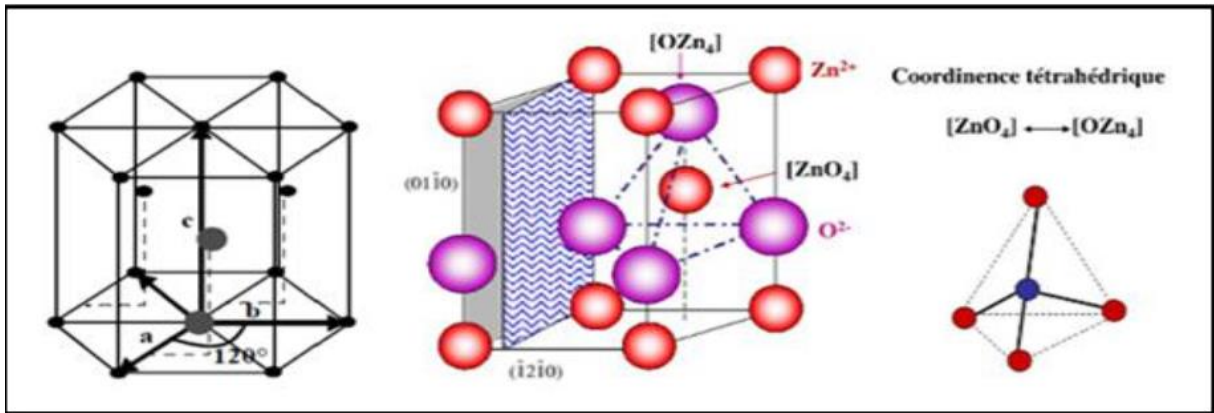


Figure I. 5. Structure Wurtzite- hexagonal [29]

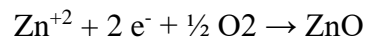
VI.2. Structure électrique de bandes :

On rappelle que la structure électronique de l'oxygène et de zinc a les configurations suivantes :

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

$$\text{O}: 1s^2 2s^2 2p^4$$

Les états 2P de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4S du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO [25]. La *figure I.6* illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc. Ce qui permet au ZnO d'avoir des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives [30]. La réaction de formation du ZnO est la suivante [31] :



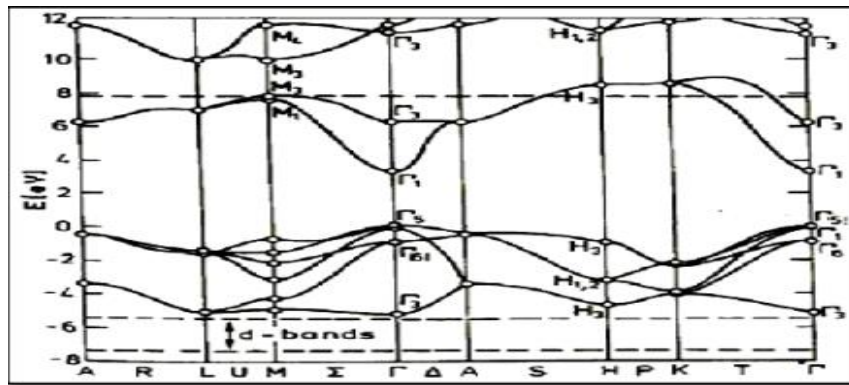


Figure I. 6.: Structure électronique de ZnO calculée par "hybride DFT" dans l'espace réciproque [32]

La figure I.6 met en évidence l'existence d'une bande interdite entre 0 et 3.3 (eV) et la position du niveau de Fermi d'un monocristal idéal au centre de cette bande, et que dans l'espace réciproque, le point Γ au $k = 0$ correspond à un maximum absolu d'énergie de la bande de valence et un minimum absolu d'énergie de la bande de conduction, ce qui explique que l'oxyde de zinc est un semi-conducteur à gap direct, ce dernier point est très important pour l'optique. L'électron promu de la bande de valence à la bande de conduction, va créer un vide de charge dans la première bande, qui est appelée trou. Ces deux charges sont liées par une interaction coulombienne appelée exciton, qui peut se déplacer dans le réseau cristallin [27].

VII. Conclusion

L'électronique de spin est encore une science en devenir dont nous n'entrevoions qu'une partie du potentiel. La possibilité de combiner la fonction de stockage et de reconfiguration (à travers l'élément magnétique) à la fonction de manipulation et d'amplification (à travers l'élément semi-conducteur) devrait ouvrir la voie à une génération de composants électronique ou opto-électroniques « intelligents », combinant des fonctions de mémoire, de traitement logique et de communication sur une même puce. L'avènement des MRAM en substitution des mémoires Flash telles qu'utilisée aujourd'hui, par exemple, dans les applications nomades (téléphones portables, assistants personnels, appareils photo numériques, etc...) n'est que le premier pas d'une révolution annoncée.

Références

- [1] ABBAD, Amel. ETUDE ET CARACTERISATION DES COMPOSES BINAIRES, TERNAIRES ET QUATERNAIRES A BASE DE GALLIUM ET DE ZINC. Diss. Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis.
- [2] Jorgen R. Meyer-Arendt, 'Introduction to classical and Modern optics', Fourth Edition, published by Prentice-Hall, Inc (1995).
- [3] Effets du dopage sur les propriétés structurales et optiques de films minces de l'oxyde de zinc
- [4] Etude des propriétés physiques des composés semi-conducteurs A_2PtH_6 (A=K, Rb, Cs), $NaXIrH_6$ (X= Ca, Sr, Ba) et $BexMg_{1-x}SyTezSe_{1-y-z}$ par ab initio." Mr. SALIM BOURAS THEME 2015
- [5] Bernard SAPOVAL. Claudine HERMANN, Copyright, Paris, (1990) 117-1131.
- [6] Thierry MAILLOU, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, (2001)
- [7] N. Bouaouadja, Matériaux tome : 1, Matériaux métalliques. O.P.U, 89(1983)
- [8] cours ILfkaire Transformations de Phases 2.
- [9] cours B,halifa Propriétés magnétiques des solides 2019/2018
- [10] Mme BRAHIMI Nassima THEME Construction et exploitation d'une base de données sur les semiconducteurs Magnétiques Dilués 2011
- [11] R. Goswami, G. Kioseoglou, A.T. Hanbicki, B.T. Jonker, G. Spanos, "Interfacial phase formation during growth of ferromagnetic $CdCr_2Se_4$ on $AlGaAs$ and $ZnSe/AlGaAs$ ", *Acta Materialia* 55, 4625-4634. (2007)
- [12] Y.D. Park, A.T. Hanbicki, J.E. Mattson, B.T. Jonker, "Epitaxial growth of an n-type ferromagnetic semiconductor $CdCr_2Se_4$ on $GaAs$ (001) and GaP (001)", *Appl. Phys. Lett.* 81, 1471-1473.(2002)
- [13] S. Datta and B. Das. *Appl. Phys. Lett.*, 56 665 (1990)
- [14] P.G. Steeneken, L.H. Tjeng, I. Elfimov, G.A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, N.B. Brookes, D.J. Huang, "Exchange Splitting and Charge Carrier Spin Polarization in EuO " *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), 047201-04720.
- [15] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson, J. M. Zavada, and Y. D. Park, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 20, "Magnetic

and structural properties of Fe, Ni and Mn-implanted SiC". p. 579, (2002).

[16] T.Story, R.R.Galazk, R.B.Frankel, et al. Phys.Rev.Lett, 56 :777,1986

[17] H. Ohno et al. Phys. Rev. Lett. **68**, 2664 (1992).

[18] F. Matsukura et al. Phys. Rev. B, **57**, 2037 (1998).

[19] T. Dietl et al. Phys. Rev. B **63**, 195205 (2001).

[20] H. Saito et al. **91**, 8085 (2002).

[21] J. H. Kim et al. ibid. **92**, 6066 (2002)

[22] T.Mahjabin, «Structural, optical and electrical properties of cobalt doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis», Thesis, Univ-Engineering Technology-Bangladesh, (2011)

[23] A.AmaraSaâd, « Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques », Thèse de Doctorat, UnivFerhat Abbas Sétif 1, (2015).

[24] L.Baghriche, « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique », Thèse de Doctorat, Univ-Frères Mentouri –Constantine. (2015).

[25]A.Hafdallah, « Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices », Thèse de Doctorat, Uni- Mentouri-Constantine, (2016).

[26]A.Taabouche, « Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique », Thèse de Doctorat, Univ-Frères Mentouri – Constantine. (2015).

[27] M.Feltae. S et Roumili, « Élaboration et caractérisations des couches minces d'oxyde de zinc déposées par voies chimique et physique », Mémoire de Master, Univ-Abderrahmane Mira – Béjaia, (2016).

[28]A.Hafdallah, « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique », Mémoire de Master, Uni- Mentouri-Constantine, (2007).

[29]L.Jacques, « L'oxyde de Zinc ZnO », Materials today, (2004).

[30]F.Bourfaa, « Effets du dopage sur les propriétés structurales et optiques de films minces de l'oxyde de zinc », Mémoire de Master, Uni- Mentouri-Constantine, (2012).

[31]H.BenElmadjat, « Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés », Mémoire de Master, Univ- Mentouri-Constantine, (2011).

[32]T.Taouririt, « L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse », Mémoire de Master, Univ-Med Khider –Biskra, (2014).

CHAPETRE II

Introduction :

Les propriétés des semi-conducteurs sont gouvernées par celles des électrons qui baignent dans un potentiel périodique généré par les ions situés aux nœuds du réseau cristallin. La mécanique classique est insuffisante pour comprendre l'organisation de ces particules [1], par ailleurs on a besoin dans ce cas d'utiliser la mécanique quantique qui est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger:

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

L'opérateur hamiltonien du système s'écrit :

$$H = T_{\text{noy}} + T_{\text{él}} + V_{\text{noy-él}} + V_{\text{él-él}} + V_{\text{noy-noy}} \quad (\text{II.2})$$

Où :

T_{noy} : est l'énergie cinétique des noyaux.

$T_{\text{él}}$: est l'énergie cinétique des électrons.

$V_{\text{noy-él}}$: est l'énergie d'interaction entre noyaux et électrons.

$V_{\text{él-él}}$: est l'énergie d'interaction des électrons.

$V_{\text{noy-noy}}$: est l'énergie d'interaction des noyaux.

E : est la valeur propre de l'hamiltonien, et qui représente l'énergie totale du système.

ψ : la fonction d'onde du système qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons

Dans le système des unités atomiques les différents termes de l'hamiltonien de l'équation (II.2) s'écrivent sous la forme suivante

$$H_{\text{tot}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{M_i} \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i - \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{N_e} \frac{z_i}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{z_i \times z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$

Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules qui se trouvent en interaction, trois approximations sont utilisées pour résoudre cette équation.

II. Les approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger**II. 1. L'approximation de Born-Oppenheimer :**

L'approximation de *Born-Oppenheimer* [2] a été introduite pour la première fois en 1927, c'est une approximation qui néglige le mouvement des noyaux par rapport à ceux des électrons (approximation adiabatique). Cette idée suppose qu'il y a une grande différence de

masse entre les noyaux et les électrons et une différence d'échelle de temps entre les mouvements électroniques et nucléaires.

Dans ce cas $T_{\text{noy}}=0$, $V_{\text{noy-noy}}$ est constante, l'hamiltonien peut s'écrire sous la forme:

$$H^{\text{él}} = T_{\text{él}} + V_{\text{noy-él}} + V_{\text{él}} \tag{II.3}$$

Cette approximation permet de séparer les coordonnées des électrons et des noyaux, mais elle ne suffit cependant pas à elle seule de résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [3].

II. 2. L'approximation de Hartree et Hartree-Fock

Une seconde approximation vient compléter celle de Born-Oppenheimer proposée par Hartree [4]. Elle repose sur l'hypothèse d'électron libre, où on ne tient pas compte des interactions entre électrons et l'états de spin. Alors la fonction d'onde électronique peut être écrite sous forme de produit d'ondes mono électronique :

$$\Psi[\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}] = \Psi_1(\vec{r}_1) \cdot \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \tag{II.4}$$

Et les équations du système à résoudre seront données par :

$$H_H \psi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}_i) \tag{II.5}$$

L'algorithme général suivit pour résoudre ces équations est dit auto cohérent ou *SCF (self consiste field)*.

Les conséquences de cette approximation sont :

- la répulsion coulombienne totale est surestimée.
- le principe de Pauli n'est pas respecté.
- on ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation.

Pour corriger tout ça, Hartree et Fock [5] ont proposé d'exprimer la fonction d'onde multiélectronique sous forme d'un déterminant de Slater [6]:

$$\Psi_e = \Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \dots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \dots & \Psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_N) & \Psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \tag{II.6}$$

Où chaque fonction d'onde ψ_i est dite *spin orbital*, car elle est composé de deux parties : une fonction d'orbitale spatial et l'autre est une fonction de spin (*up* où *down*)

Cette manœuvre respecte la nature des électrons (fermions), alors le principe de Pauli est respecté. Le déterminant de Slater est déterminé en utilisant le principe variationnel. L'application de l'hamiltonien sur la fonction d'onde donne l'énergie de Hartree-Fock :

$$E_{HF} = \langle \Psi_{SD} | \hat{H} | \Psi_{SD} \rangle = \sum_{j=\&}^{N_e} \langle \Psi_i | \hat{h} | \Psi_i \rangle + \sum_{J=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_e} \left[\iint |\Psi_i r_i|^2 \cdot \frac{1}{|r_i - r_j|} \cdot |\Psi_J r_J|^2 dr_i dr_j - \iint \Psi_i r_i \cdot \Psi_J^* r_J \cdot \frac{1}{|r_i - r_j|} \cdot \Psi_J r_J \cdot \Psi_i^* r_i dr_i dr_j \right] \quad (II.7)$$

Avec

$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\Delta - \sum_{j=1}^N \frac{z_j}{|R_j - r|}$$

Cette dernière expression représente l'énergie cinétique plus l'énergie d'attraction entre noyaux et électrons. Les deux autres termes sont respectivement : l'intégrale de Coulomb noté J_{ij} (qui est appelée l'intégrale (le potentiel) de Hartree) et l'intégrale d'échange noté K_{ij} . La différence entre ces deux termes est l'énergie potentielle de Hartree-Fock :

$$V_{FH}(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{j>i}^{N_e} [j_j(\vec{r}_i) - \hat{k}_j(\vec{r}_i)] \quad (II.8)$$

Les conséquences de l'approche de Hartree-Fock peuvent être résumées aux points suivants :

- elle obéit au principe de Pauli
- il n'y a pas de self interaction
- elle introduit l'effet d'échange
- elle ne prend pas en considération l'effet de corrélation.

III. Fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est l'une des outils les plus performantes, populaires de la mécanique quantique. Il représente une autre méthode de calcul fondamentale de la mécanique quantique qui permet de résoudre le problème de N électrons obtenue à partir de l'approximation de *Born Oppenheimer* dans les sections précédentes.

Le concept basique de cette méthode est de faire une formulation du problème de tout-électron qui utilise la densité totale au lieu de l'utilisation de la fonction d'onde dans cette formulation sans aucune perte d'information. En effet, des simplifications majeures ont été réalisées dans cette approche, La réduction des degrés de liberté de N électrons aux seulement des degrés de libertés. La méthode est plus précise que celle de *Hartree-Fock*, avec un effort computationnel assez réduit. Par conséquent, les propriétés physiques et chimiques des

solides et des molécules peuvent être calculées quantitativement ce qui permet de surmonter le défi des expérimentateurs.

III. 1. Principe :

Chaque état possède une énergie totale d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur qui est représentée comme une fonctionnelle de densité électronique ρ de l'état fondamental :

$$E = E_{min}(\rho) \quad (\text{II.9})$$

III. 2. La densité électronique :

Un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître la disposition spatiale des électrons.

III. 2.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Le théorème de *Hohenberg et Kohn*[7] montre que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque consiste à donner une justification théorique à l'idée à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel $v_{ext}(\mathbf{r})$ est en effet déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ qui fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système. Dans ce cas on peut déterminer l'hamiltonien si les énergies cinétiques et d'interactions entre particules sont spécifiées :

$$\rho \Rightarrow \{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_{fond} \Rightarrow E_{fond} \quad (\text{II.10})$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, $E = E[\rho(\mathbf{r})]$, que nous pouvons réécrire en séparant les parties dépendantes du système (N, v_{ext}) de celles qui ne le sont pas.

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_{el}[\rho(\mathbf{r})] + V_{el-el}[\rho(\mathbf{r})] + V_{noy-el}[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.11})$$

Et

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_{el}[\rho(\mathbf{r})] + V_{el-el}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.12})$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de *Hohenberg-Kohn* (F_{HK}). Cette nouvelle fonctionnelle contient $T_{el-el}[\rho]$, l'énergie

cinétique électronique et $V_{el-el}[\rho]$, l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues, par contre nous pouvons extraire de V_{el-el} la partie classique, énergie de *Hartree* ($V_{el-el}^{Cal}[\rho]$).

$$V_{el-el}^{Cal}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II.13})$$

III. 2.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

Ce théorème est le fondement du principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité $E[\rho_{test}]$, comme la densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai. Alors on a une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{test} | H | \Psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E[\rho_{fond}] = \langle \Psi_{fond} | H | \Psi_{fond} \rangle \quad (\text{II.14})$$

III. 3. Fonctionnelle d'échange-corrélation :

Pour que la DFT et les équations de *Kohn* et *Sham* deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de l'énergie d'échange-corrélation, qui représente la contribution la plus petite de l'énergie, et pour cela, on est obligé de passer par différentes approximations

III. 3. 1. Approximation de la densité locale (LDA)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité ρ Kohn et Sham proposaient dès 1965, l'approximation de la densité locale (LDA) [8], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)] dr^3 \quad (\text{II.15})$$

Où : ρ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connaît sa forme

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

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: local spin Density Approximation) ou l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient

une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

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

III. 3. 2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Pour améliorer certains nombres de problème de la LDA pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c. à. d tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de L'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation) [9]. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

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

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

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ 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 fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

III. 3. 3. L'approximation de Becke et Johnson modifié (mBJ) :

Il a été constaté que les approximations LDA et GGA sous-estiment la valeur l'énergie de gap comparée à celle expérimentale. Cette sous-estimation peut aller jusqu'au 50%. Dans le but d'avoir des résultats proches de celle trouvés expérimentalement. Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée initialement par Becke et Johnson [10], modifié mBJ ou aussi potentiel TB :Tran-Blaha, Cette nouvelle a été récemment publiée par Tran et

Blaha[11] Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB :Tran-Blaha) Elle a été implémentée de manière cohérente ou self consistent dans le code abinito Wien2K . Cette nouvelle version du potentiel d'échange est basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale et de l'orbitale (FP-(L)APW+lo) pour résoudre les équations Kohn-Sham pour les systèmes périodiques.

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha se présente sous la forme suivante :

$$U_{X,\sigma}^{mbj}(r) = CU_{X,\sigma}^{BR}(r) + (3C + 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II.19})$$

Où :

c : est un nombre fractionnaire réel,

$U_{X,\sigma}^{BR}(r)$: est l'énergie potentielle d'échange de *Becke* et *Roussel* (BR),

$\rho(r)$: la densité électronique,

$t(r)$: la densité d'énergie cinétique (Tran et Blaha)

IV. Implémentation de la DFT pour les systèmes cristallins :

Pour un solide cristallin infini qui est soumis aux conditions aux limites périodiques de Born-Vonkarmen [12], résoudre les équations de Kohn-Sham revient à trouver les fonctions propres qui sont soumises à un potentiel extérieur V_{ext} qui a la périodicité du cristal, tel que :

$$V_{ext}(r) = V_{ext}(r + a) = V_{ext}(r + s.a) \quad (\text{II.20})$$

Avec \mathbf{a} le vecteur de translation et s un entier. Bloch [13] a démontré que les fonctions propres d'un hamiltonien qui contient un tel potentiel extérieur ont la forme :

$$\psi_{n,k}(r) = \Omega^{-1/2} u_n(k, r) e^{i.K.r} \quad (\text{II.21})$$

Où $u_n(k, r)$ est une fonction qui a la périodicité du système tel que :

$$u_n(k, r) = u_n(k, r + a) = u_n(k, r + s.a) \quad (\text{II.22})$$

Ω : le volume du système

n : le nombre quantique qui représente l'indice de la bande d'énergie

\mathbf{k} : un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin

On peut alors décomposer la fonction d'onde (II.21) en une série de Fourier, on obtient :

$$\Psi_{n,k}(r) = \Omega^{\frac{-1}{2}} \sum_G C_{n,k}(G) \cdot e^{i \cdot (K+G) \cdot r} \quad (\text{II.23})$$

Où G est un vecteur d'onde du réseau réciproque. Le théorème de Bloch permet ainsi de transformer le problème qui consiste à résoudre un nombre infini d'équations monoélectroniques en celui de la résolution de nombre fini d'équations monoélectroniques pour un nombre infini de points dans le réseau réciproque. Si on injecte la fonction (II.23) dans les équations K-S on obtient :

$$\left[T(K+G) + V_H(G) + V_{ext}(G) + V_{XC}(G) - \varepsilon_n(k) \right] \cdot C_{n,k}(G) = 0 \quad (\text{II.24})$$

Où $V_H(G)$, $V_{ext}(G)$ et $V_{XC}(G)$ sont les transformés de Fourier des opérateurs de potentiels de : Hartree, externe et d'échange-corrélation respectivement. On peut résoudre le système d'équations séculaires (II.24) par diagonalisation numérique ou bien par application du principe variationnel en ajustant les coefficients (les vecteurs propres) $C_{n,k}(G)$ pour minimiser l'énergie.

IV. 1. Echantillonnage de la zone de Brillouin:

Plusieurs termes dans l'énergie totale qu'on calcule peuvent être exprimés en intégrales sur la zone de Brillouin (ZB). Sur un ordinateur, l'intégrale va être approchée par une somme pondérée. La grille des k-points utilisés pour cette sommation doit convergée et suffisamment dense pour bien représenter les variations de l'intégrale. Différentes méthodes d'échantillonnage de la ZB ont été proposées, mais la plus utilisée reste celle de Monkhorst et Pack [14].

IV. 2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

Pour la résolution des équations de la DFT, il existe plusieurs méthodes de calculs de structures électroniques. Ces méthodes de calculs diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel. De plus, la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen est fondamentalement une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [15].

En effet, pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT, [15] proposa comme base la méthode des ondes planes augmentées (APW), cette dernière est basé sur l'approximation Muffin-Tin pour décrire le potentiel cristallin Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier

lié au potentiel Muffin -Tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant . Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) y_{lm}(r) & r \in I \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G e^{i(G+K)r} & r \in II \end{cases} \quad (\text{II.25})$$

Où:

A_{lm} et C_G sont les coefficients de développement, Ω est le volume de la maille unitaire.

$U_l(r)$ est la solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme:

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.26})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation précédente sont orthogonales à tout état propre du cœur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère.

Remarquant que cette approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau[15-16].

Pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les A_{lm} ont été définis en termes des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles.

Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II.27})$$

R_α est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère.

Les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G , et les paramètres

d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G (APWs). Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie

E l doit être égale à celle de la bande d'indice G. Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il nécessaire de traiter de déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparait au dénominateur de l'équation (II.19), En effet, suivant la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling et par Andersen. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW [17-18].

IV. 2. 1. Principe de la méthode FP-LAPW :

La méthode Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW), développée par l'équipe de Schwartz [19] est basé sur la résolution auto-cohérent des équations de Kohn – Sham dans deux régions arbitrairement définis de la maille élémentaire. La région I correspond à des sphères atomiques ne se recouvrant pas, de rayon R_{MT} ($MT = \text{Muffin-Tin}$), et la région II est la région interstitielle entre les sphères. Les deux types de régions sont schématisés sur la *figure II.1*.

Les deux types de région sont décrits par différents types de bases :

- Région I: dans la sphère atomique MT, de rayon R_{MT} , on utilise une série de combinaison linéaire de fonctions radiales et angulaires.
- Région II : elle décrite par une expansion d'ondes planes. La convergence de cette base est contrôlée par un paramètre de «cut-off» c'est-à-dire $R_{MT}K_{MT}$ qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de Muffin-Tin (R_{MT}) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes. De plus, cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste ($FP = \text{Full Potential}$) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul.

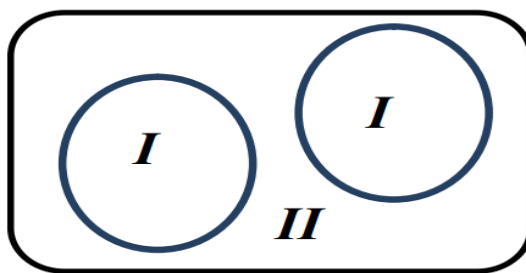


Figure II. 1. Partition de la maille unitaire en sphère atomique (I) et en région interstitielle (II) [20].

V. Le code WIEN2K

Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2K [20] développé par Blaha et ses collaborateurs depuis 1990 à l'institut de Chimie des matériaux de Vienne, basé sur la méthode FP-LAPW. On donne dans ce qui suit un bref aperçu sur la structure du programme.

Ce programme est composé de plusieurs sous programmes indépendants, chacun d'eux effectue une étape bien précise des calculs. En commençant par la spécification du système à étudier (composition, structure cristalline, symétrie, etc....) passant par le calcul auto-cohérent (SCF calculations), et procédant aux calculs des caractéristique électronique et optiques du système en question (densité d'états, structure de bande etc.....).

La première étape consiste donc à exécuter un nombre de programmes afin de préparer les données nécessaires aux calculs auto-cohérents à savoir:

1. initialisation : pour déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ qui se trouvent dans le fichier case.struct. Ce dernier contient le paramètre du réseau, la structure cristalline, les rayons Muffin-Tin, les opérations de symétrie...etc. Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes:

- NN:** donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère Muffin-Tin.

- LSTART:** génère les densités atomiques et détermine comment les différentes Orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est à dire états de cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales ...).

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

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

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

2. Calcul SCF : le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

- LAPW0** : génère le potentiel à partir de la densité.

- LAPW1**: calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres).

- LAPW2**: calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

- LCORE** : calcule les états de cœur et les densités.

- MIXER**: mélange les densités de valence et du cœur pour produire la nouvelle densité.

3. Calcul des propriétés: le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes:

- OPTIMISE**: détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

- TETRA** : calcule la densité d'état totale et partielle.

- SPAGHETTI** : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

Références

- [1] L. De Broglie, *Ann, Phys.* 3, 22 (1925)
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln”, *Ann. Phys.* 87 (1927), 457-484.
- [3] L.H Thomas : The calculation of atomicfields. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, 23:542, 1927.
- [4].D. R. Hartree. *Proc:Combridge Philos. Soc* 24, (1928) 89.
- [5]. V. Fock. *Z. Phys.* 61, (1930) 795.
- [6]. J. C. Slater. *Phys Rev.* 34, (1929) 1293.
- [7] P. Hohenberg and W.Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 867, (1964)
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, In homogenous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [9] J.A.White and D.M.Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlations potentials in Car-Parrinello total-energycalculations. *Pys .Rev. B.* 50(70):4957,Aug1994
- [10]. J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986), 40, 3399 (1989).
- [11]. J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992) .
- [12]. N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. “Solid State Physics”. Saunders CollegePublishing. 1976
- [13]. F. Bloch. *Z. Phys.* 52, (1928) 555.
- [14] H .J. Monkhorst and J .D. Pack, *Phys. Rev. B*, 13 (12), 5188. (1976)
- [15] F.ELHajhassan,thèse de Doctorat Université Metz (2000).
- [16] Z. Chafi ,thèse de Doctorat ,Université Mentouri,Constantine (2009).
- [17] E. Megchiche ,thèse de Doctorat ,Université de Toulouse (2007).
- [18] David J.Singh and Lars Nordstom , «Planewaves ,pseudopotentials ,and the LAPW Method».Springeredition (2006).
- [19] P. Blaha ,K. Schwartz ,G .K. H.Madsen ,D.Kvasnicka ,J.Luittz.WIEN2K,Anaugmented plane Wave local orbitals program for calculatingcrystalproperties ,Karlheinz Schwarz, Techn .Universitat ,Wien Austria, (2001).
- [20] G .K. H.Madsen ,P.Blaha ,K.Schwartz, E.SjöstedtL.Nordstrom,*phys.Rev.BCond.Matter Mater .Phys.*64,19.1951341-1951349 (2001).

CHAPETRE III

Introduction :

L'oxyde de zinc ZnO existe sous différentes formes cristallographiques. Nous nous sommes intéressés à la phase wurtzite. Comme le dopage du semi-conducteur, ZnO avec des éléments magnétiques (métaux de transition, terres rares) tel que le nickel permet de créer une nouvelle catégorie de matériaux appelés les semi-conducteurs magnétiques dilués (*DMS*). Ceci ouvrirait la voie à la conception et le développement des nouveaux dispositifs intégrés ayant des fonctionnalités nouvelles ou améliorées.

Les différentes propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) sont calculées avec le code Wien2K basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), par la méthode du potentiel total des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [1]. L'énergie d'échange et de corrélation (U_{xc}) est évaluée dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA-WC) [2] et le potentiel d'échange Becke-Johnson modifiée par Tran et Blaha (TB-mBJ) [3].

II -Détail du calcul :

Avant de passer au calcul des différentes propriétés il faut déterminer tout d'abord les paramètres de calcul pour décrire ces propriétés physiques de matériau $Zn_{1-x}Ni_xO$ il est indispensable de déterminer l'état fondamental c'est à dire l'énergie minimale du système. Donc pour cela, des calculs auto-cohérents sont effectués pour résoudre les équations de Kohn et Sham. Ces calculs dépendent essentiellement des paramètres suivants :

-Le produit entre le rayon Muffin-Tin R_{mt} et le vecteur k_{max} ($R_{mt} \times k_{max}$ noté RK_{max})
Dans la totalité de nos calculs $RK_{max}=7$

-Le nombre de points k utilisé dans le présent travail, pour échantillonner la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque : Un nombre de points k égal à 128 qui correspond à une grille de $(8 \times 8 \times 8)$ pour les propriétés structurales, électroniques et pour propriété optique : 432 point k ($12 \times 12 \times 12$) qui sont suffisante pour converger l'énergie totale.

-Dans nos calculs, nous avons traité les états Zn: $4s^2 3d^{10}$, Ni: $4s^2 3d^8$, O: $2s^2 2p^4$, comme étant des états de valence. Les rayons des sphères Muffin-Tin ont été choisis de telle façon qu'il n'y aura aucun recouvrement des sphères Muffin-Tin telle que, R_{mt} ont été choisis égaux à 1.8, pour les atomes Zn, Ni, et 1.6 pour l'atome O.

La cellule unitaire ZnO initiale est obtenue à partir des données expérimentales sur les paramètres structurels [4]. Au cours des calculs, la concentration x de Ni est fixée par une

substitution directe, une super cellule de ZnO de taille $2 \times 2 \times 1$ et huit formules par cellule étant considérées la *figure. III.1*. Pour chaque composition x , les atomes de Zn sont substitués par des atomes de Ni.

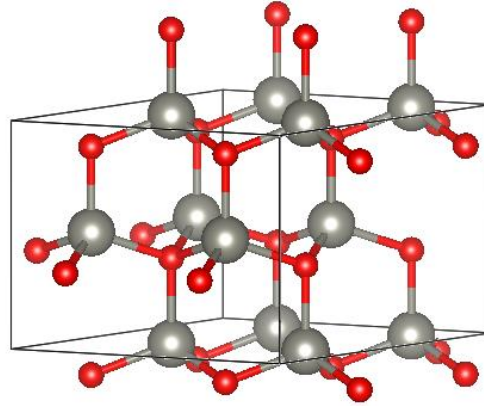


Figure III. 1. Supercellule ($2 \times 2 \times 1$) de ZnO contenant 8 atomes (Zn : sphères grises, O : sphères rouges)

III- Propriétés structurales :

On va étudier le composé $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans la phase wurtzite (B4) avec le groupe d'espace $P6_3mc$ N°186. Après fixé les paramètres de calcul, nous procédons à l'optimisation. Cette première partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent, car les autres propriétés dépendent du paramètre cristallin, l'optimisation s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des deux variables c/a et le volume. On remarque qu'il n'y a pas de site préférentiel pour les atomes Ni alors le composé $Zn_{1-x}Ni_xO$ une solution solide.

Les résultats obtenus sont interpolés par une équation d'état de Murnaghan (EOS : Equation Of State) qui a comme formule :

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

Où E_0 , V_0 , B_0 et B_0' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression d'équilibre. Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$.

Il faut juste souligner qu'on a fait plusieurs cycles d'optimisation (volume et le rapport c/a)

WC-GGA(mBJ)	ZnO	Zn _{0,75} Ni _{0,25} O	Zn _{0,5} Ni _{0,5} O	Zn _{0,25} Ni _{0,75} O	NiO
$V_0(\text{Å}^3)$	23,592	23,299	22,812	22,303	21,586
$a(\text{Å}^\circ)$	3,219	3,206	3,186	3,159	3,093
$c(\text{Å}^\circ)$	5,258	5,235	5,190	5,158	5,208
Expérimentale ZnO [a=3.22 Å° et c= 5.2 Å°] [4]					

pour arriver aux paramètres optimaux présentés au tableau III .1.

Tableau III. 1. Les paramètres de maille a et c et volume V du Zn_{1-x}Ni_xO.

Il apparaît clairement la bonne concordance de nos résultats avec les valeurs expérimentales. L'approximation GGA-WC surestime le paramètre de maille a avec une erreur de l'ordre de 0.031% ce qui confirme la tendance générale de la GGA, par contre elle est surestime le paramètre de maille c avec une erreur de l'ordre de 0.96% pour le composé ZnO. Pour les autres concentrations il n'est des résultats expérimentaux ou théoriques pour faire la comparaison.

D'autre part. On a étudié la dépendance de la composition de l'alliage a et c pour Zn_{1-x}Ni_xO en fonction la concentration de Ni qui sont représentées sur la *figure. III.2*

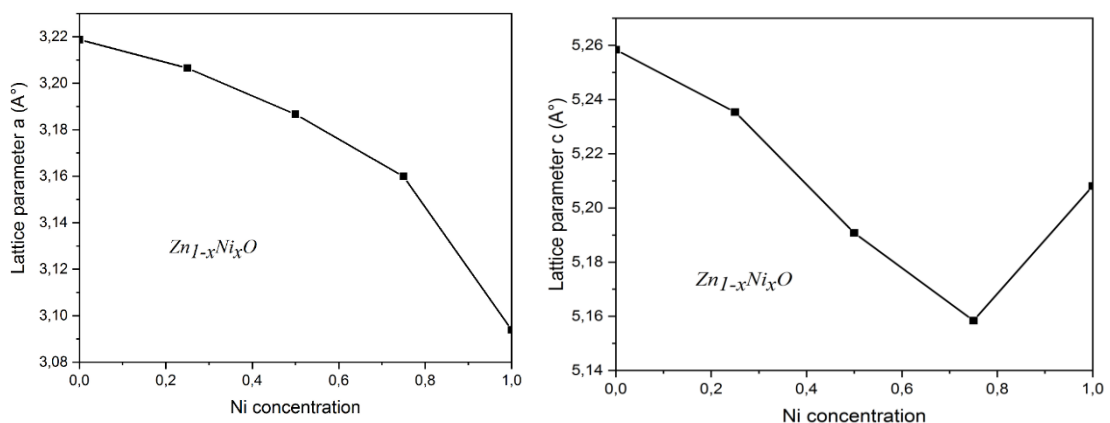


Figure III. 2. Variation des paramètres de réseau a et c (wurtzite) de Zn_{1-x}Ni_xO en fonction de la concentration x en Ni

On remarque que, la substitution de Zn par Ni de Zn_{1-x}Ni_xO conduit à une réduction de la Paramètres de réseau a donc cette substitution montrant un comportement monotone et non linéaire tandis que le paramètre de réseau c présente un comportement non monotone.

La concentration de x=1, le remplacement de l'atome de zinc de petite rayon atomique (142pm) par un atome de nickel de plus grand rayon atomique (149pm) provoque une dilatation de la maille.

IV- propriétés magnétiques

Après que nous avons calculé les paramètres de maille optimisés, nous avons utilisé ces valeurs pour déterminer le moment magnétique. Le tableau III 2 regroupe les valeurs obtenues pour les moments magnétiques totaux du composé étudié.

Tableau III. 2. Valeurs calculées des moments magnétiques totaux de $Zn_{1-x}Ni_xO$.

	<i>ZnO</i>	<i>Zn_{0.75}Ni_{0.25}O</i>	<i>Zn_{0.5}Ni_{0.5}O</i>	<i>Zn_{0.25}Ni_{0.75}O</i>	<i>NiO</i>
Le moment magnétique totale μ(Bohr)	0,000	1,001	1,990	2,959	3,541

D'autre part. On a étudié le changement de moment magnétique de $Zn_{1-x}Ni_xO$ en fonction la concentration de Ni qui est représentées sur la *figure III.3*

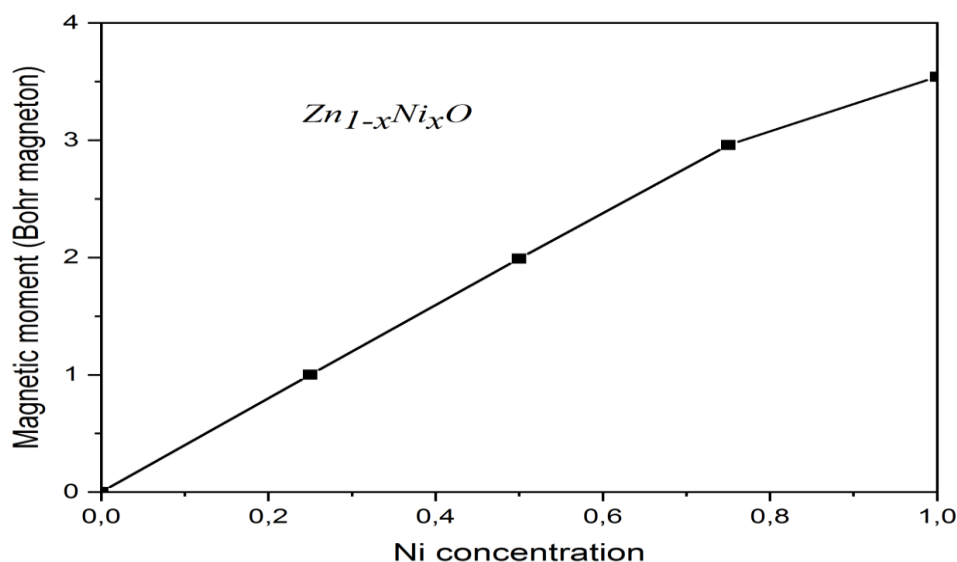


Figure III. 3. Variation du moment magnétique de $Zn_{1-x}Ni_xO$ en fonction de la concentration de Ni.

Nous observons que l'augmentation des concentrations de dopage du Nickel entraîne un comportement monotone et pseudo-linéaire du moment magnétique des échantillons de ZnO substitués par Ni.

V-Propriétés électroniques :

L'étude des propriétés électroniques d'un matériau prennent une place très importante du fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents atomes qui entrent dans la composition de ce matériau. Par la suite les différents phénomènes qui entrent en jeu pour la définition de ces propriétés physiques comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charge électronique.

V.1 -Structures de bandes électroniques :

La structure de bandes électroniques des solides révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin d'une structure particulière de cristal. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure des bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie E_g) qui représente la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence (BV) supérieure et le bande de conduction (BC) inférieure.

Afin de déterminer la structure des bandes électroniques d'un matériau, La représentation des bandes d'énergie dans l'espace réciproque donne les énergies permises d'un électron en fonction du vecteur d'onde k . le long des directions spécifiques dans la zone de Brillouin. *Figure III.4* représente la première zone de Brillouin dans la structure wurtzite hexagonale avec les principaux points de haute symétrie.

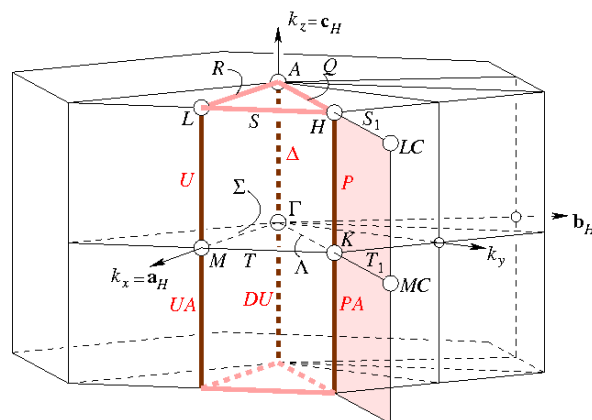


Figure III. 4.La première zone de Brillouin et les directions de haute symétrie de la phase hexagonale compacte B4 (Wurtzite) P63mc [5]

Les structures des bandes pour le composé $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) a été calculées le long des axes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin en utilisant l'approximations TB-mBJ dans la phase ferromagnétique que plus stable.

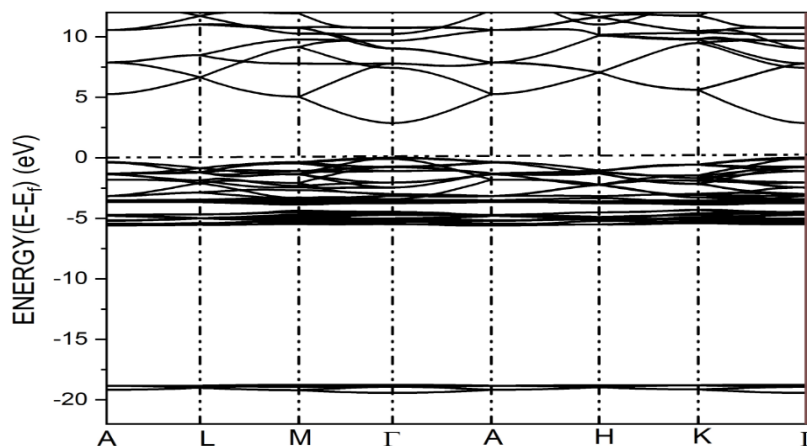


Figure III. 5. Structure des bandes électroniques des ZnO.

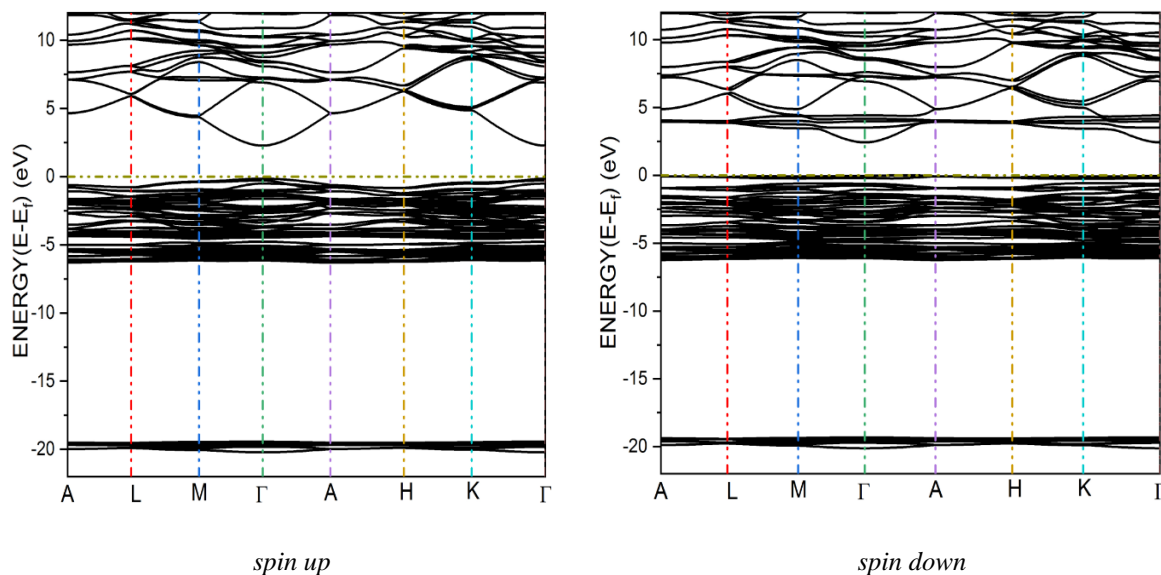


Figure III. 6. Structures des bandes électroniques pour spin up et spin down du Zn_{0,75}Ni_{0,25}O.

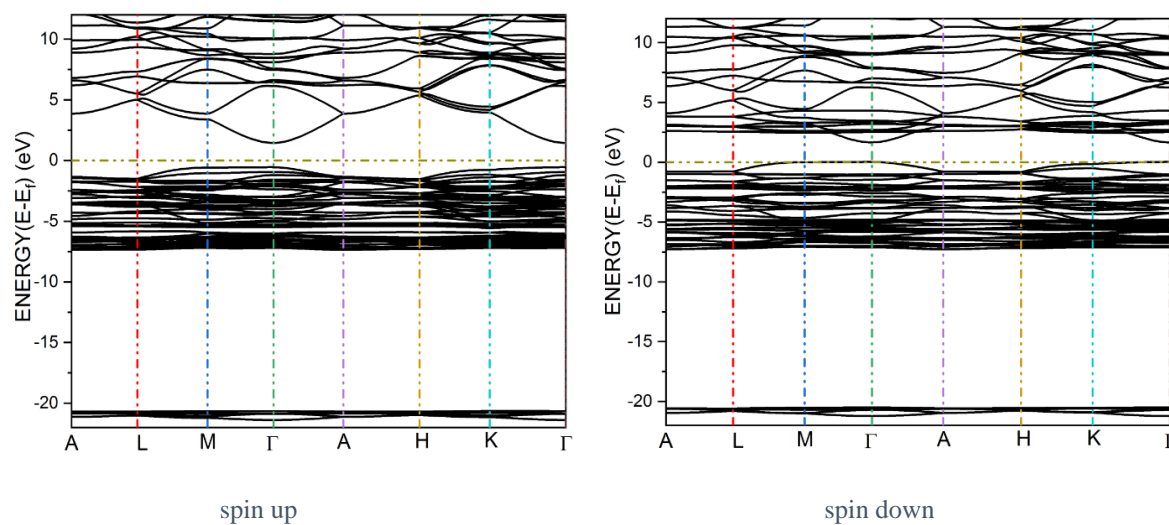


Figure III. 7. Structures des bandes électroniques pour spin up et spin down du Zn_{0,5}Ni_{0,5}O.

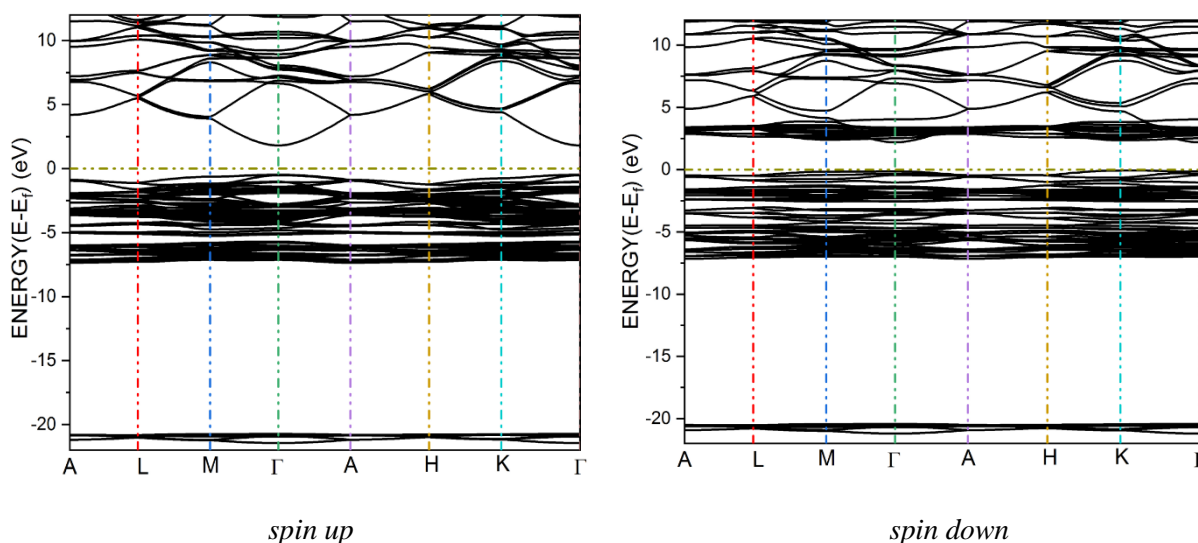


Figure III. 8. Structures des bandes électroniques pour spin up et spin down du $Zn_{0,25}Ni_{0,75}O$.

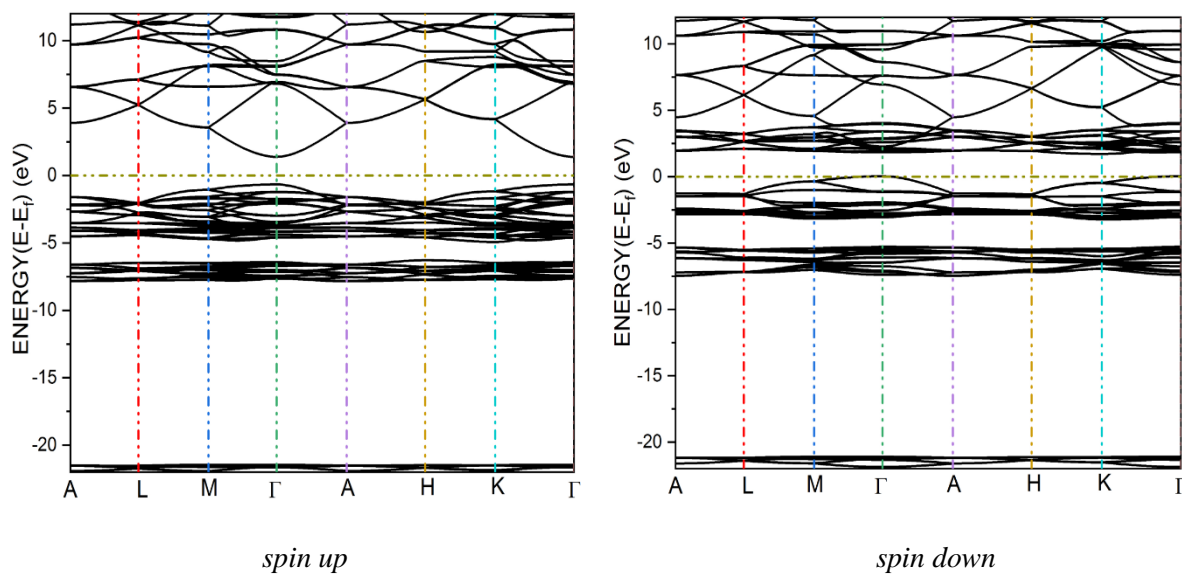


Figure III. 9. Structures des bandes électroniques pour spin up et spin down du NiO.

D'après la Figure III.5, nous constatons que ZnO possède un caractère semi-conducteur par un gap énergétique égale 2,86 eV où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction coïncident en même point de symétrie Γ , ce qui signifie que le ZnO a bande interdite directe, Cette valeur obtenu est très bonne accorde avec l'expérimentale par un erreur d'ordre 15%.

Pour les autres concentrations, nous avons calculé les structures de bandes pour les deux états de spin : spins majoritaires (spin-up) et spins minoritaires (spin-down). A partir des figures, III.6, III.7, III.8, III.9 on peut apercevoir il n'est pas un chevauchement est observé au

niveau de Fermi, qui présentent un comportement semi-conducteur et sont possèdent un gap direct Γ - Γ . Les résultats des valeurs des gaps sont résumés dans le tableau III.3.

Tableau III. 3.valeurs de l'énergies du gap du $Zn_{1-x}Ni_xO$.

<i>composé</i>	<i>Nos calculs $E_g(eV)$</i>	<i>Exp $E_g(eV)$</i>
<i>ZnO</i>	2,856	3,37[4]
<i>Zn_{0.75}Ni_{0.25}O</i>	2,428	/
<i>Zn_{0.5}Ni_{0.5}O</i>	1,630	/
<i>Zn_{0.25}Ni_{0.75}O</i>	2,288	/
<i>NiO</i>	1,808	/

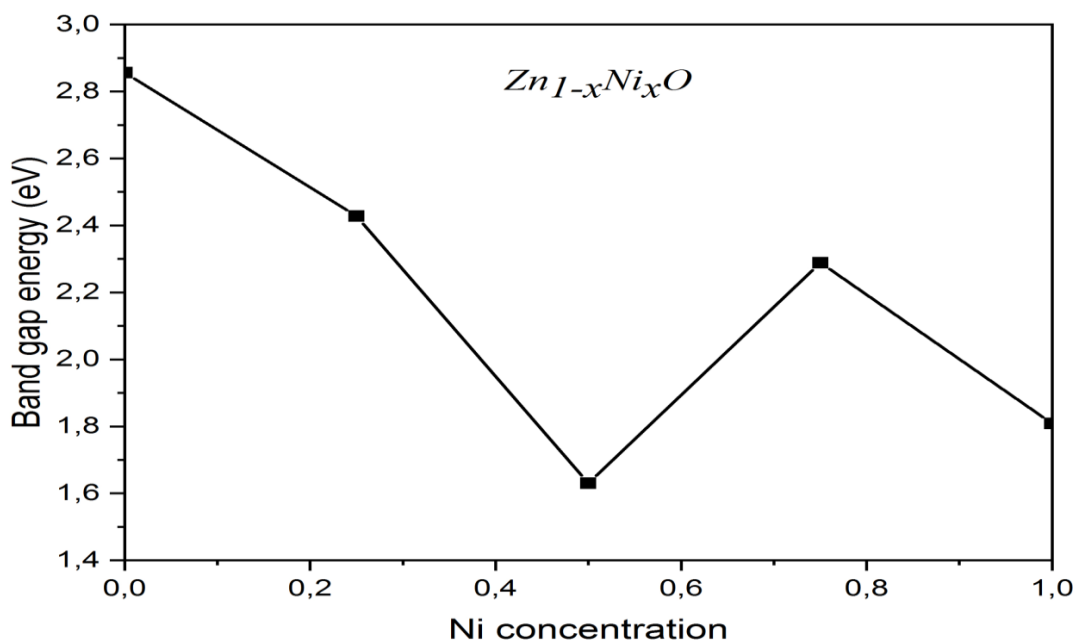


Figure III. 10. Variation de l'énergie du gap du $Zn_{1-x}Ni_xO$ en fonction de la concentration x en Ni

On constate sur la *figure III.10* que la variation de l'énergie du gap en fonction de la concentration x en Ni entraîne un comportement non monotone.

V.2 Densité d'état électronique :

Pour une description précise des spectres de la structure de bandes de ces matériaux on complète cette étude par une analyse des diagrammes des densités d'états électroniques correspondantes.

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle nous permet aussi

de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal. A partir des courbes de densités d'états partielles (PDOS), on peut déterminer le caractère prédominant de chaque région. En tenant compte de la polarisation en spin (les spins up et down), les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) de $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) est calculée à leurs états d'équilibre. L'étude de la densité d'états a été effectuée en utilisant la TB-mBJ, en raison de son succès pour la détermination d'énergie de gap avec une précision appréciable [6]. Les résultats projetés entrent, -12eV et 12eV sont illustrés sur la Figure (III. 7) Le niveau de Fermi E_F est pris comme référence des énergies.

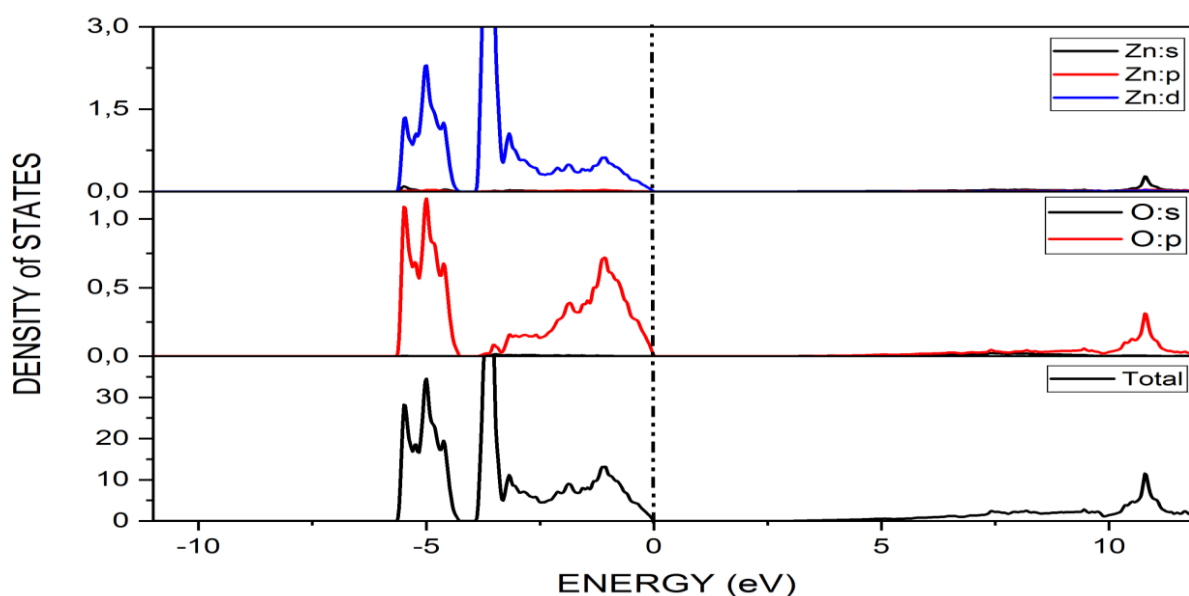


Figure III. 11. Densité d'état total et partielle du ZnO

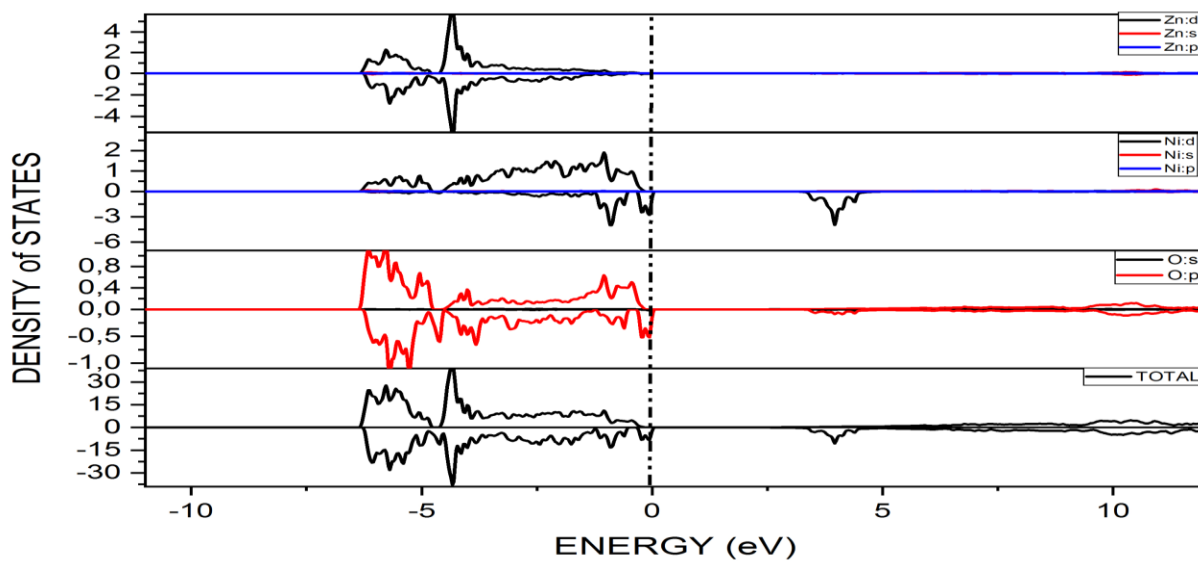


Figure III. 12. Densité d'état total et partielle du Zn_{0,75}Ni_{0,25}O.

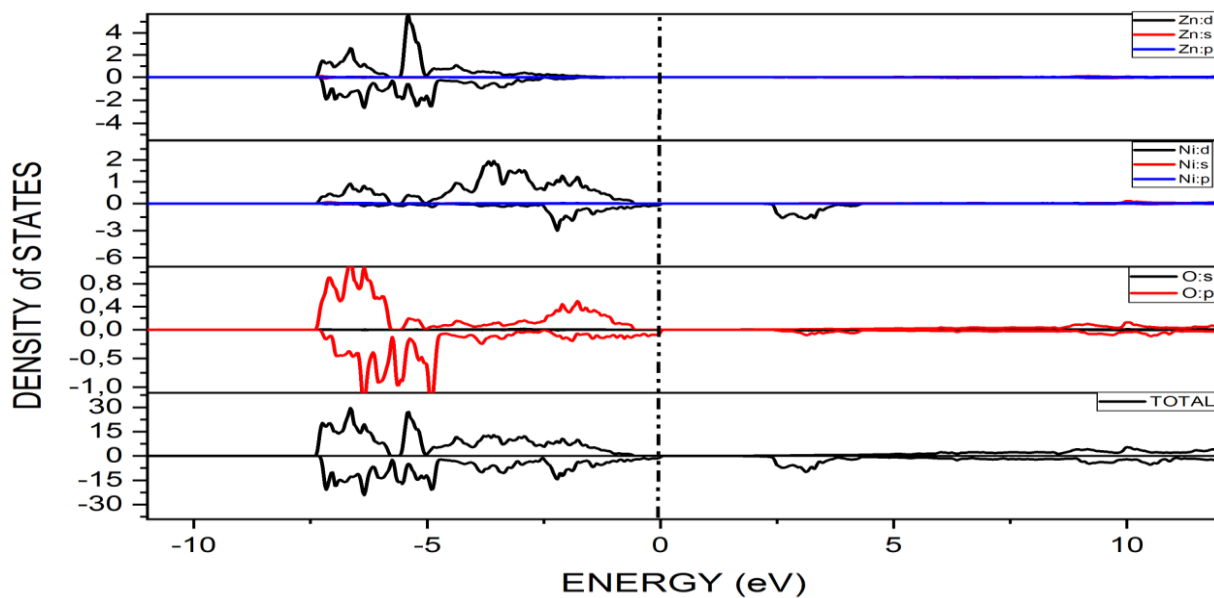


Figure III. 13. Densité d'état total et partielle du Zn_{0,5}Ni_{0,5}O.

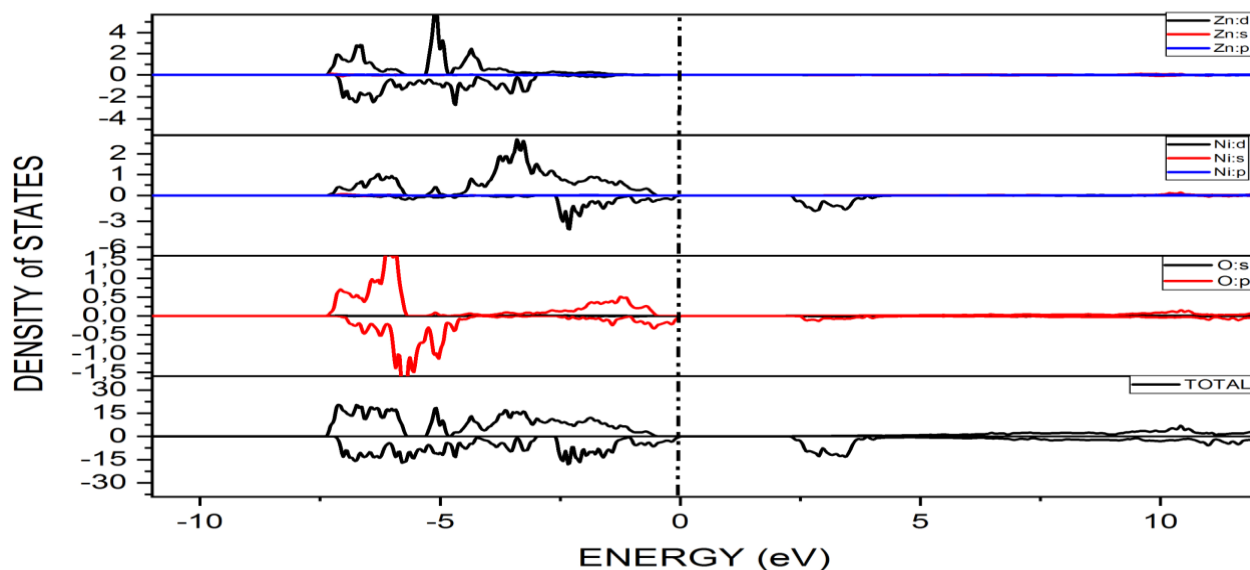
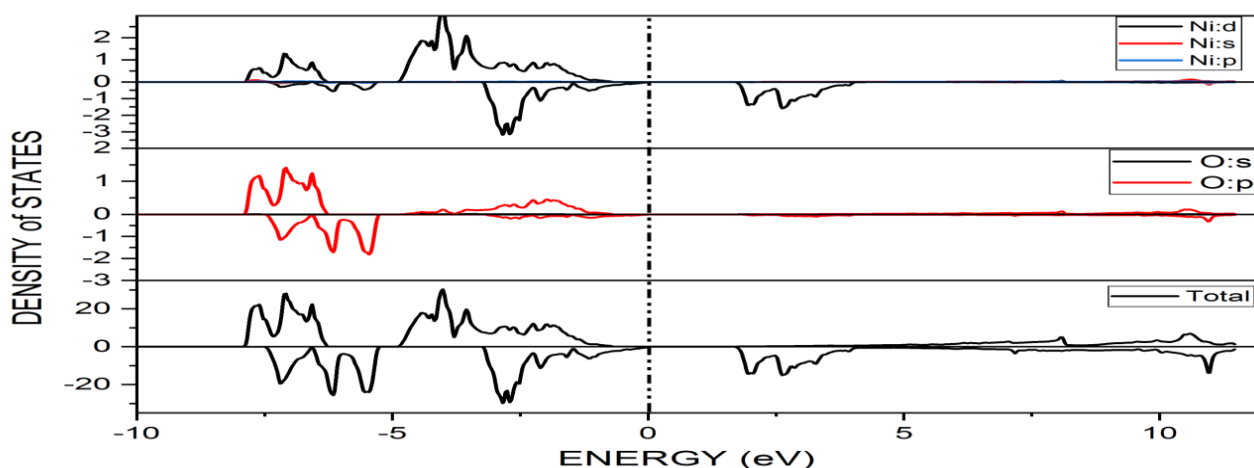
Figure III. 14. Densité d'état total et partielle du $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$ 

Figure III. 15. Densité d'état total et partielle du NiO

A partir des Figures III.11, III.12, III.13, III.14 et III.15 on peut constater :

➤ Pour Le composé ZnO

Nous pouvons distinguer que la densité d'état présente deux régions importantes, une dans la bande de valence et la deuxième dans la bande de conduction au-dessus de niveau de Fermi, séparées par un gap énergétique (bande interdite). Dans la première région on distingue une domination de l'orbitale d de Zn et p de O ce qui traduit la forte interaction entre les deux atomes, la deuxième domine par l'orbitale p de l'atome O.

➤ Pour Le composé $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$

Au-dessous du niveau de Fermi on distingue ; Une région profonde traduit la forte liaison entre l'état d de Zn et p de O et l'autre région c'est la bande de valence qui

indique l'hybridation entre les états d de Ni et p de O .la bande de conduction elle est dominé par l'état d de Ni.

➤ Pour Le composé $Zn_{0.5}Ni_{0.5}O$

La profondeur de la bande de valence relève l'état p de O et d de Ni avec une petite contribution de l'état d de Zn ce qui indique une fort interaction entre les atomes O et Ni. Tandis que près au niveau de fermi relève a l'hybridation entre l'état p de O et l'état d de Zn. La bande de conduction elle est dominé par l'état d de Zn.

➤ Pour Le composé $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$

La profondeur de la bande de valence relève l'état p de O et d de Zn avec une petite contribution de l'état d de Ni ce qui indique une fort interaction entre les atomes O et Zn. Tandis que près au niveau de fermi relève a l'hybridation entre l'état p de O et l'état d de Ni. La bande de conduction elle est dominé par l'état d de Ni.

➤ Pour Le composé NiO

La bande de valence est occupé par l'état d de Co et l'état p de O comme la même pour la bane de conduction.

V.3 Densité de charge électronique :

La densité de charge fournit les informations sur le transfert de charges et par conséquent sur la nature des liaisons par les contours de la densité de charge aident aussi à comprendre les caractéristiques de liaisons. Elle est présentée dans un plan contient par les trois atomes Zn, O et Ni.

D'après la *figure III.16* on peut conclure : dans le composé ZnO la nature de liaison entre Zn-O est double caractère ionique –covalente, pour le composé $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$ la liaison entre Zn-O et Ni-O est covalente avec une degré d'ionicité, pour le composé $Zn_{0.5}Ni_{0.5}O$ la liaison entre Zn-O et Ni-O est purement covalente avec une degré d'ionicité, pour le composé $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$ la liaison entre Zn-O et Ni-O est covalente avec une degré d'ionicité et pour le composé NiO la liaison Ni-O possède un double caractère ionique –covalente. Les résultats sont accord avec l'analyse de DOS.

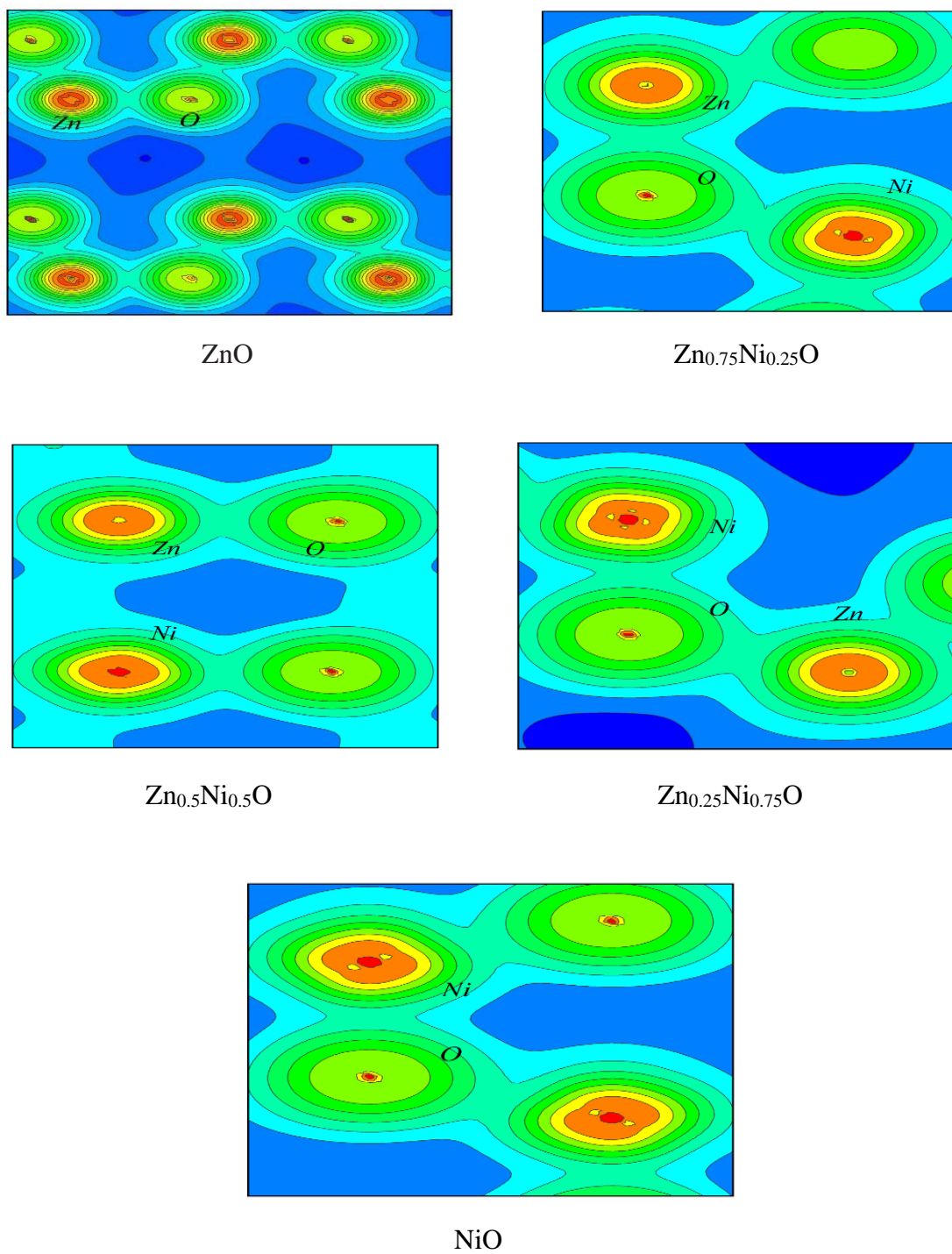


Figure III. 16. Densité de charge électronique du $Zn_{1-x}Ni_xO$.

VI- Les propriétés optiques :

Dans les semi-conducteurs, les propriétés optiques résultent des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction. Sachant que les interactions rayonnement-matière dépendent des propriétés optiques du solide. Ces interactions représentent un outil puissant pour étudier, les niveaux d'énergie, les

excitons, les défauts localisés et les vibrations du réseau. Elles conduisent ainsi à plusieurs phénomènes tel que : la réfraction, l'absorption, la transmission, et la réflectivité.

VI.1- La fonction diélectrique :

Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe, $\varepsilon(\omega)$, qui représente la réponse d'un système à un champ électromagnétique externe.

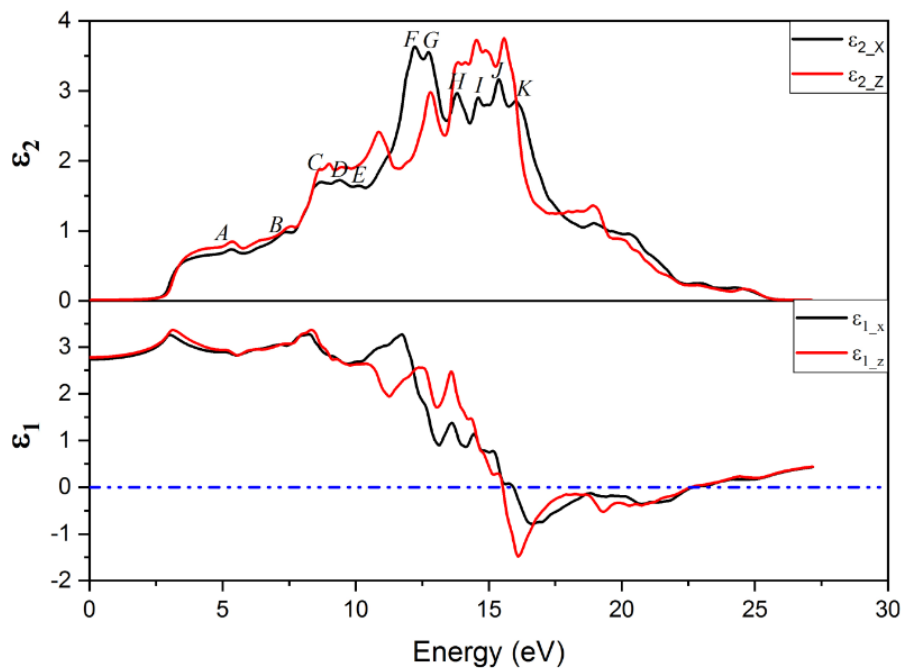
En effet, lors de l'interaction d'un matériau avec une onde, la réponse du matériau est gouvernée par sa fonction diélectrique complexe (ou permittivité) ε . La fonction diélectrique complexe peut être exprimée comme suit [9] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.2})$$

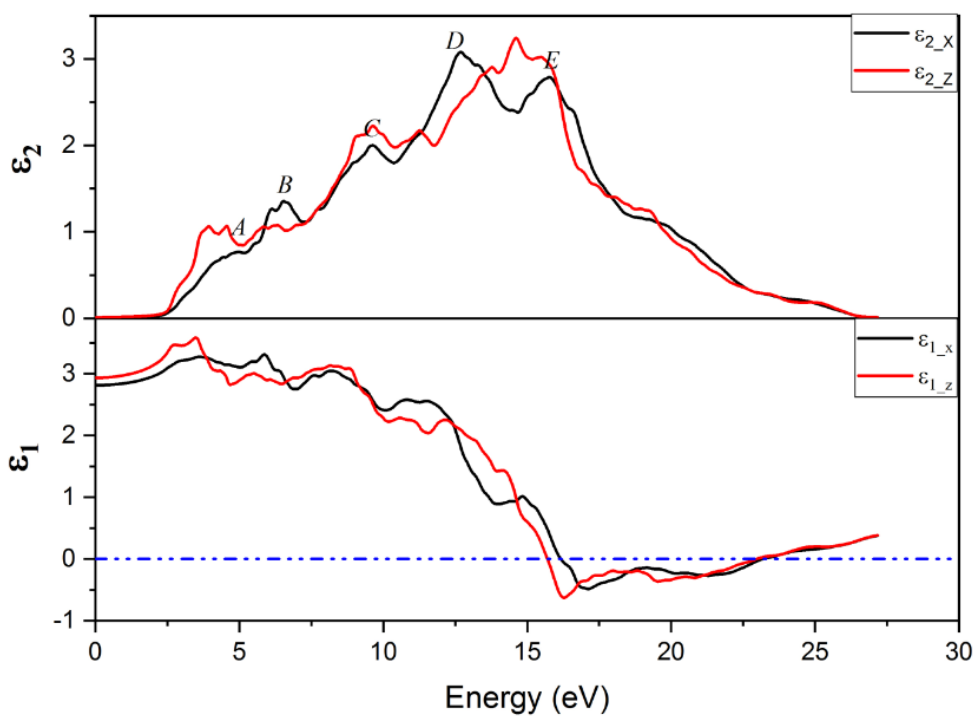
Sachant que, $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ désignent les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, respectivement.

Généralement, les contributions à $\varepsilon_2(\omega)$ résultent des transitions inter-bandes qui sont directement reliée à la structure de bande électronique et elle est calculée en faisant la somme de toutes les transitions possibles des états occupés (BV) vers les états inoccupés (BC). Avant d'exposer nos résultats avec la méthode FP-LAPW il faut juste remarquer que le calcul des propriétés optique doit se faire avec un maillage plus dense que celui utilisé pour le calcul des propriétés structurales et électroniques, alors il fallait utiliser un nombre de 432 points k dans la première zone de Brillouin pour converger tous les transitions possibles.

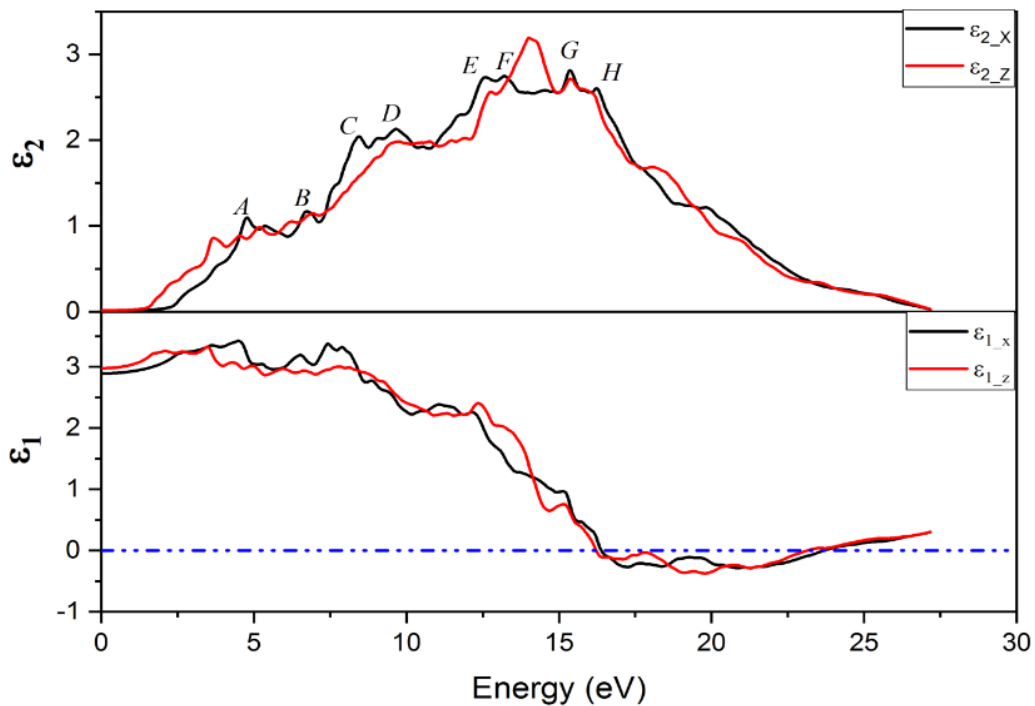
La connaissance des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer différentes fonctions optiques telles que la réflectivité $R(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et la perte d'énergie $L(\omega)$, donc la fonction diélectrique généralisés permet de prévoir le comportement de l'onde à l'intérieur du matériau. La figure (III 17) illustre les variations de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0 \leq X \leq 1$).



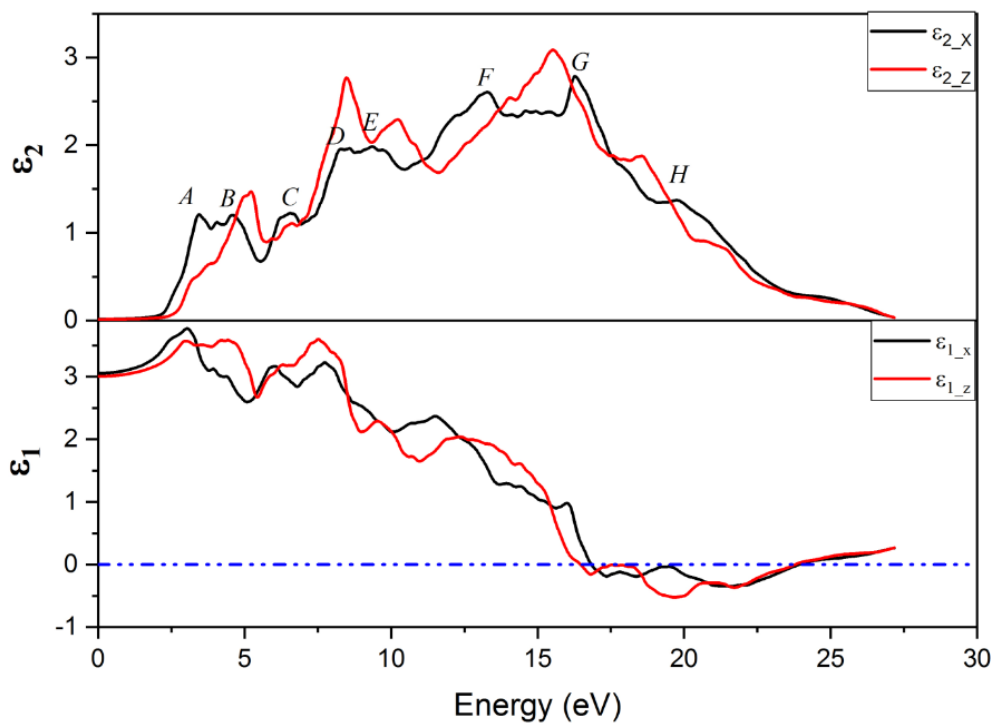
Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique ZnO



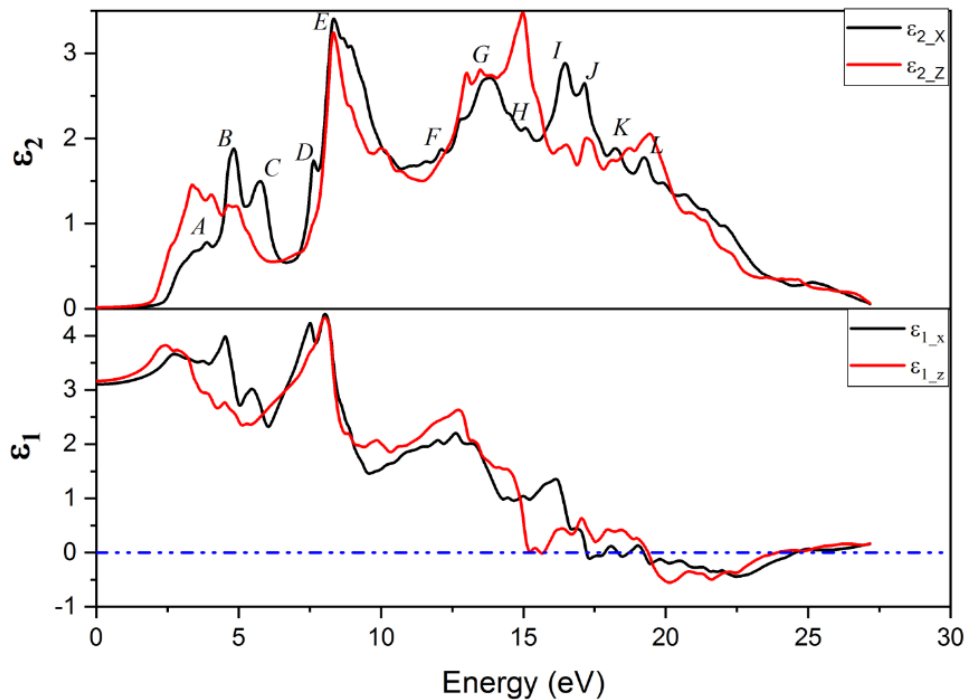
Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique Zn_{0,75}Ni_{0,25}O



Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique Zn_{0,5}Ni_{0,5}O



Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique Zn_{0,25}Ni_{0,75}O



Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique NiO

Figure III. 17 illustre les variations de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0 \leq X \leq 1$)

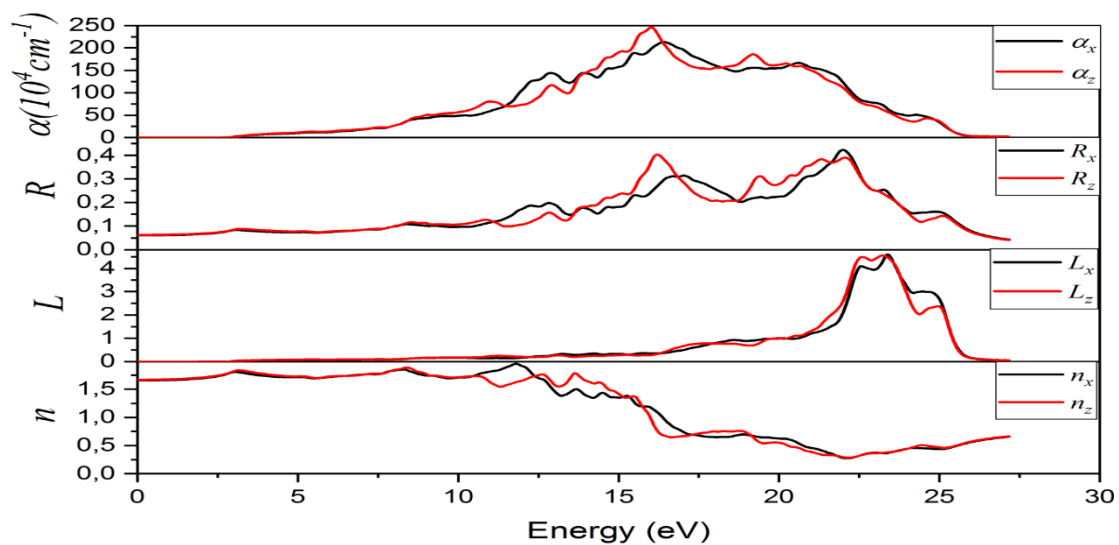
Dans la partie imaginaire, les pics nommés dans les deux directions sont dû aux transitions électroniques de bande de valence vers la bande de conduction, on note qu'un pic dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique ne correspond pas à une seule transition inter-bande puisque de nombreuses transitions électroniques directes et indirectes peuvent se produire avec une énergie correspondant au même pic.

- Pour Le composé ZnO ; On peut remarquer 11 pics majeures notés A (5.28, 5.33) eV, B (7.32, 7.55) eV, C (8.71, 8.65) eV, D (9.45, 9.10) eV, E (10.17, 10.88) eV, F (12.18, 12.81) eV, G (12.18, 12.81) eV, H (13.83, 14.09) eV, I (14.64, 14.91) eV, J (15.35, 15.62) eV et K (16.13, 19.01) eV. On peut les associer aux transitions électroniques suivantes dans les deux directions XX, ZZ les états O-p(BV) et les états Zn-d (BV) vers Zn-s (BC).
- Pour Le composé $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$; On peut remarquer 5 pics majeures notés A (4.87, 4.42) eV, B (6.47, 7) eV, C (9.52, 9.04) eV, D (12.69, 11.27) eV, et E (15.83, 14.76) eV. On peut les associer aux transitions électroniques suivantes dans les deux direction XX, ZZ : le pique A et le pique B correspondent aux transitions entre les états O-p(BV) vers les états Ni-d (BC), les trois piques suivants C, D et E correspondent aux transitions entre les états O-p (BV), Zn-d (BV) vers Ni-d(BC).

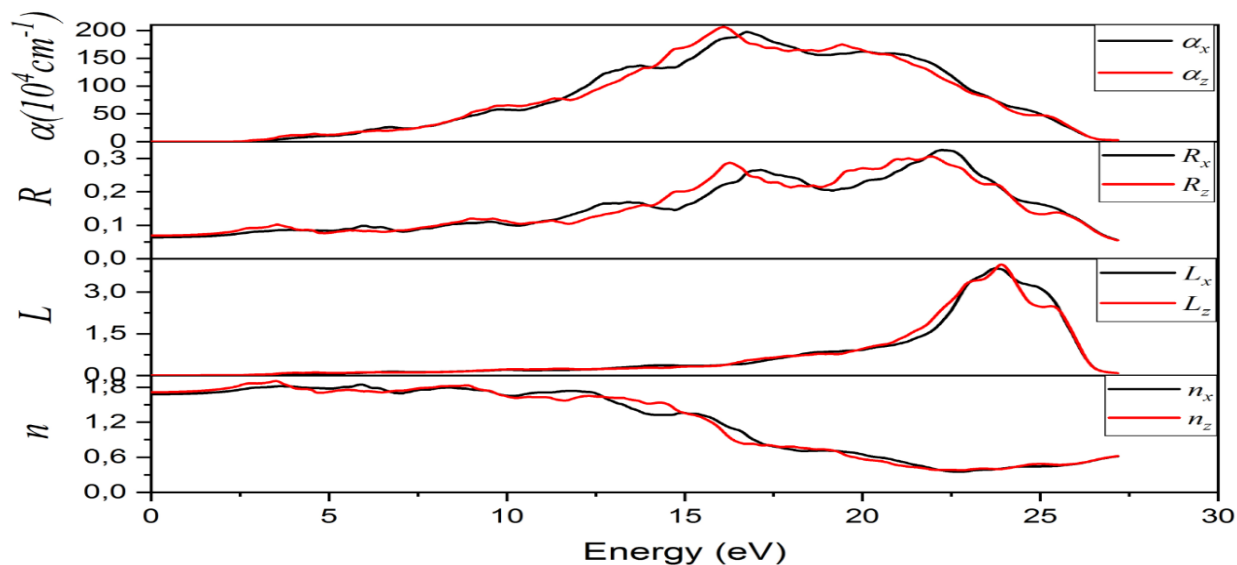
- Pour Le composé $Zn_{0,5}Ni_{0,5}O$; On peut remarquer 8 pics majeures notés A (4.69, 3.7) eV, B (6.77, 6.14) eV, C (8.41 ,9.66) eV, D (9.66, 10.73) eV, E (12.52, 12.79) eV, F (13.31, 14.41) eV, G (15.37, 15.37) eV et H (16.26, 16.08) eV. On peut les associer aux transitions électroniques suivantes dans les deux direction XX, ZZ : le pique A, B, C et D correspondent aux transitions entre les états O-p(BV) vers les états Ni-d (BC), les quatre pics suivants E, F, G et H correspondent aux transitions entre les états O-p (BV), Zn-d (BV) vers Ni-d(BC).
- Pour le composé $Zn_{0,25}Ni_{0,75}O$; On peut remarquer 8 pics majeures notés A (3.41, 3.86) eV, B (4.63, 5.33) eV, C (6.61, 6.61) eV, D (8.21, 8.48) eV, E (9.54, 10.25) eV, F (13.31, 14.41) eV, G (14.55, 15.44) eV et H (20, 18.66) eV. On peut les associer aux transitions électroniques suivantes dans les deux direction XX, ZZ : le pique A, B, C et D correspondent aux transitions entre les états O-p(BV) vers les états Ni-d (BC), les quatre pics suivants E, F, G et H correspondent aux transitions entre les états O-p (BV), Zn-d (BV) vers Ni-d (BC).
- Pour le composé NiO ; On peut remarquer 12 pics majeures notés A (3.82, 3.37) eV, B (4.98, 4.05) eV, C (5.74 ,4.87) eV, D (7.6, 5.04) eV, E (8.3, 8.3) eV, F (12.14, 10.16) eV, G (13.87, 12.9) eV, H (15.23, 14.82) eV, I (16.51, 16.62) eV, J (17.38, 17.26) eV, K (18.25, 17.98) eV et L (19.36, 1.27) eV. On peut les associer aux transitions électroniques suivantes dans les deux directions XX, ZZ les états O-p(BV) vers Ni-d (BC).

Revient à la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$. La quantité la plus importante dans est la limite de fréquence zéro $\epsilon_1(0)$, à partir de laquelle on peut calculer l'indice de réfraction dans la limite statique par la relation suivante $n(0)=\sqrt{\epsilon_1(0)}$. Les valeurs négatives dans la $\epsilon_1(\omega)$ on peut expliquer par le fait que toutes les ondes électromagnétiques incidentes sont réfléchies. De ce fait, le matériau possède un comportement métallique dans ces gammes d'énergie.

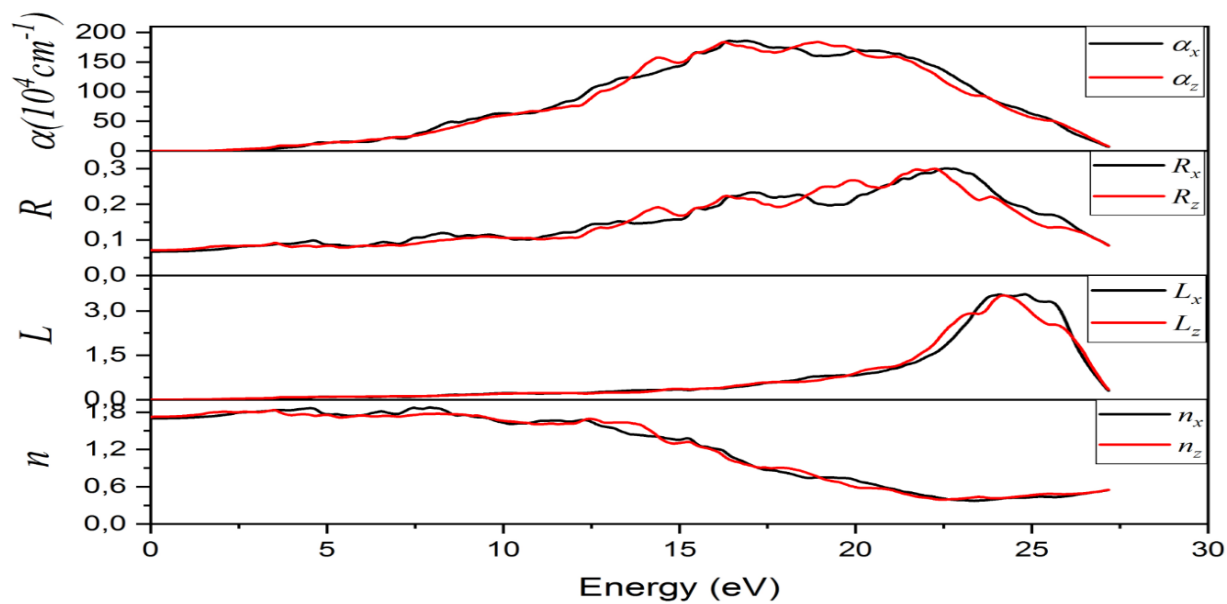
A travers la détermination de la fonction diélectrique On peut alors déduire les autres des propriétés optiques : l'absorption $\alpha(\omega)$, les indices de réfraction $n(\omega)$, la perte d'énergie $L(\omega)$ et réflectivité $R(\omega)$ qui sont présente dans les graphes suivants :



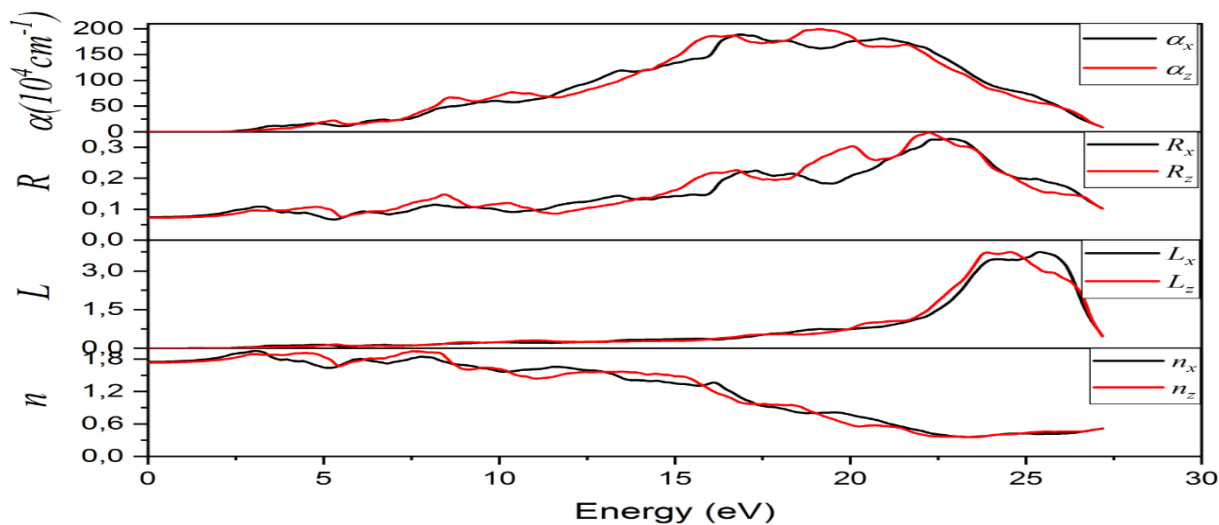
L'absorption $\alpha(\omega)$, les indices de réfraction $n(\omega)$, la perte d'énergie $L(\omega)$ et réflectivité $R(\omega)$ du ZnO.



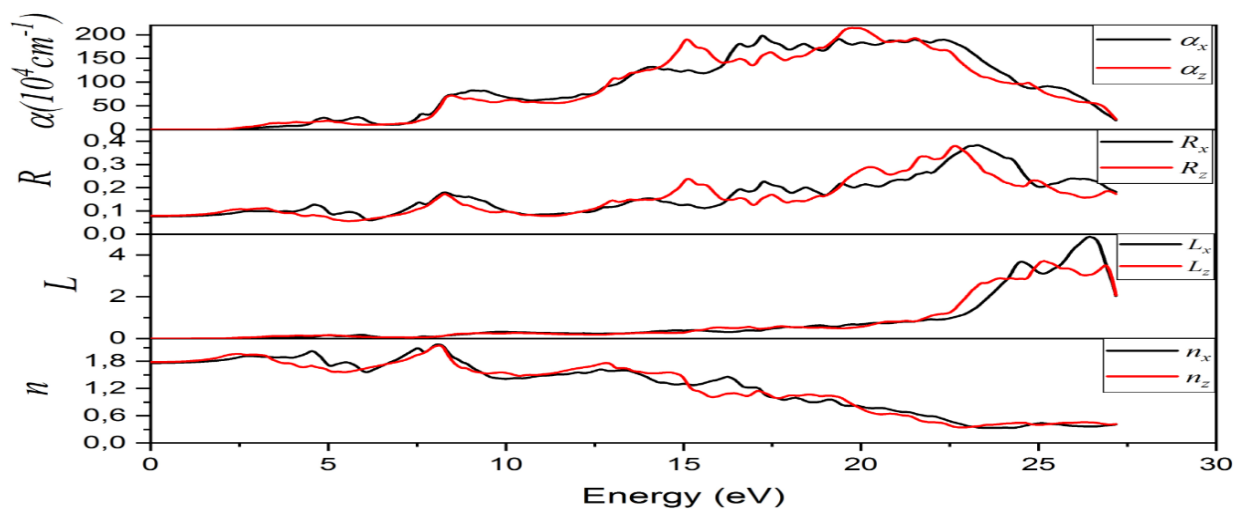
L'absorption $\alpha(\omega)$, les indices de réfraction $n(\omega)$, la perte d'énergie $L(\omega)$ et réflectivité $R(\omega)$ du $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$



L'absorption $\alpha(\omega)$, les indices de réfraction $n(\omega)$, la perte d'énergie $L(\omega)$ et réflectivité $R(\omega)$ du $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}$



L'absorption $\alpha(\omega)$, les indices de réfraction $n(\omega)$, la perte d'énergie $L(\omega)$ et réflectivité $R(\omega)$ du $\text{Zn}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{O}$



L'absorption $\alpha(\omega)$, les indices de réfraction $n(\omega)$, la perte d'énergie $L(\omega)$ et réflectivité $R(\omega)$ NiO

Figure III. 18. L'absorption $\alpha(\omega)$, les indices de réfraction $n(\omega)$, la perte d'énergie $L(\omega)$ et réflectivité $R(\omega)$ du $Zn_{1-x}Ni_xO$

VI.2- l'indice de réfraction $n(\omega)$:

L'interaction de la lumière avec le milieu est exprimée par l'indice de réfraction complexe. $n^*(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ Cette quantité peut être obtenue facilement car on connaît la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique.

Où l'indice de réfraction réel est donné par l'équation suivante [10-11]

$$n(\omega) = \left[\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{1/2} \tag{III.3}$$

Les valeurs du constant diélectrique statique, et de l'indice de réfraction dans les deux directions Pour les semi-conducteurs $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0 \leq X \leq 1$) sont données dans le tableau III.4.

Tableau III. 4.- Les indices de réfraction statique $n(0)$ calculés pour les composés

	<i>ZnO</i>	<i>Zn_{0.75}Ni_{0.25}O</i>	<i>Zn_{0.5}Ni_{0.5}O</i>	<i>Zn_{0.25}Ni_{0.75}O</i>	<i>NiO</i>
N_{xx}	1,654	1,677	1,699	1,747	1,762
N_{zz}	1,667	1,713	1,725	1,733	1,779

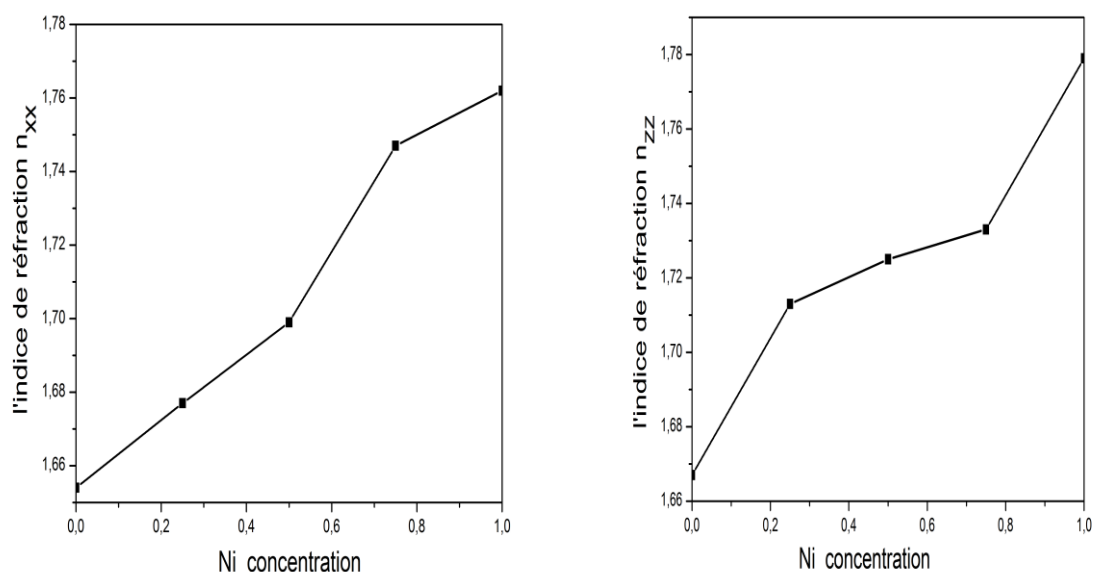


Figure III. 19. l'indice de réfraction dans les deux directions en fonction de la concentration de Ni dans wurtzite hexagonale $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0 \leq X \leq 1$)

Nous observons que l'augmentation des concentrations de dopage du Nickel entraîne un comportement monotone et pseudo-linéaire du l'indice de réfraction ordinaire (xx) et extraordinaire (zz) des échantillons de ZnO substitués par Ni.

VI.3. Le Coefficient d'Absorption $\alpha(\omega)$:

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ dépend de la partie imaginaire [10-11]

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right)^{1/2} \quad (\text{III.4})$$

Les spectres d'absorption sont montrés des gaps optiques qui instituent dans le tableau III.5 pour $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0 \leq X \leq 1$). Ces gaps représentent la transition des électrons du maximum de la bande de valence cela est connu sous le nom du gap optique fondamentale.

Tableau III. 5. Les gaps optiques du $Zn_{1-x}Ni_xO$

Composé	Gap optique (eV)	La région transparence
<i>ZnO</i>	3.01	Visible –violet
<i>Zn_{0.75}Ni_{0.25}O</i>	2.83	Visible –Bleu
<i>Zn_{0.5}Ni_{0.5}O</i>	1.83	Visible –orange
<i>Zn_{0.25}Ni_{0.75}O</i>	2.34	Visible –Green
<i>NiO</i>	2.14	Visible –yellow

Pour le composé ZnO la valeur de gap direct (2.85eV) est très proche à gap optique par erreur d'ordre 5.3 %. Le composé Zn_{0.75}Ni_{0.25}O a un gap direct (2.42eV) par erreur d'ordre 14.48 % par rapport au gap optique. Le composé Zn_{0.5}Ni_{0.5}O a un gap direct (1,63eV) par erreur d'ordre 10.9 % par rapport au gap optique. Le composé Zn_{0.25}Ni_{0.75}O a un gap direct (2,28eV) par erreur d'ordre 2.5 % par rapport au gap optique. Le composé NiO a un gap direct (1,8eV) par erreur d'ordre 36 % par rapport au gap optique.

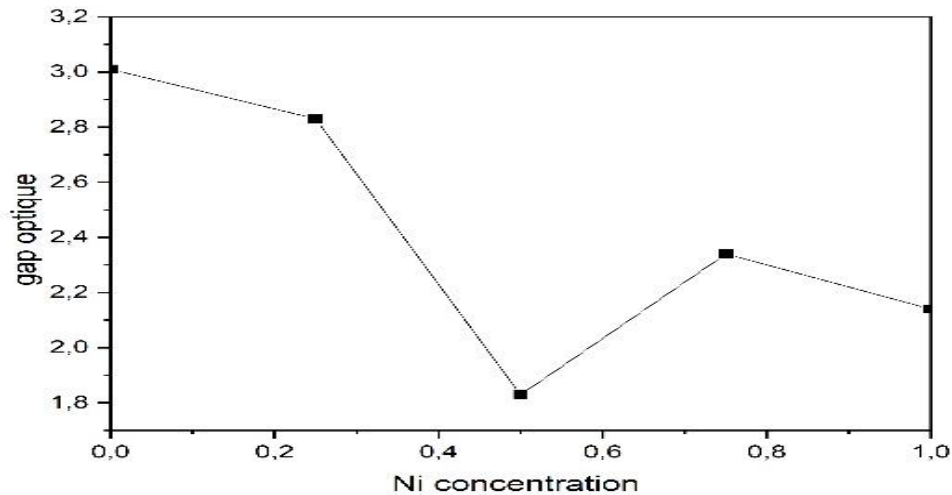


Figure III. 20. Variation de gap optique du Zn_{1-x}Ni_xO en fonction de la concentration x en Ni

On constate d'après la figures III.20 que la variation de gap optique en fonction de la concentration x en Ni entraîne un comportement non monotone.

VI.4. La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$:

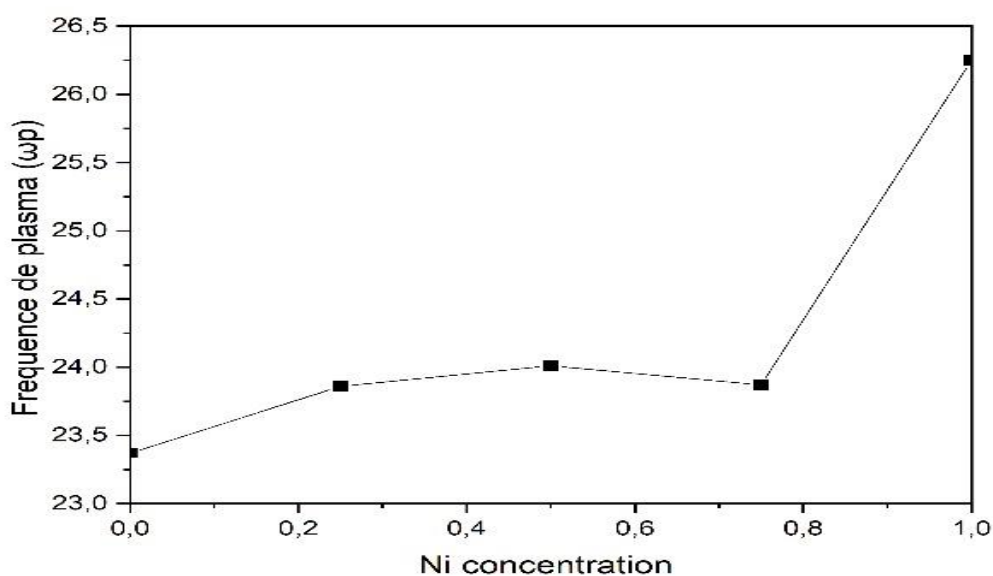
Cette fonction détermine la perte d'énergie d'un électron de vitesse rapide traversant un matériau. Cette fonction est exprimée par la relation [10-11]:

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon(\omega)_1^2 + \varepsilon(\omega)_2^2} \quad (\text{III.5})$$

$L(\omega)$ est généralement associée à un pic à une énergie qui donne la fréquence du plasma ω_p par le maximum du spectre $L(\omega)$. Les spectres la perte d'énergie sont montrés des fréquences du plasma qui institue dans le tableau III.6 pour Zn_{1-x}Ni_xO ($0 \leq X \leq 1$)

Tableau III. 6 Fréquences du plasma du $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0 \leq X \leq 1$)

Composé	Fréquence de plasma (eV)
<i>ZnO</i>	23.37
<i>Zn_{0.75}Ni_{0.25}O</i>	23.86
<i>Zn_{0.5}Ni_{0.5}O</i>	24.01
<i>Zn_{0.25}Ni_{0.75}O</i>	23.87
<i>NiO</i>	26.25

Figure III. 21. Variation de fréquence de plasma ω_p du $Zn_{1-x}Ni_xO$ en fonction de la concentration x en Ni.

On constate d'après la figure III. 22 que la variation de fréquence de plasma en fonction de la concentration x en Ni entraîne un comportement non monotone.

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwartz, G. Madsen, Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences, *J. Computer physics communications* 147 (2002) 71-76.
- [2] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhaf, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *J. Physical Review* 77 (1996) 3865–3868.
- [3] F. Tran, P. Blaha. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *J. Physical Review* 102 226401 (2009) 226401-1–226401-4.
- [4] *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* (-144,1977), 1971, 133, 75-84.
- [5] <https://www.cryst.ehu.es/#msgtop>
- [6] Y.S. Kim , M. Marsman , G. Kresse , F. Tran , P. Blaha , *Phys. Rev. B* 82 (2010) 205212 .
- [7] LAGOUN Brahim ,these doctorat en sciences , calcul ab-initiodes propriétés physiques de quelques nouveaux matériaux potentiels pour l'optique non linéaire quadratique, 2015
- [8] settouf ahmed, these de doctorat, propriétés électroniques, optiques et piézoélectriques des composés ternaires de bore , 2019
- [9] B. Amin, I. Ahmad, M. Maqbool, S. Goumrissaid, R. Ahmad, Ab initio study of the band gap engineering of Al_{1-x}GaxN for optoelectronic applications, *J. Applied Physics* 109 (2011) 023109 (1–5).
- [10] S. Saha, T.P. Sinha, Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO₃, *J. Phys. Rev. B* 62 (2000) 8828–8834.
- [11] I. Ajmad, B. Amin, M. Maqbool, S. Muhammad, G. Murtaza, S. Ali, A. Noor, Optoelectronic Response of GeZn₂O₄ through the modified Becke–Johnson potential, *J. Chin. Phys. Lett.* 29 (2012) 097102 (1–5).

CONCLEIOSION GENERAL

CONCLUSION GENERAL

CONCLUSION GENERALE

Dans la présente mémoire, nous avons effectué une série de calcul de premier principe basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, avec l'approximation du gradient généralisée GGA-WC et TB-mBJ comme potentiel d'échange-corrélation pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, et optiques de $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0 \leq X \leq 1$) qui cristallise sous la phase hexagonale compacte B4 (Wurtzite) avec le groupe d'espace $P6_3mc$ (186).

Les résultats obtenus sont résumés comme-suit :

Tout d'abord, nous avons déterminé les paramètres de calcul (le K Point et le $R_{MT.K_{MAX}}$) afin de minimiser le temps de calcul. Ensuite, la propriété magnétique a été étudiée. Les résultats obtenus indiquent l'augmentation des concentrations de dopage du nickel entraîne un comportement monotone et linéaire du moment magnétique des échantillons de ZnO substitués par Ni. Ainsi que, nos résultats des paramètres de maille optimisés de ZnO sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. On remarque que, la substitution de Zn par Ni de $Zn_{1-x}Ni_xO$ conduit à une réduction de la Paramètres de réseau **a** donc cette substitution montrant un comportement monotone et non linéaire tandis que le paramètre de réseau **c** présente un comportement non monotone.

- Les calculs effectués sur la structure électronique, à travers la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS), ont montré un caractère semi-conducteur par la TB-mBJ. Nous notons que la variation de l'énergie du gap en fonction de la concentration x en Ni entraîne un comportement non monotone.
- Finalement, les propriétés optiques telle que ;
 - ✓ L'indice de réfraction : Nous observons que l'augmentation des concentrations de dopage du Nickel entraîne un comportement monotone et pseudo-linéaire du l'indice de réfraction ordinaire et extraordinaire des échantillons de ZnO substitués par Ni.
 - ✓ Le coefficient d'absorption : la variation de gap optique en fonction de la concentration x en Ni entraîne un comportement non monotone
 - ✓ La fonction de perte d'énergie : la variation de fréquence de plasma en fonction de la concentration x en Ni entraîne un comportement non monotone.

CONCLUSION GENERAL

Cette étude est prédictive en raison de l'absence de données expérimentales concernant ces alliages. À la fin, nous espérons que notre travail permettra d'ouvrir de nouvelles perspectives dans l'étude d'autres propriétés de ce matériau.

ملخص

قمنا في هذا العمل، بدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية والضوئية لأشباه النواقل المغناطيسية المخففة $Zn_{1-x}Ni_xO$ من أجل النسب $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ من الطور البنيوي (B4) wurtzite، باستعمال طريقة الكمون الكلي لكل الإلكترونات للموجات المستوية الخطية (FP-LAPW) في إطار نظرية دالة الكثافة (DFT) المدرجة في برنامج wie2K، بواسطة تقريب التدرج المعمم (GGA-WC) مع تقريب كمون التبادل لـ Becke–Johnson الذي تم تعديله بواسطة Tran–Blaha (TB-mBJ). وفي الأخير تم استخراج أهم النتائج الرئيسية للمحاكات التي تحصلنا عليها من هذا العمل و قمنا بتحليلها و مقارنتها مع النتائج التجريبية.

كلمات مفتاحية: حسابات المبادئ الأساسية، نظرية دالة الكثافة، أشباه النواقل المغناطيسية المخففة، البنية الإلكترونية، الخصائص المغناطيسية، الخصائص الضوئية.

Résumé

Dans ce travail, les propriétés structurales, électroniques magnétiques et optiques de semi-conducteur magnétique dilué $Zn_{1-x}Ni_xO$ à $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1 dans la phase wurtzite (B4), ont été étudiées en utilisant la méthode du potentiel total des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) effectué avec le code wie2K, par l'approximation du gradient généralisé (GGA-WC) et le potentielle d'échange Becke-Johnson modifiée par Tran et Blaha (TB-mBJ). Finalement, les principaux résultats de la simulation obtenue dans ce travail sont exposés et analysés et comparés avec les résultats expérimentaux.

Mots clés : Calculs ab-initio, théorie fonctionnelle de la densité, Semi-conducteurs magnétiques dilués, Structure électronique, Propriétés magnétiques, Propriétés optiques.

Abstract

In this work, the structural, electronic, magnetic and optics properties of diluted magnetic semiconductor $Zn_{1-x}Ni_xO$ at $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1 in wurtzite (B4) phase, have been investigated using all-electron Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave method (FP-LAPW) based on Density Functional Theory (DFT) as implemented in the wie2K code, in the Generalized Gradient Approximation (GGA-WC) with the Tran–Blaha modified Becke–Johnson exchange potential approximation (TB-mBJ). Finally, the main results of the simulation obtained in this work are exposed and analyzed and compared with the experimental results.

Keywords: Ab-initio calculations, Density Functional Theory, Diluted magnetic semiconductor, Electronic structure, Magnetic properties, optical properties.