

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



Domaine : Sciences de la matière
Filière : Physique
Option : Physique appliquée
Mémoire de Master
Mémoire de Master

Par :

Kourimi kheira

Thème

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

Soutenu publiquement le : 08-07-2021 devant le jury composé de :

<i>Mr. LAGOUN Brahim</i>	<i>M.C.A</i>	<i>Président</i>
<i>Mme. HAMDI Rekuia</i>	<i>M.A.A</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. SOULEH Kouider</i>	<i>M.A.A</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Melle. KORIBAA Imane</i>		<i>Co- Rapporteur</i>

Année Universitaire 2020/ 2021

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à :

Mon meilleur exemple ma chère mère

*A mon cher père je remercie Au mes
frères et pour leur soutien et grâce
mon frère Ibrahim se tenir à pour
terminer le travail*

*je remercie mon amie Fatima et tous
mes collègues*

Kheira

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

Mlle. I .Kouribaa

, 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 el 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.

K.Kourimi

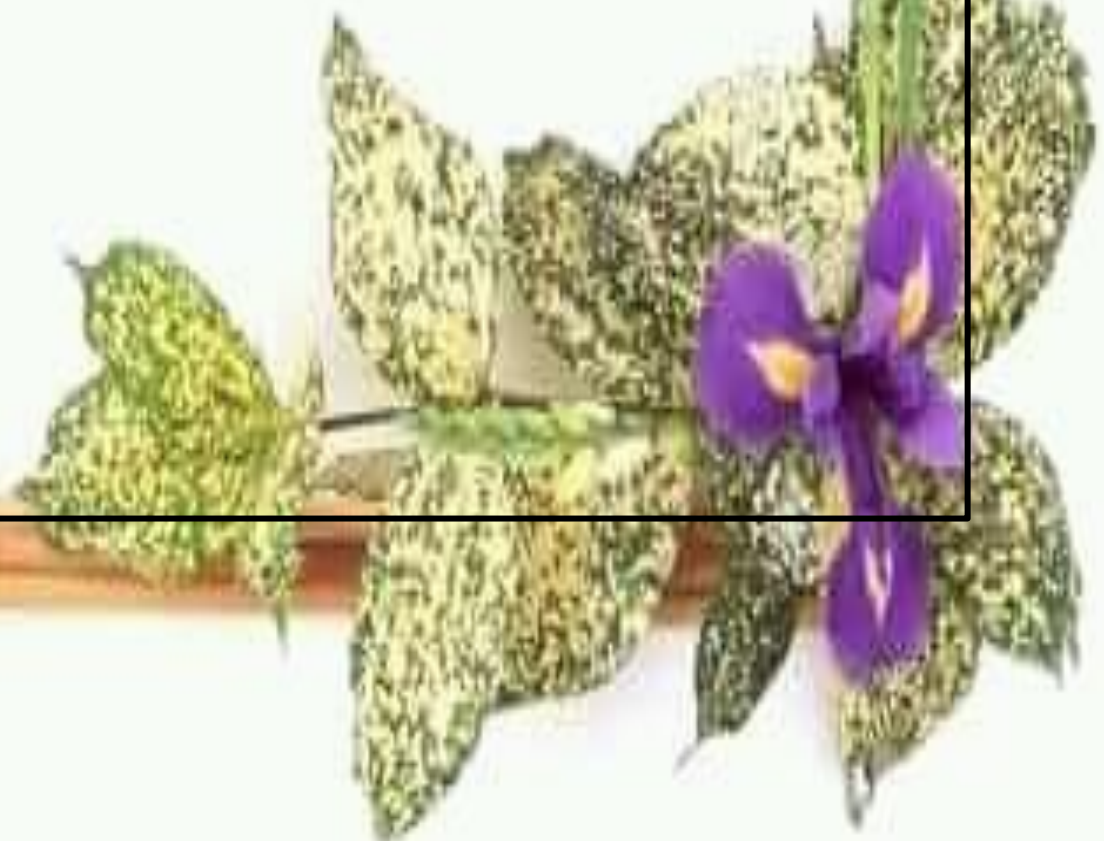


Table des matières

Introduction Générale.....	1
Référence.....	3
<i>Chapitre I : Généralités sur les Semi-Conducteurs Magnétiques Dilués</i>	
Introduction :	3
I- Les semi-conducteurs :	3
I-1- Différents types de Semi-conducteurs :	4
I-1-1- Semi-conducteur intrinsèque :	4
I-1-2- Semi-conducteur extrinsèque :	4
I-2-Gap direct et indirect :	4
I-2-1- Gap direct :	4
I-2-2-Gap indirect :	4
II- Les solutions solides de substitution :	5
II-1- Les conceptions des solutions solides de substitution :	5
III- Origine du ferromagnétisme :	5
IV- Semi-conducteur magnétique dilué (DMS) :	6
IV-1- Familles de semi-conducteurs magnétiques :	6
IV-1-1- Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique :	6
IV-1-2. Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent	7
IV-2. Les avantages des DMS à base de semi-conducteurs III-V et II- VI :	8
V- Généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO) :	8
V-1- Propriétés structurales cristallines :	9
V-2-Structure électronique de bande :	10
Référence.....	12

Chapitre II :Approche ab-initio

I-Introduction.....	15
II. Equation de Schrödinger	15
III .Approximations de base :	16

III.1 Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer (1927).....	16
III.2 Approximation de Hartree (1928)	17
III.3. Approximation de Hartree-Fock (1930)	17
IV.4 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	18
IV.4.1 Densité Electronique	18
IV.4.2 Théorèmes et équations de Hohenberg et Kohn.....	19
IV.4.3 Equations de Kohn et Sham	20
IV.4.4 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	21
. VI. Approximations de l'échange-correlation dans la DFT.....	23
VI.1 Approximation de la densité locale (LDA)	24
VI.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	24
VI.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ	25
VII. Principe de la méthode FP-LAPW :	26
VIII. CODE WIEN2K.....	27
VIII.1 L'initialisation :	28
VIII.2 Calcul auto-cohérent:.....	29
Références	30

Chapitre III : Résultats et Discussions

Introduction	32
I -Détail du calcul.....	32
II- Propriétés structurales	33
III- propriétés magnétiques :	35
IV -Propriétés électroniques.....	36
IV.1 -Structures de bandes électroniques	36
IV.2 Densité d'état électronique :	41
IV.3 Densité de charge électronique :	44
Références	47

Conclusion Générale

Conclusion Générale	48
---------------------------	----

Liste des figures

Figure I 1: Représentation des bandes d'énergie pour les trois groupes de matériaux: Erreur ! Signet non défini.	
Figure I. 2 : Schéma représentant le gap direct (a) et le gap indirect (b) [6].	4
Figure I 3 Type de solutions solides de substitution [7].	5
Figure I 4: Familles de semi-conducteurs magnétiques :	6
Figure I 5 : (a) et (b) Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle [24]	9
Figure I .6: représentation schématique de la structure cristalline du ZnO [26]	10
Figure I .7: Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [28,30].	11
Figure II. 1: Le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.	23
Figure II. 2: Partition de la maille unitaire en sphère atomique (I) et en région interstitielle (II) [36].	27
Figure II. 3: Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques	28
Figure. III. 1.: Pour chaque composition x, les atomes de Zn sont substitués par des atomes	33
Figure. III. 2:Variation des paramètres de réseau a (zincblend) de $Zn_{1-x}Ni_x$ en fonction de la concentration x en Ni	35
Figure. III. 3: Variation du moment magnétique de $Zn_{1-x}Ni_xO$ en fonction de la concentration	36
Figure. III. 4: Brillouin zone of CUB lattice. Path: C–X–M–C–R–XjM–R.[6]	37
Figure. III. 5: .Structure des bandes électroniques des ZnO.	38
Figure. III. 6: . Structures des bandes électroniques pour spin up et spin down	38
Figure. III. 7: . Structures des bandes électroniques pour spin up et spin down du $Zn_{0.5}Ni_{0.5}O$	39
Figure. III. 8: Structures des bandes électroniques pour spin up et spin down du $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$	39
Figure. III. 9/ . Structures des bandes électroniques pour spin up et spin down du NiO.	39
Figure. III. 10 :Variation de l'énergie du gap du ven fonction de la concentration x en Ni	40
Figure. III. 11: .Densité d'état total et partielle du ZnO	41
Figure. III. 12: Densité d'état total et partielle du $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$.	42
Figure. III. 13: .Densité d'état total et partielle du $Zn_{0.5}Ni_{0.5}O$.	42
Figure. III. 14: 14.Densité d'état total et partielle du $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$.	43
Figure. III. 15:: Densité d'état total et partielle du NiO	43
Figure. III. 16: Densité de charge électronique du $Zn_{1-x}Ni_xO$.	46

Liste des tableaux

Tableau I. 1: Comparaison entre les propriétés des structures de ZnO [27].	10
Tableau III 1: Les paramètres de maille a et B0 et B0' du $Zn_{1-x}Ni_xO$.	34
Tableau III 2: .Valeurs calculées des moments magnétiques totaux de $Zn_{1-x}Ni_xO$	35

Introduction Générale

Introduction Générale

Introduction Générale

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels que soient les domaines d'application considérés (micro-électronique, énergie, etc...). La conception et la fabrication des matériaux nouveaux, aux propriétés et aux performances voulues pour différentes applications. La classification des matériaux dépend de l'application souhaitée. En particulier pour une application optoélectronique ou photovoltaïque on s'intéresse aux semi-conducteurs qui ont suscités un intérêt dans leur analyse expérimentale que dans leur développement théorique. Le silicium représente le candidat par excellence pour différentes applications, il est synthétisé avec une très haute pureté, puis élargie plus tard à des composés binaires à structure dite zinc blende. Au-delà du progrès énorme enregistré dans la technologie des semi-conducteurs, surtout après la découverte du transistor en 1948, la fonction de stockage des données utilisées dans les unités de calculs et de traitement de l'information [1].

La mise en évidence expérimentale en 1988 d'un transport électrique dépendant du spin dans des multicouches Fe/Cr était le point de départ d'une nouvelle discipline de la physique de l'état solide : l'électronique de spin ou spintronique [2].

L'utilisation d'un nouveau degré de liberté qui est fourni par le spin en plus de la charge de l'électron a permis à de nouveaux dispositifs de voir le jour dans le domaine du transport et du traitement de l'information et d'envisager une diminution de la consommation en énergie et une amélioration des performances.

Les deux effets principaux de la spintronique étudiés jusqu'à présent sont la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR). L'impact de cette nouvelle branche est déjà considérable, dans la mesure où toutes les têtes de lecture des disques durs actuels sont à base de TMR. Cet effet est également exploité dans des Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM).

L'objet de ce travail de mémoire consiste à étudier et à prédire les propriétés structurales, électroniques et ferromagnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) à base de ZnO dans la structure zinc Blend dopé au métal de transition (3d) [3-6], à savoir le Nickel (Ni), via l'une des méthodes de premier principe ou ab initio qui sont très utilisées et qui forment un outil puissant pour la prédiction et pour l'étude des différentes propriétés physiques des matériaux.

Introduction Générale

Parmi les méthodes ab initio, nous avons utilisé celle des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW pour Full Potential Augmented Linearized Plane Waves) dans son implémentation Wien2K [7] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn 1964 [8] et Kohn et Sham 1965 [9].

Les travaux que nous développerons dans le cadre du présent manuscrit se présentent comme suit :

Le **premier chapitre** est consacré à la présentation un certain nombre de notions fondamentales et outils de base en physique et de structure cristallographique des semi-conducteurs à base du 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 (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave), de première 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 et magnétiques 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 propos.

Introduction Générale

Référence

- [1] S. Krishnamoorthy, Nanomaterials : A guide to fabrication and Applications, (CRC Press, Taylor and Francis Group, New York 2015).
- [2] G. A. Prinz, Science 282, 1660 (1998).
- [3] B. Doumi, A. Tadjer, F. Dahmane, D. Mesri and H.Aourag, J. Supercond. Novel Magn. 26, 515 (2013).
- [4] F. Dahmane, A. Tadjer, B. Doumi and H. Aourag, J. Supercond. Novel Magn. 27, 2647 (2014).
- [5] M. Boutaleb, B. Doumi, A. Mokaddem, A. Sayedeand A. Tadjer, J. Supercond. Novel Magn. 31, 2157 (2018).
- [6] J. Hong and R. Q. Wu, J. Appl. Phys. 97, 063911(2005).
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Vienna University of Technology, Austria, 2010)
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, 864 (1964).
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)

Chapitre I :
Généralités sur les Semi-
Conducteurs Magnétiques
Dilués

Introduction

Les matériaux sont présentés dans de multiples domaines et prennent une place de plus en plus importante dans les systèmes que nous trouvons autour de nous ou que nous utilisons chaque jour. On différencie trois types de matériaux : les isolants, les conducteurs et les semi-conducteurs. Ces derniers sont intermédiaires entre les métaux et les isolants : à $T = 0\text{ K}$ un semi-conducteur se comporte comme un isolant. Néanmoins, il conduit l'électricité dès que la température augmente. La résistivité des semi-conducteurs varie entre $10^{-3}\ \Omega\text{cm}$ et $10^9\ \Omega\text{cm}$, Alors que celle des métaux est de l'ordre de $10^{-6}\ \Omega\text{cm}$ et celle des isolants peut atteindre $10^{22}\ \Omega\text{cm}$. [1].

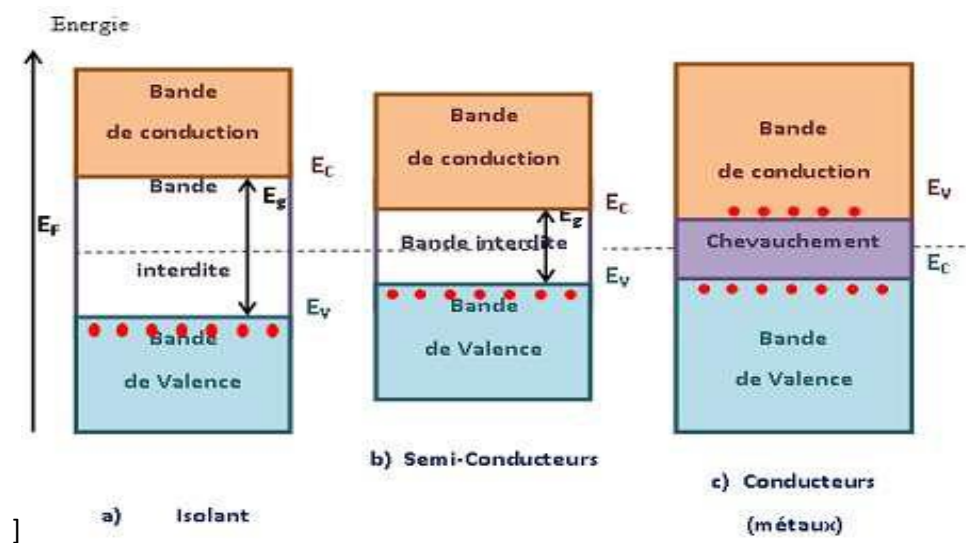


Figure I 1 : Représentation des bandes d'énergie pour les trois groupes de matériaux:

a) BV totalement saturée, BC totalement vide (ils sont caractérisés par $E_g \approx 9\text{eV}$, une conductivité: $\sigma < 10^{-6}\text{S/m}$ et une résistivité: $\rho > 10^{10}\ \Omega\text{m}$), b) BV totalement saturée, BC totalement vide à 0°K : Le SC se comporte comme un isolant, lorsque la température augmente le SC se comporte peu à peu comme un conducteur (leurs conductivité: $10^{-6}\text{S/m} < \sigma < 10^5\text{S/m}$ et leurs résistivité: $10^{-6}\ \Omega\text{m} < \rho < 10^{10}\ \Omega\text{m}$), c) BV et BC se chevauchent (leurs conductivité: $\sigma > 10^{-5}\text{S/m}$ et leurs résistivité: $\rho < 10^{-6}\ \Omega\text{m}$) [2].

I- Les semi-conducteurs

La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a commencé au début du 19^{ème} siècle. Au fil des années de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés. Dans un semi-conducteur il existe deux types de conceptions : la conduction par électrons et la conduction par trou (Figure I.1). [1].

I-1- Différents types de Semi-conducteurs

I-1-1- Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur est dit intrinsèque si le nombre d'électrons est égal au nombre de trous. Le taux d'impuretés y est très faible (moins d'un atome pour 10^{13} atomes de l'élément semi-conducteur) [3].

I-1-2- Semi-conducteur extrinsèque

Un semi-conducteur est dit extrinsèque s'il comporte un taux d'impuretés très grand par rapport à celui du semi-conducteur intrinsèque (un atome pour 10^5 atomes de l'élément semi-conducteur). Selon la nature des impuretés il existe deux types des semi-conducteurs : type n et type p [4].

- ❖ **Type n** : Un semi-conducteur est de type n lorsque la concentration en électrons est Supérieure à celle des trous [6.5]
- ❖ **Type p** : Lorsque le nombre de trous est excédentaire à celui des électrons libres dans un Semi-conducteur, ce dernier est dit de type p. [6]

I-2-Gap direct et indirect

Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est -à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence [7]

I-2-1- Gap direct

Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde k .

I-2-2-Gap indirect

Un semi-conducteur est à gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde k . La distinction entre les semi-conducteurs à gap direct et indirect est très importante notamment dans les processus radiatifs. Les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi-conducteurs à gap direct que dans les semi-conducteurs à gap indirect [5].

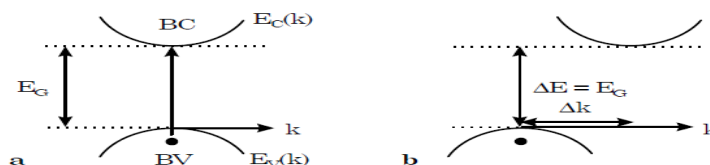
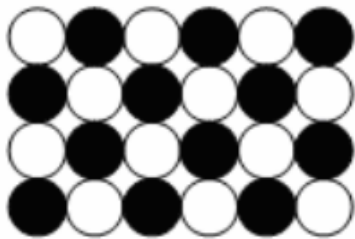


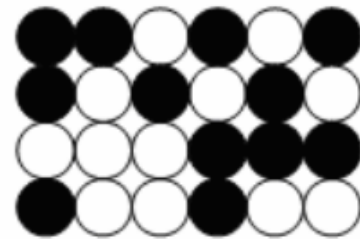
Figure I. 2 : Schéma représentant le gap direct (a) et le gap indirect (b) [8].

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 dite 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.3).



Solution parfaitement ordonnées



Solution désordonné

Figure I. 3 Type de solutions solides de substitution [9].

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 [10].

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

Chapitre I : Généralités sur les Semi-Conducteurs Magnétiques Dilués

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 [11].

IV- Semi-conducteur magnétique dilué (DMS)

Un semi-conducteur magnétique dilué est un semi-conducteur dans lequel une fraction d'atomes du semi-conducteur hôte est substitué par des atomes portant un moment magnétique. La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques. C'est une des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin [12].

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 semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont repartis d'une manière aléatoire [12].

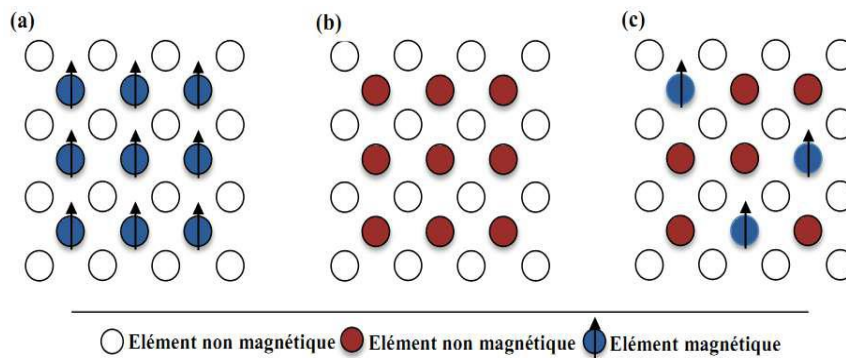


Figure I 4: Familles de semi-conducteurs magnétiques :

- (a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique.
- (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques
- (c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.

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.4.a*) et donc une phase parfaitement définie. Ces matériaux sont parfois appelés CMS (Concentrated Magnetic Semi-conducteurs). Les principaux représentants de cette famille sont des chalcogénures (CdCr_2Se_4 [13-14], FeCr_2S_4 [15], EuO [16]) 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) :

On peut classer les DMS en fonction de leurs matrices semi-conductrices hôtes en plusieurs types.

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

Depuis quelques années, plusieurs groupes ont reporté la présence de phases ferromagnétiques dans ces matériaux. On peut noter les résultats obtenus sur le Ge dope Mn [17] ou Cr [18], ou sur le SiC dope Fe, Ni ou Mn [19].

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

Ces matériaux ont une très grande densité de porteurs, suffisante pour que les interactions ferromagnétiques qu'ils véhiculent soient plus fortes que l'antiferromagnétisme. La possibilité de contrôler l'apparition d'une phase ferromagnétique par la densité de porteurs est connue dans $\text{Pb}_{1-x}\text{ySn}_x\text{MnyTe}$ depuis 1986 [20]. Toutefois ces matériaux ne sont pas compatibles avec ceux constituant l'électronique moderne, car leur structure cristallographique est trop différente.

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

Les DMS III-V (essentiellement dopés au manganèse) font aujourd'hui l'objet de nombreuses publications. Le premier composé étudié en couche mince fut l'arséniure d'indium dope au Mn. *Le groupe de H. Ohno* a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène dans le $\text{In}_{1-x}\text{MnxAs}$ ferromagnétique [21], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [22]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semi-conducteurs III-V dopés Mn et notamment le composé $\text{Ga}_{1-x}\text{MnxAs}$ qui est l'objet, depuis 1996 [23], de nombreuses publications expérimentales et théoriques. Dans les DMS III-V composés de manganèse, les ions magnétiques divalents Mn^{2+} sont accepteurs. Le couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs, domine. Le caractère magnétique et le dopage sont totalement liés, ce qui est un inconvénient de taille. Pour l'étude et la compréhension de ces systèmes.

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

Les DMS II-VI, essentiellement tellurure et séléniure, dopés au manganèse, au fer ou au cobalt ont été intensivement étudiés au cours des années 70-80. Les propriétés magnétiques de ces DMS II-VI sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Les progrès des techniques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semi-conducteurs ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants [24]. Actuellement les études se concentrent préférentiellement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétéro-structures (par exemple puits quantiques) et sur les semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$).

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 boîtes 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 Lande, 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 [12].

V- Généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur composé II-VI. Les largeurs de bande interdite de ces composés II-VI couvrent toute la gamme de largeur de bande interdite d' $E_g \approx 3,94$ eV de l'hexagonale ZnS jusqu'aux semi-métaux (à savoir, par exemple $E_g = 0$ eV) pour

la plupart des composés du mercure. Le ZnO est lui aussi un semi-conducteur de large bande interdite directe avec $E_g = 3,436$ eV à $T = 0^\circ\text{K}$ et $(3,37 \pm 0,01)$ eV à température ambiante. (Figure I.5). [25,26].

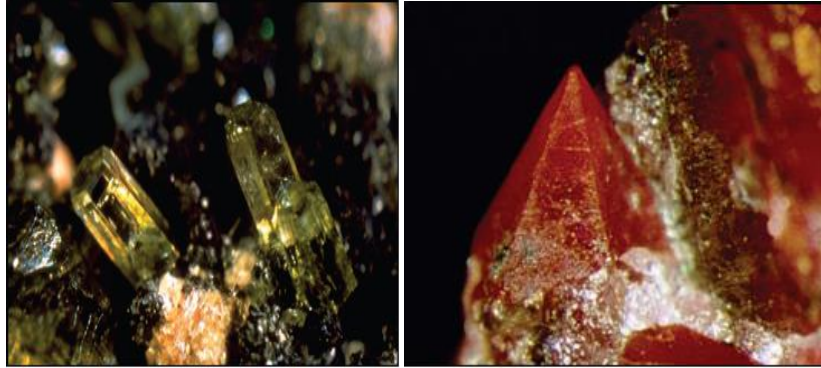


Figure I 5 : (a) et (b) Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle [25]

V-1- Propriétés structurales cristallines

L'oxyde de Zinc, connu sous le nom de Zincite à l'état naturel, existe sous trois formes cristallographiques : la forme cubique (Rocksalt), la forme blende et la forme hexagonale (Wurtzite). Dans les conditions standards, la structure hexagonale compacte de type Wurtzite (Figure I.6), est la plus stable thermodynamiquement. Tandis que la forme blende n'est obtenue que dans le cas de croissance sur substrats cubiques. La structure rocksalt, elle n'est obtenue que sous des pressions élevées ($p=10\text{Pa}$) présentation des trois structure .

Le ZnO appartient au groupe d'espace $P6_3mc$, les paramètres de maille a et c sont respectivement $0,325$ nm et $0,521$ nm. La structure de l'oxyde de Zinc peut être représentée par deux maille hexagonales compactes, l'une d'ions Zn^{2+} , l'autre d'ion O^{2-} , décalée l'une par rapport à l'autre suivant la détraction de l'axe c d'une distance $3/8c$ [2,11].

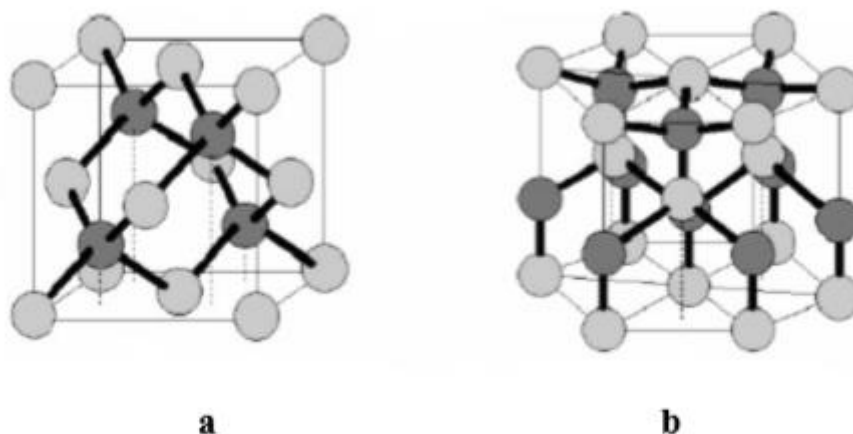


Figure I .6: Structures cristallographiques des semi-conducteurs II-VI (a) Zinc blende à gauche, (b) wurtzite [26]

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

$$\text{O}^{2-} : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2) \text{ et } \text{Zn}^{2+} : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8).$$

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène et vice versa.

Le (tableau I.1) illustre la différence entre les propriétés des structures de ZnO. Dans ce travail, nous nous structure métal stable

Tableau I. 1: Comparaison entre les propriétés des structures de ZnO [27]

	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

V-2-Structure électronique de bande :

On rappelle que les configurations électronique de l'oxygène et du zinc sont :

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

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

Chapitre I : Généralités sur les Semi-Conducteurs Magnétiques Dilués

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 ZnO. L'observation de la Figure.I.7 montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct [28], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3 eV à $T=300K^\circ$, 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.

D'autre part, le ZnO possède une bande excitonique très large (60meV) qui est la plus large dans la famille II-VI [29]. Ce qui nous permettons de remarquer l'effet excitonique même à la température ambiante.

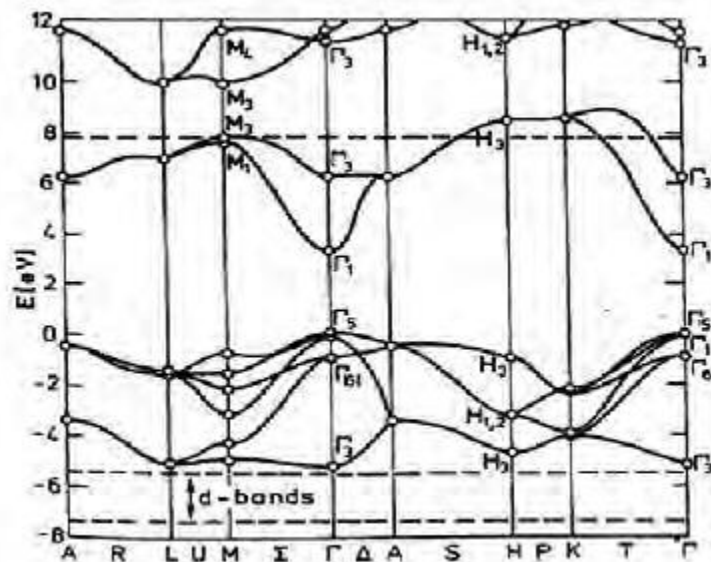


Figure I .7: Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [28,30].

Référence

- [1] A. Aouina, Mémoire de magister, « Rôle du rayonnement dans l'élaboration et l'étude de nano agrégats semi-conducteurs de ZnS », Université Constantine.
- [2] I. Chadli (2017), Synthèse et caractérisation des sels précurseurs Par la méthode sol-gel, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [3] **ABDELALI AOUINA** MEMOIRE « ROLE DU RAYONNEMENT DANS LE LABORATION ET L' ETUDE DE NANOAGREGATS SEMI CONDUCTEURS DE ZnS» Université MENTOURI
- [4] C. Kittel – Physique de l'état solide, Dunod Paris(1983).
- [5] **K. FATIMA**, «Étude des couches minces du trioxyde de bismuth Bi₂O₃ élaborées par la technique de pulvérisation chimique », thèse de magister, Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique d'Oran, (2011)
- [6] **S. BENAMRACHE**, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium», thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, (2012).
- [7] : Henry Mathieu Hervé Fanet «physique des semi-conducteurs et des composants Électroniques» livre 6^eédition cours et exercices corriger 13 • master • Ecoles D'ingénieurs du noud, paris, 2009
- [8] K.DJERIOUAT, Optimisation du rendement des cellules photovoltaïques à hétérojonctions GaInP/GaAs, Université Abou-Bakr Belkaïd-Tlemcen
- [9] N. Bouaouadja, Matériaux tome : 1, Matériaux métalliques. O.P.U, 89(1983)
- [10] cours ILfkaire Transformations de Phases 2.
- [11] cours B,halifa Propriétés magnétiques des solides 2019/2018
- [12] Soumia LARDJANE, «Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au cobalt»,Thèse de DOCTORAT, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen (
- [13] Y.D. Park, A.T. Hanbicki, J.E. Mattson, B.T. Jonker, "Epitaxial growth of an n-type Ferromagnetic semiconductor CdCr₂Se₄ on GaAs (001) and GaP (001)", *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002), 1471-1473.
- [14] R. Goswami, G. Kioseoglou, A.T. Hanbicki, B.T. Jonker, G. Spanos, "Interfacial phase formation during growth of ferromagnetic CdCr₂Se₄ on AlGaAs and ZnSe/AlGaAs", *Acta Materialia* **55** (2007), 4625-4634.
- [15] V. Zestrea, V.Y. Kodash, V. Felea, P. Petrenco, D.V. Quach, Joanna R. Groza ,Vladimir Tsurkan, "Structural and magnetic properties of FeCr₂S₄ spinel prepared by field-activated

sintering and conventional solid-state synthesis”, *J Mater Sci* **43** (2008), 660-664

[16] 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), 047201-047204.

[17] Y.-J. Zhao, T. Shishidou, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. Lett.*, 90, p. 047204, (2003).
"Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida-like Ferromagnetism in $Mnx Ge1-x$ ".

[18] G. Kioseoglou, A. Hanbicki, C. Li, S. Erwin, R. Goswami, and B. Jonker, condmat/0302231 (submitted to *Appl. Phys. Lett.*, (2003). *"Epitaxial Growth of the Diluted Magnetic Semiconductors $CryGe1-y$ and $CryMnxGe1-x-y$ "*.

[19] 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, p. 579, (2002). *"Magnetic and structural properties of Fe, Ni and Mn-implanted SiC"*.

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

[21] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, and L. Esaki, *Phys. Rev. Lett.*, 63, p. 1849, (1989). *"Diluted magnetic III-V semiconductors"*.

[22] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, and L. L. Chang, *Phys. Rev. Lett.*, 68, p. 2664, (1992). *"Magnetotransport Properties of p-type (In,Mn)As Diluted Magnetic III-V semiconductors"*.

[22] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.*, 69, p. 363, (1996). *"(Ga,Mn)As : "A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs"*

[24] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y. M. D’aubigne and S. Tatarenko, *Phys. Rev. Lett.*, 79, p. 511, (1997). *"Observation of ferromagnetic transition induced by two dimensionnal hole gas in modulation doped CdMnTe quantum wells"*

[25] S. Brochen, *Propriétés Electriques Du ZnO Monocristallin, Université De Grenoble: HAL, 2012.*

[26] K.S. Ramaiah, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson and A.K. Bhatnagar, *Mat. Chem And Phys.* 68 : 22 (2001).

[27] : NGO VAN GIANG, « Nanoparticules Hybrides Oxydes Métalliques /Polymères : Synthèse et Caractérisation », thèse de doctorat, Université du Sud Toulon-Var, (2011).

Chapitre I : Généralités sur les Semi-Conducteurs Magnétiques Dilués

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

[29] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwal. Solar Energy Materials & solar cell.

[30] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, Materials Letters 57 (2002)

Chapitre II :
Approche ab-initio

I-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:

II. Equation de Schrödinger

La connaissance de l'ensemble de caractéristiques d'un système atomique, moléculaire ou cristallin peut être obtenue à partir d'une fonction d'onde déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger. Cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps en fortes interactions, ce qui fait la résolution directe de l'équation de Schrödinger est presque irréalisable dans la majorité des cas.

Dirac a énoncé en 1929 ; « tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation les plus précises possible » [2]. Le premier postulat de la mécanique quantique stipule que l'état et toutes les propriétés observables d'un système quantique sont en principe déterminés par sa fonction d'onde Ψ qui peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger généralisée [3]:

$$H\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \quad (\text{II.1})$$

Dans laquelle H représente l'opérateur Hamiltonien total du système à plusieurs corps, Ψ représente la fonction d'onde de toutes les coordonnées et E est la valeur numérique de l'énergie totale du système. Pour un système isolé à n électrons et N noyaux l'opérateur Hamiltonien non relativiste total, peut s'exprimer plus précisément selon l'expression suivant :

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

Les termes apparaissant dans l'Hamiltonien prennent la forme explicite suivante :

- * T_e ;est l'énergie cinétique des électrons.
- * T_n ;est l'énergie cinétique des noyaux.
- * V_{n-n} ; est interaction répulsive noyaux- noyaux.

* V_{n-e} ;est, interaction attractive noyaux-électrons.

* V_{e-e} : est interaction répulsive électrons - électrons.

Alors :

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \sum_{I=1}^N \frac{-\hbar^2 \nabla_I^2}{2M_I} - \sum_{i=1}^n \times \sum_{I=1}^N \frac{Z_I k e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{k e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J k e^2}{|R_I - R_J|} \quad \text{II-(3)}$$

Sous cette forme l'équation de Schrödinger est trop complexe et impossible à résoudre, car la mécanique quantique ne dispose d'aucune méthode pour la résolution des problèmes à un grand nombre de particules. On cherche à résoudre cette équation indépendante du temps pour les énergies les plus basses, c'est à dire le fondamental. Résoudre ce problème aux valeurs propres est donc complètement équivalent à minimiser une fonctionnelle d'énergie sur un espace fonctionnelle approprié. On voit bien que les seules différences formelles notables entre un solide et une molécule sont d'une part l'arrangement spatial des noyaux, et d'autre part les conditions aux limites. Il faut noter que la résolution de cette équation est particulièrement ardue voire impossible due au nombre de corps qui est supérieur ou égal à deux d'où la nécessité de chercher des approximations supplémentaires.

III .Approximations de base :

III.1 Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer (1927)

Les noyaux sont très lourds comparés aux électrons, par conséquent, leur vitesse est plus faible. Born et Oppenheimer [4] ont proposé un schéma qui permet de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. En effet, lorsque le noyau se meut, les électrons vont répondre instantanément à ce mouvement en occupant toujours les états de cœur de leurs configurations nucléaires. Les positions des noyaux peuvent donc être considérées comme « figées » et deviennent invariables. Dans ce contexte, leur énergie cinétique \widehat{T}_n peut être négligée dans un premier temps et leur énergie potentielle répulsive \widehat{V}_{n-n} devient une constante.

On peut alors écrire l'Hamiltonien électronique selon l'équation suivante :

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

Grâce à cette approximation qui permet de séparer le mouvement des électrons à ceux des noyaux, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause des interactions

électrons-électrons. Ces simplifications ne suffisent pas pour résoudre le problème, donc on a recouru à d'autres approximations complémentaires.

III.2 Approximation de Hartree (1928)

L'approximation introduite par Hartree [5] en 1928, consiste à substituer le système à Ne électrons en interaction par un système à Ne électrons indépendants. En tenant compte de cette approximation, chaque électron se déplaçant dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. De ce fait, la fonction d'onde à Ne électrons se ramène à un produit de n fonctions d'ondes Ψ_i à un seul électron:

$$\Psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II.5})$$

L'Hamiltonien électronique donné par l'équation (II.2), s'écrit comme la somme des Hamiltoniens à un électron :

$$H_H = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{ke^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^n \times \sum_{l=1}^N \frac{Z_l ke^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|} \quad (\text{II.6})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à dire que le mouvement des électrons est supposé non corrélé. Hartree a introduit ce qu'il avait appelé méthode du champ auto-consistant (Self-Consistent Field méthode, SCF) comme un moyen qualitatif pour résoudre l'équation de Schrödinger (l'équation I.1), mais malgré tout sa cette approximation souffre cependant de différents problèmes: l'hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions. La difficulté à décrire les électrons en interaction, nous oblige à passer par d'autres approximations pour résoudre ce problème.

III.3. Approximation de Hartree-Fock (1930)

L'approximation de Hartree-Fock [6] est l'extension de l'approximation de Hartree, incluant la symétrie de permutation des fonctions d'ondes qui mène à l'interaction d'échange. L'échange est dû au principe d'exclusion de Pauli, qui découle du principe de Heisenberg, lequel stipule que toute fonction d'onde pour un système donné doit être antisymétrique vis à vis de l'échange de deux particules. Fock a donc proposé d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons, en utilisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ des électrons indépendants, sous la forme générale d'un déterminant de Slater:

$$\psi_e = \psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \psi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.7})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est le facteur de normalisation. (\mathbf{r}) Représente la fonction d'onde d'un système de n électrons dans la représentation spin orbite. Cette approximation conduit à des bons résultats, notamment en physique moléculaire, mais elle ne peut traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules [7]. Elle ne tient pas compte aussi des effets de corrélations électroniques. C'est plus facile de comprendre la méthode de Hartree-Fock étant donné qu'elle est considérée comme la première étape dans l'évolution théorique de la DFT.

IV.4 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT est la théorie qui a permis le développement considérable que l'on connaît du calcul *ab-initio*. Le principe fondamental de cette théorie réside dans le fait que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$. L'idée originale de la DFT a vu le jour dans les travaux de Thomas [8] et Fermi [9] en 1927. Bien que leurs approximations ne soient pas suffisamment appropriées pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière de fonctionnement de la DFT. Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [10] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale. Les théorèmes constituant la théorie de base de la fonctionnelle de la densité ont été formulés par Hohenberg, Kohn et Sham. Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique

IV.4.1 Densité Electronique

Lors de ce chapitre, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle [11], 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 les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x,y,z)

de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N - nombre total d'électrons - lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

IV.4.2 Théorèmes et équations de Hohenberg et Kohn

L'approche de Hohenberg et Kohn [12] vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps, nous présentons leurs énoncés et nous les expliquerons brièvement dans ce qui suit.

Théorème 1 : « L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\mathbf{r})$ pour un potentiel externe $v_{ext}(\mathbf{r})$ donné ».

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme il suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.8})$$

Afin de calculer l'énergie d'état fondamental pour un potentiel externe donné, on doit utiliser le principe variationnel sur lequel se base le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème 2 : Le second théorème de Hohenberg-Kohn stipule que l'énergie apparait comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental et il s'énonce de la manière suivante:

« On peut définir une fonctionnelle universelle de l'énergie $F[\rho]$ en terme de la densité $\rho(\mathbf{r})$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$. Pour chaque $V_{ext}(\mathbf{r})$ particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental ».

La valeur minimale de l'énergie est normalisée par :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.9})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale E (écrite en termes de potentiel externe) qui résulte en tenant compte de ce deuxième théorème, est :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int (\mathbf{r}) U_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.10})$$

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = E_{cin}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.11})$$

$F_{HK} [\rho]$ est la fonctionnelle de la densité pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Elle peut être décomposée en deux termes, l'un purement cinétique, $T [\rho(r)]$, et l'autre comprenant l'interaction électron-électron, $V_{ee} [\rho(r)]$:

$$F [\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{II.12})$$

Sous cette forme, l'application et l'utilité de la DFT dépend de la forme de la fonctionnelle de densité $F[\rho]$, dont les deux théorèmes précédents ne donnent aucune indication. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment « exactes » permettant de traiter $F[\rho]$.

Remarque : Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ont été énoncés pour des systèmes non polarisés en spin, mais leur extension à des systèmes polarisés en spin est immédiate : E et les propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin down et spin up :

$$E \equiv E[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \quad (\text{II. 13})$$

IV.4.3 Equations de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham [13] ont eu l'idée de représenter un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} par un système auxiliaire de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif V_{eff} . Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes, en pratique cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes. L'approche de Kohn et Sham remplace le système à particules interagissant entre elles par un système moins complexe facilement résolvable, cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes :

La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (\text{II.14})$$

Avec $V_H(r) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$: le potentiel de Hartree.

$V_{xc} [\rho(r)] = \frac{\partial E [\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$: le potentiel d'échange et corrélation

La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les (ϕ_i) :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{KS} \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.15})$$

Avec ϵ_i^{KS} et $\phi_i(\mathbf{r})$ sont les énergies propres et les fonctions d'ondes propres, respectivement.

* La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.16})$$

La méthode de Kohn et Sham donne des solutions exactes du problème à N électrons en interactions, si la fonctionnelle d'échange et de corrélation $V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est connue. Il est donc nécessaire de proposer une expression explicite pour la fonctionnelle d'échange et de corrélation.

IV.4.4 Résolution des équations de Kohn-Sham

Après la détermination du terme d'échange et de corrélation, il nous reste maintenant de résoudre l'équation de Kohn et Sham :

$$H_{KS}\psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (\text{II.17})$$

Tel que : $H_{KS} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int (\rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} + V_{ext} \right)$ est l'hamiltonien de Kohn et Sham pour une seule particule

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int (\rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} + V_{ext} \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.18})$$

Il existe diverses méthodes pour résoudre les équations de Kohn et Sham. On différencie ces méthodes selon : le potentiel d'interaction électron-noyau (v_{ext}), le potentiel d'échange corrélation et la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Dans cette thèse on a choisi un type de représentation, celui de (FP-LAPW) (Full potential –linearized augmented plane wave) qu'on va voir en détail dans la partie suivante.

Dans la méthode FP-LAPW, les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} C_{\alpha i} \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.19})$$

Où $\psi_{\alpha}(\mathbf{r})$ sont les fonctions de base et les $C_{\alpha i}$ sont les coefficients de l'expansion.

La solution de l'équation de Kohn et Sham est obtenue pour les coefficients $C_{\alpha i}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution de l'équation de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les

calculs. Donc la résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent, la procédure habituelle est décrite sur le schéma de la Fig. II.3. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_0 pour diagonaliser l'équation séculaire $(H - \epsilon_i S)$. Tel que H représente la matrice Hamiltonien et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.20})$$

Où l'indice i représente le nombre d'itération(i) et α le paramètre de mixage. la procédure des itérations est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

Nous résumons ce cycle par les étapes suivantes (voir la Figure. II.1)

- * Commencer par une densité d'essai pour la première itération
 - * Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point.
 - * Résoudre l'équation de Kohn-Sham.
 - * Calculer la nouvelle densité.
 - * Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
- Calculer les différents grandeurs physiques (Energie, forces, ...) ; Fin de calcul.

Nous avons maintenant une méthode pratique pour résoudre le problème électronique des états fondamentaux, si la densité électronique est donnée, toutes les propriétés d'un système peuvent être calculées via l'approche de Kohn-Sham. Ceci est devenu possible grâce au modèle des électrons indépendants. Cependant, la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation demeure inconnu et ne peut être exprimée d'une façon exacte.

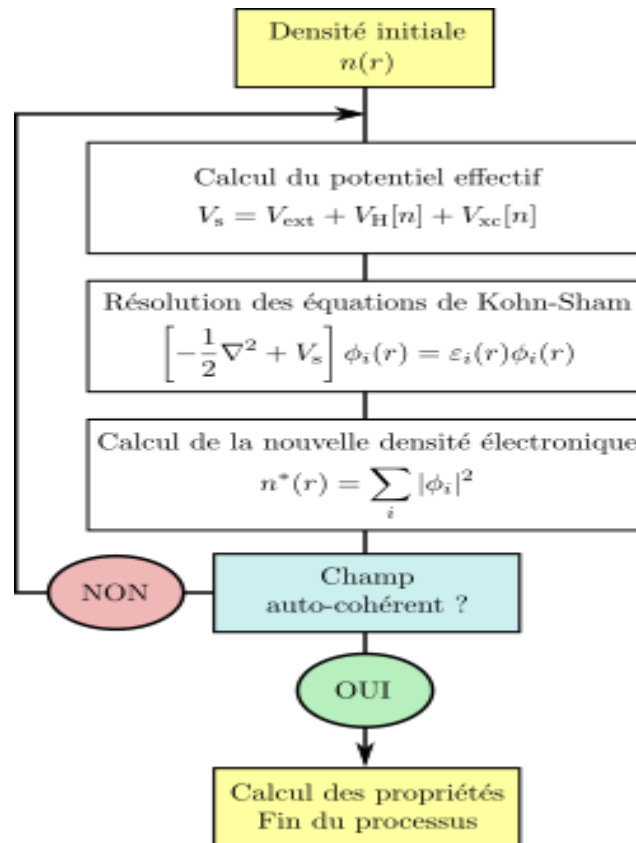


Figure II. 1: Le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

. VI. Approximations de l'échange-correlation dans la DFT

La théorie DFT est, au stade des équations de Kohn et Sham, une théorie parfaitement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système à N électrons en interaction. La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation EXC. Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Afin de permettre la résolution des équations de Kohn-Sham, trois classes de fonctionnelles sont disponibles. La première fonctionnelle propre DFT, proposée dans ce sens est l'approximation de la densité locale (LDA). Elle a été proposée dans le document original de Kohn-Sham en 1965, mais la philosophie était déjà présentée dans la théorie de Thomas-Fermi-Dirac [14]. D'autres approximations ont par la suite été proposées afin d'améliorer le traitement de l'échange-corrélation proposé au niveau de LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prises en compte de la non-homogénéité, comme dans les approximations du gradient généralisé (Gradient Generalized Approximation GGA), et la TB-mBJ.

VI.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation LDA [15] (en anglais Local Density Approximation) est l'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham. L'idée de la LDA est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r . L'approximation LDA consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.21})$$

Avec : $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(\mathbf{r})$ constante. La fonctionnelle $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation, telle que:

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_c^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.22})$$

Où: $\epsilon_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$:fonctionnelle d'échange et $\epsilon_c^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$:fonctionnelle de corrélation

La partie échange est calculée via la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [16] (symbolisée par S fait que cette expression fut reprise par Slater) :

$$\epsilon_e^S[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.23})$$

Pour la partie de corrélation, aucune expression analytique explicite de ce type n'est connue. Plusieurs paramétrisations différentes ont été proposées depuis le début des années 1970 ; Barth et Hedin (1972) [17], Vosko et al (1980) [18], et Perdew et Zunger (1981) [19]. Les résultats les plus précis sont basés sur les simulations de Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [20]. Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à fort effets de corrélations (bandes f ou d'étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques.

VI.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximations) [21-22] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité (\mathbf{r}) alors que dans l'approximation GGA,

le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(\mathbf{r})$ et de son gradient $\nabla(\mathbf{r})$. L'expression du terme échange-corrélation s'écrit dans sa forme générale :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int (\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})|\nabla\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.24})$$

Où : $\epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})|\nabla\rho(\mathbf{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction simultanée de densité inhomogène.

En particulier, il existe plusieurs versions de la GGA : WC (Wu-Cohen) [23] et EV (Engel Vosko)

[24], la plus utilisée actuellement en physique du solide est la fonctionnelle PBE de Perdew, Burke et Ernzerhof [25]. Ces méthodes non-empiriques sont simples et précises.

L'utilisation de la GGA permet en effet d'accroître la précision des calculs par rapport à la LDA et permet d'améliorer les paramètres de maille des cristaux et les énergies de cohésion. En revanche, en raison de son caractère local, l'amélioration n'est pas toujours systématique. La GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van der Waals, liées à des corrélations de longue portée.

VI.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

La fonctionnelle de Tran et Blaha [26] notée (MBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que LDA [15] et GGA [21,22]. Messieurs Tran et Blaha proposent dans leur article publié le 3 Juin 2009 dans *Physical Review Letters*, une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [27], qui a été implémentée dernièrement dans le code Wien2k. Tran et Blaha [28] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [27] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c'est-à-dire le potentiel effectif optimisé (PEO). Ils ont constatés que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées [29]. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [28] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnels hybrides [30,31] et la méthode GW [32-33]. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [28] a la forme suivante

:

$$V_{X,\sigma}^{TB-mBj}(\mathbf{r}) = cV_{X,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c-2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{6}}\sqrt{\frac{t_\sigma(\mathbf{r})}{\rho_\sigma(\mathbf{r})}} \quad (\text{II.25})$$

Où $\rho_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\phi_{i,\sigma}(\mathbf{r})|^2$ est la densité des électrons, $t_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \nabla \phi_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}) \nabla \phi(\mathbf{r})$ est la densité de l'énergie cinétique, et $V_{X,\sigma}^{BR}(\mathbf{r})$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [34] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien crée par le trou d'échange. Le terme x_σ dans l'équation (II.24) a été déterminé à partir de $\rho_\sigma(\mathbf{r})$, $\nabla \rho_\sigma(\mathbf{r})$, $\nabla^2 \rho_\sigma(\mathbf{r})$ et $t_\sigma(\mathbf{r})$

$$\text{Avec } V_{X,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b_\sigma(\mathbf{r})} \left(1 - e^{-x_\sigma(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} x_\sigma(\mathbf{r}) e^{-x_\sigma(\mathbf{r})} \right) \quad (\text{II.26})$$

Tandis que le terme $b_\sigma(\mathbf{r})$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(\mathbf{r}) = \left[\frac{x_\sigma^3(\mathbf{r}) e^{-x_\sigma(\mathbf{r})}}{8\pi \rho_\sigma(\mathbf{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.27})$$

L'indice σ est la notation de spin.

Dans l'équation (II.24), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla \rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}$ [28] :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{v_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} d^3 r' \right) \quad (\text{II.28})$$

Où : v_{cell} est le volume de la maille élémentaire, et α , β et sont deux paramètres indépendants dont les valeurs sont : $\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$. Ces deux paramètres sont obtenus selon un ajustement aux résultats expérimentaux.

VII. Principe de la méthode FP-LAPW :

La méthode Full Potentiel Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW), développée par l'équipe de Schwartz [35] 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.2)

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

- Région I: dans la sphère atomique MT, de rayon RMT , 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 $RM\tau KMT$ qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de Muffin-Tin (RMT) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes. De plus, cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste ($FP = Full Potential$) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes subtilisant des pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul.

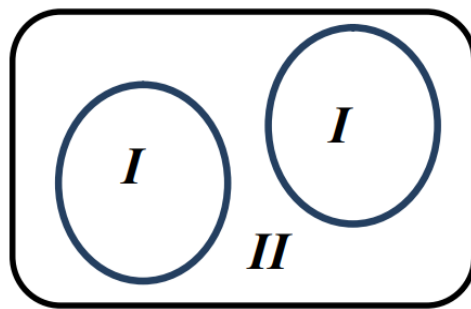


Figure II. 2: Partition de la maille unitaire en sphère atomique (I) et en région interstitielle (II) [36].

VIII. CODE WIEN2K

L'ensemble des calculs présentés dans ce travail ont été réalisés en utilisant le code de modélisation numérique appelé WIEN2K, développé à l'origine en 1990 par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [37]. Il s'agit d'un code de calcul *ab initio* et il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques. Ce code a permis de traiter avec succès des systèmes supraconducteurs à haute température [38], des minéraux [39], des surfaces des métaux de transition [40] ou encore des oxydes ferro et non magnétiques [41,42].

Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code Wien original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, Wien93, Wien95 et Wien97). Nous avons utilisé la version Wien2k (année 2014) qui a subi une amélioration notable. Le package Wien2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas, qui est la version d'UNIX disponible sur les Ordinateurs personnels PC à microprocesseurs Intel). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*). Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, la structure de

ce code est constituée de plusieurs sous-programmes indépendants, liés par un script de type C-Shell permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents (Figure II.3)

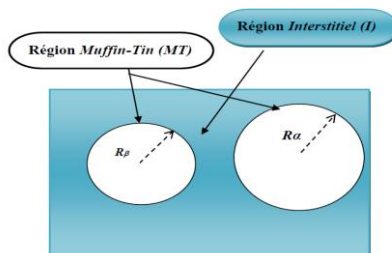


Figure II. 3: Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques

Sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β respectivement.

Avant de commencer chaque calcul, certains fichiers d'entrée doivent être créés. Parmi eux, le "case.struct" est le fichier d'entrée maître qui contient tous les détails de la structure tels que les paramètres de maille, les positions des atomes à l'intérieur de la cellule, le type de réseau, le nombre atomique de chacun des atomes et le groupe d'espace, cette étape est nommée par l'initialisation.

VIII.1 L'initialisation :

Après avoir généré le fichier "case.struct", plusieurs commandes doivent être appelées pour générer d'autres fichiers d'entrée nécessaires à l'exécution d'un calcul auto-cohérent (SCF) (self-consistent filed). Et une initialisation doit être effectuée pour exécuter certains programmes auxiliaires qui génèrent :

- * **NN** : c'est un programme qui calcule les distances entre les plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée et qui aide à déterminer le rayon atomique, et vérifie le chevauchement des sphères muffin tin.

- * **SGROUP** : ce programme nous aide à déterminer le groupe d'espace ainsi que tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents et produit un nouveau fichier structural «*case.struct-s group*» avec le type de réseau approprié.

- * **SYMMETRY** : Ce programme génère les opérations de symétrie du groupe d'espace et les écrits dans le fichier «*case.struct_st*». En outre, il détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques sphériques en fichier «*case.in2_st*».

- * **LSTART** : est un programme qui génère les densités atomiques qui seront utilisées par «*d start*» et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de

structure de bande (c'est-à-dire on choisit le potentiel d'échange-corrélation, par exemple, LSDA, GGA). De plus ce programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence.

* **KGEM** : il génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). Ce nombre de points K est écrit dans le fichier « case.klist »

* **DSTART** : ce programme il produit la densité électronique de départ par superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

VIII.2 Calcul auto-cohérent:

Dans un second temps, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées au cours d'un cycle auto cohérent (ou self-consistent, noté SCF). Ce cycle est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence (sur l'énergie, la densité de charge, les forces, etc...) soit atteint. Un second ensemble de sous programmes est alors utilisé :

LAPW0 : calculer le potentiel comme étant la somme du potentiel de Coulomb V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_{xc} à partir de la densité.

***LAPW1** : trouver les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.

* **LAPW2** : calcule les densités de valence pour les vecteurs propres ainsi que l'énergie de Fermi.

* **LCORE** : calcule les états et les densités de coeur.

* **MIXER** : Effectue le mélange les densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur et des états de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Par conséquent, la densité d'entrée et de sortie seront mélangées et le critère de convergence sera vérifié.

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Sa mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul WIEN2K. Comme nous l'avons vu dans l'exposé de ce chapitre, cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations. Certaines de ces approximations sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'onde.

Références

- [1] L. De Broglie, Ann, Phys. 3, 22 (1925)
- [2] David J. Singh and Lars Nordstrom 'Plane-Waves, Pseudo potentials and the LAPW Method (Springer Science, New York, USA 2006).
- [3] E. Schrödinger, Ann. Physik 79, 361 (1926).
- [4] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [5] D. R. Hartree. Proc. Cambridge Phil. Soc. Math. Phys. Sci., 24 : 89 426,(1928).
- [6] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [7] N.Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France (2002).
- [8] L. H. Thomas. Proc.Cambridge Phil. Roy. Soc. 23, 542 (1927).
- [9] E. Fermi. Rend.Accad.Naz.Lincei. 6, 602 (1927).
- [10] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26:376-385, (1930).
- [11] W. Heisenberg, Z. Physik **43**, 172 (1927)
- [12] Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. B, 136 :864-870, (1994)..
- [13] L. J. Sham and W. Kohn. Phys. Rev. 145, 561 (1965).
- [14] J. Kohanoff, Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules- Theory and Computational Methods (Cambridge University Press UK, 2006
- [15] R.M. Ceperly and B.J.Provincia, Plenum, New York (1985).
- [16] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [17] U. Van Barth and L. Hedin, J. Phys. C 5, 1629 (1972).
- [18] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200.
- [19] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [20] D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [21] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 55, 1665 (1985).
- [22] Rémi Arras,Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces Fe₃O₄/MgO(001), thèse doctorat, université de Toulouse(2010)
- [23] W. Zhigang and R. E. Cohen. Phys. Rev. B 73, 235116 (2006).
- [24] Y. Wang and J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 45, p 13298 (1992).
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhoft, Phys. Rev. Lett. 77, p 3865 (1996).
- [26] F. Tran, P. Blaha and K. Schwars, J. Phy. Condens. Matter 19, 196208 (2007).
- [27] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [28] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006)..

- [29] S. Mamoun. “Étude Ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO₃) stoechiométrique“. Thèse Doctorat, Université de Lorraine – Energie Mécanique et Matériaux (EMMA), Metz-France. (2013).
- [30] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria and R. L. Martin, J. Chem. Phys. 123, 174101 (2005).
- [31] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber and J. G. Ángyan, J. Chem. Phys. 124, 154709 (2006).
- [32] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, Phys. Rev. Lett. Vol. 99, 246403, (2007).
- [33] W. C. Aulbur, M. Städele and A. Görling, Phys. Rev. B 62, 7121 (2000). [48] S. V. Faleev, M. V. Schilfgaarde and T. Kotani, phys. Rev. Lett. 93, 126406 (2004).
- [34] A. D. Becke and M. R. Rouseel, Phys. Rev. A39, 3761 (1989).
- [35] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2K, An augmented plane wave local orbitals program for calculating crystal properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität, Wien Austria, (2001).
- [36] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwartz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B Cond. Matter Phys. 64, 19, 1951341-1951349 (2001).
- [37] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, “An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties”, (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität at Wien, Austria). ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [38] Schwarz, K., C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Charge distribution and electric-field gradients in YBa₂Cu₃O_{7-x}*. Physical Review B, 1990. **42**(4): p. 2051-2061.
- [39] Winkler, B., P. Blaha, and K. Schwarz, *Ab-initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite*. American Mineralogist, 1996. **81**: p. 545-549.
- [40] Kohler, B., et al., *Frustrated H-Induced Instability of Mo(110)*. Physical Review Letters, 1995. **74**(8): p. 1387-1390.
- [41] Wang, X.G., et al., *The Hematite (Fe₂O₃) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry*. Physical Review Letters, 1998. **81**(5): p. 1038-1041.
- [42] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist **81**, 545 (1996).

Chapitre III :
Résultats et Discussions

Introduction

L'oxyde de zinc ZnO existe sous différentes formes cristallographiques. Nous nous sommes intéressés à la phase zincblend. Comme le dopage du semi-conducteur, ZnO avec des éléments magnétiques (métaux de transitions, terres rares) tel que le nickel permis 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.

Le nickel est l'un des dopants les plus appropriés pour ZnO en raison de son rayon atomique, de son état d'oxydation presque similaire à celui du Zn^{+2} [1], et sa nature ferromagnétique

Les différentes propriétés structurales, électroniques, magnétiques 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) [2]. L'énergie d'échange et de corrélation (U_{xc}) est évaluée dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA-WC) [3] cette approximation est jugée très efficace en particulier pour l'optimisation géométrique des structures cristallographiques et dans le calcul des propriétés structurales de nos matériaux tels que le paramètre de maille, module compressibilité et sa première dérivée.

Les propriétés électroniques, et en particulier les structures de bandes, sont calculées par l'utilisation de l'approximation ou le potentiel TB-mBJ (Becke-Johnson modifiée par Tran et Blaha) [4] qui s'est révélée très efficace pour décrire les propriétés électroniques des composés semi-conducteurs ou isolants.

I -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 172 qui

correspond à une grille de (7x7x7) pour les propriétés structurales, électroniques 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 [5]. Au cours des calculs, la concentration x de Ni est fixée par une substitution directe, une super cellule de ZnO de taille $1 \times 1 \times 1$ et huit formules par cellule étant considérées (Figure. III.1.) Pour chaque composition x, les atomes de Zn sont substitués par des atomes de Ni.

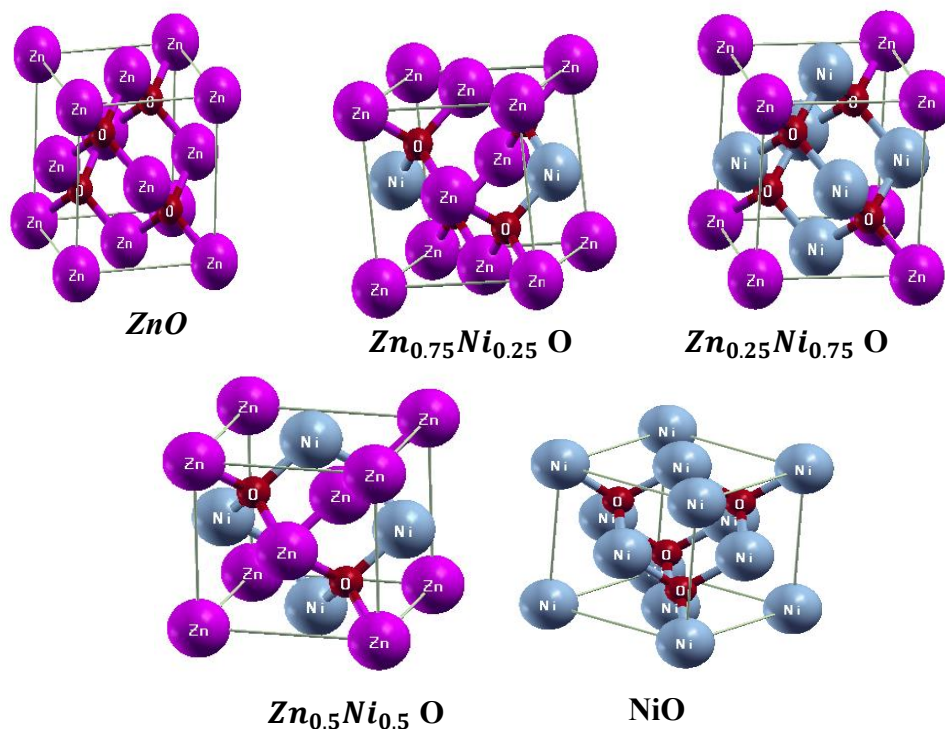


Figure. III. 1.: Pour chaque composition x, les atomes de Zn sont substitués par des atomes de Ni

II- Propriétés structurales

On va étudier le composé $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) dans la phase zinc Blend (B3) avec le groupe d'espace F4-3m (216). La première étape de notre travail, qui constitue l'étape fondamentale pour la suite des calculs, est l'optimisation structurale c'est-à-dire la détermination des paramètres d'équilibre des composés binaires et leurs alliages ternaires ; à

savoir le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité (B) et de sa dérivée (B'). Pour cela, nous avons effectué un calcul auto-cohérent (self consistent) de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental.

Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale

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 :

$$E(V)=E_0+\frac{B_0V}{B'_0}\left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0-1}+1\right]-\frac{B_0V_0}{B'_0-1} \quad (III.1)$$

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 $E(V)$. par la relation :

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

Il faut juste souligner qu'on a fait plusieurs cycles d'optimisation pour arriver aux paramètres optimaux présentés au tableau III .1.

Tableau III 1: Les paramètres de maille a et B_0 et B'_0 du $Zn_{1-x}Ni_xO$.

	ZnO	$Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$	$Zn_{0.5}Ni_{0.5}O$	$Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$	NiO
B_0 (GPa)	148,336	151,742	159,143	167,6117	168,203
B'_0	5,151	4,884	4,802	4,043	4,414
a(A°)	4,549	4,533	4,498	4,461	4,413
a(A°) exp	4. 58[5]	/	/	/	/

Il apparait 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 0.87% ce qui confirme la tendance générale de la GGA, pour le composé ZnO. Pour les autres concentrations, et au mieux de notre connaissance, il n'existe pas de travaux ou de données dans la littérature pour comparer nos résultats, et par conséquent, ils seront considérés comme étant prédictifs.

D'autre part. On a étudié variation de paramètre a en fer de la concentration pour $Zn_{1-x}Ni_xO$ en fonction la concentration de Ni qui sont représentées sur (Figure. III.2)

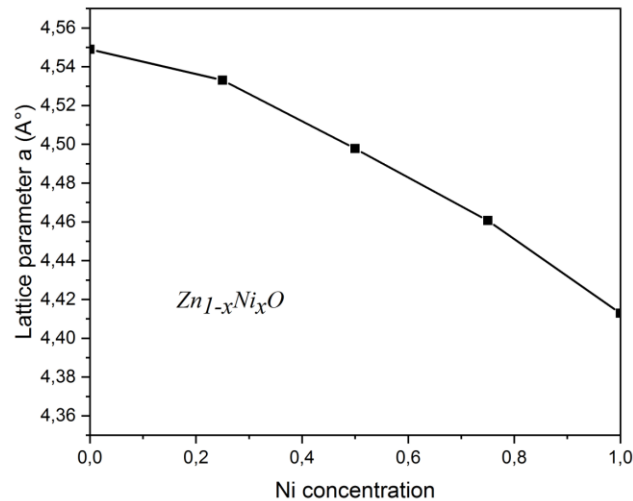


Figure. III. 2: Variation des paramètres de réseau a de $Zn_{1-x}Ni_xO$ en fonction de la concentration en Ni

On remarque que le paramètre du réseau d'équilibre diminue avec l'augmentation de la concentration du Ni. En effet, la dépendance du paramètre du réseau à la concentration s'explique par le fait que lorsque l'atome de Zn est substitué par l'atome de Ni, qui ont un rayon ionique inférieur à celui de Zn ($Zn=0,73\text{Å}$, $Ni=0,69\text{Å}$), la constante de réseau diminue. Par conséquent, le module de compressibilité augmente avec l'augmentation de la concentration du Ni pour le composé $Zn_{1-x}Ni_xO$ ce qui reflète l'augmentation de la dureté avec la teneur en atomes Ni.

III- 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 $Zn_{1-x}Ni_xO$.

	ZnO	$Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$	$Zn_{0.5}Ni_{0.5}O$	$Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$	NiO
Le moment magnétique totale μ (Bohr magnéton)	0,00	0,50	1,00	1,50	1,85

D'autre part. On a tracé le changement de moment magnétique de $Zn_{1-x}Ni_x$ en fonction la concentration de Ni qui est représentées sur (Figure III.3)

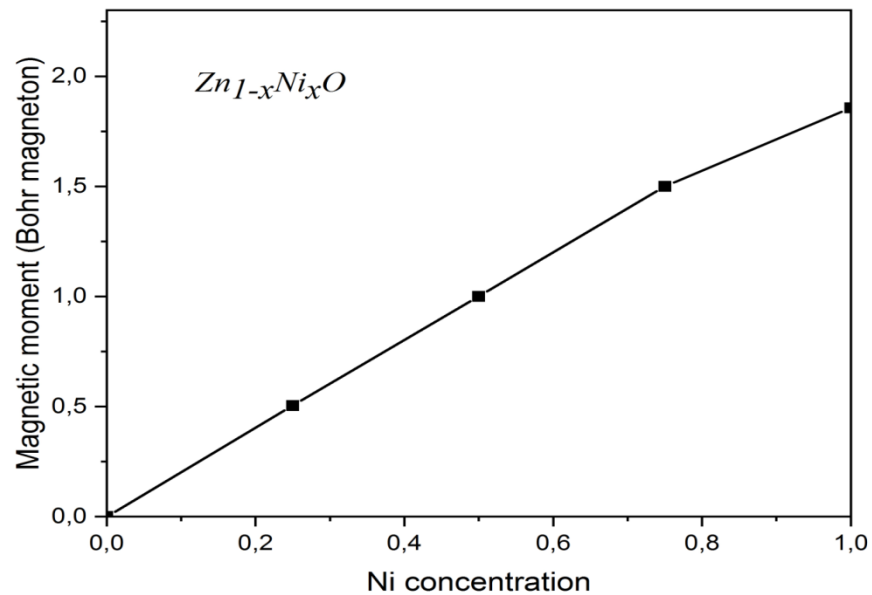


Figure. III. 3: Variation du moment magnétique de $Zn_{1-x}Ni_xO$ en fonction de la concentration

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.

De plus, on remarque que l'atome du métal de transition présente la principale contribution au moment magnétique total dans le DMS, tandis que les atomes Zn et le O, initialement non magnétiques, induisent une contribution mineure.

IV -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.

IV.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 zincblend avec les principaux points de haute symétrie.

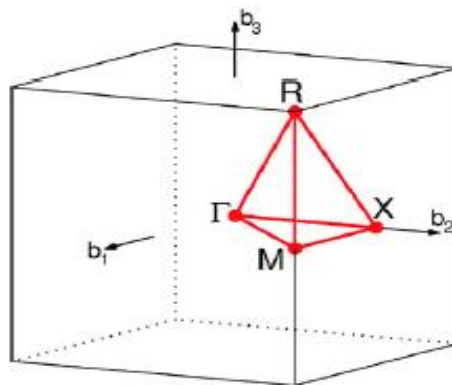


Figure. III. 4: Brillouin zone de CUB réseau.chemin: $\Gamma -X-M-\Gamma -R-XjM-R$. [6]

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'approximation TB-mBJ dans la phase ferromagnétique.

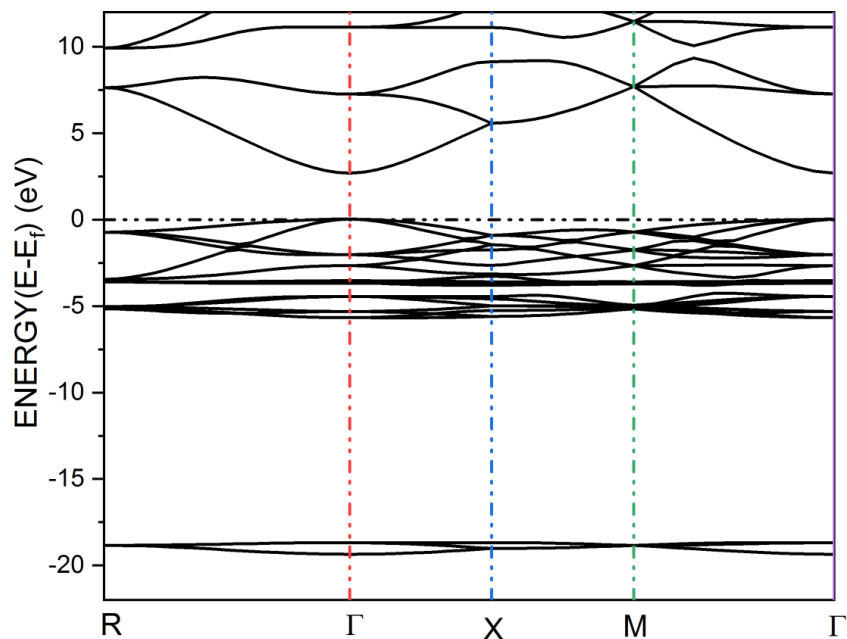


Figure. III. 5: .Structure des bandes électroniques des ZnO.

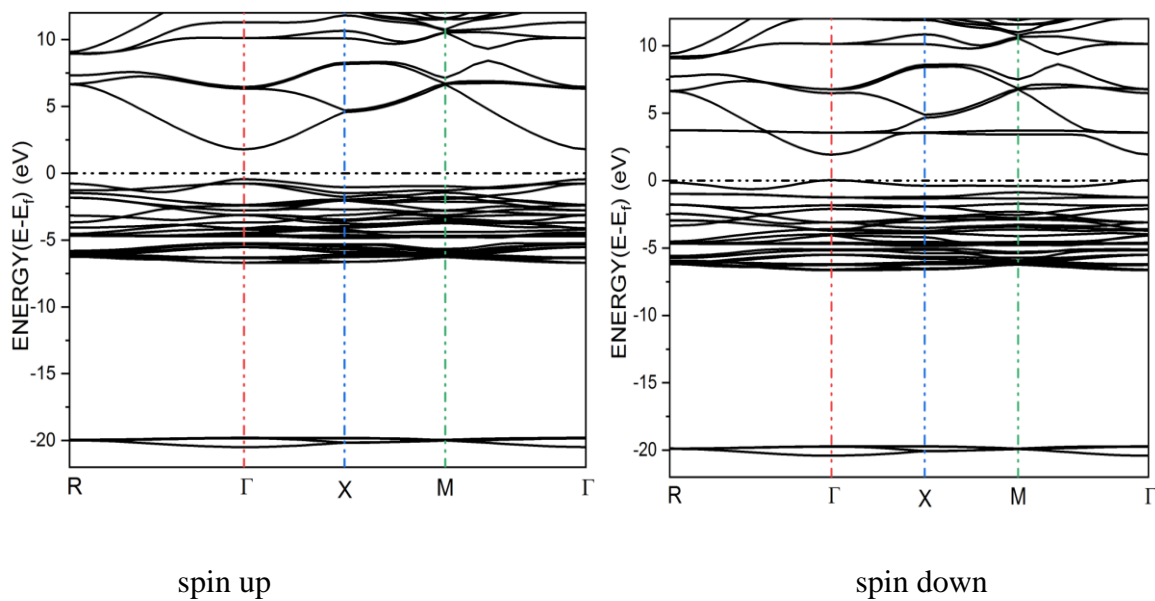


Figure. III. 6: . Structures des bandes électroniques pour spin up et spin down du $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$

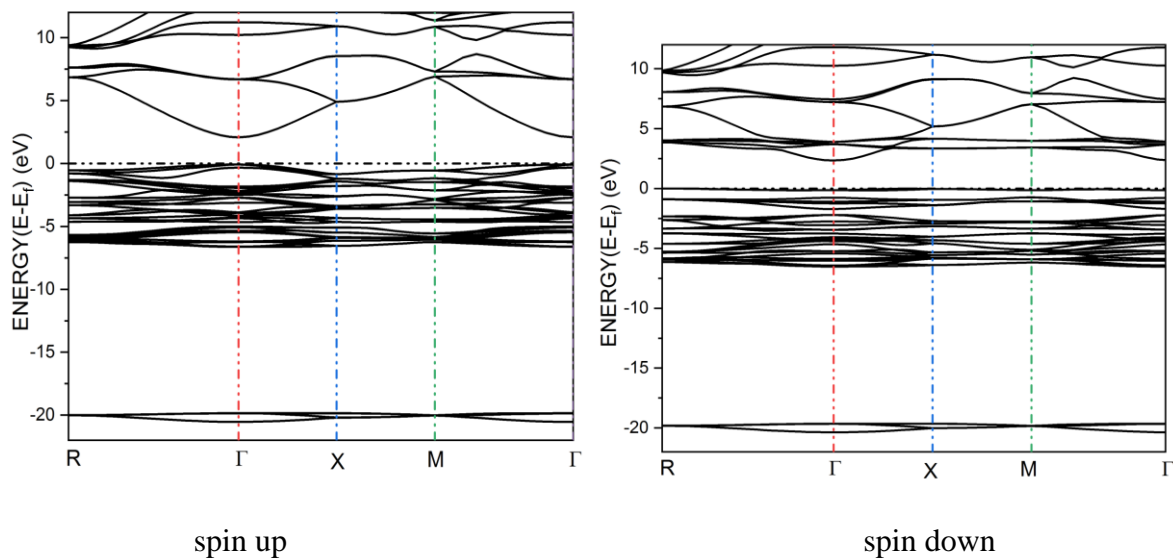


Figure. III. 7: Structures des bandes électroniques pour spin up et spin down du $Zn_{0.5}Ni_{0.5}O$

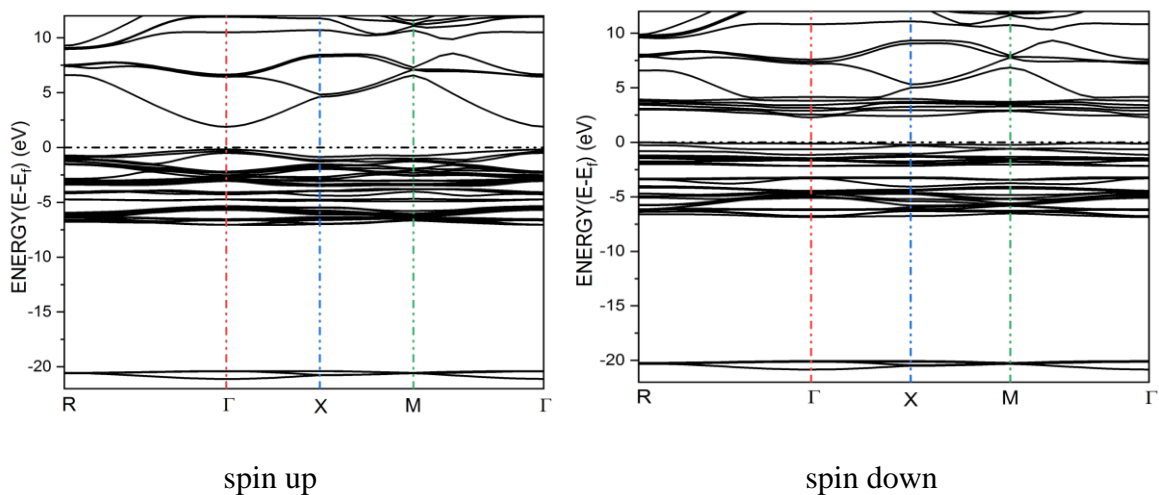


Figure. III. 8: Structures des bandes électroniques pour spin up et spin down du $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$

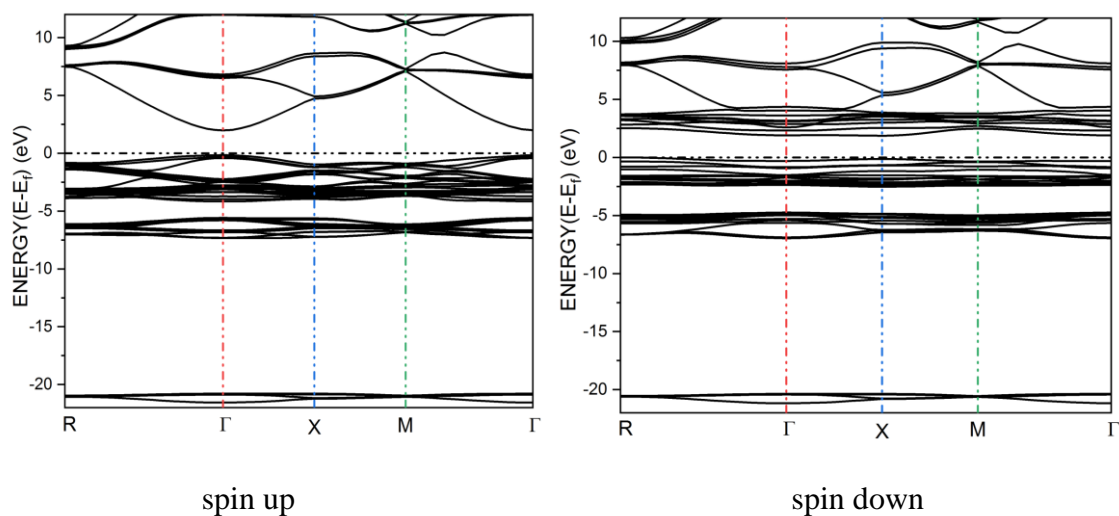


Figure. III. 9. Structures des bandes électroniques pour spin up et spin down du NiO.

D'après le *Figure III.5*, nous constatons que ZnO possède un caractère semi-conducteur par un gap énergétique égale 2,65 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 relativement sous-estimée par rapport à la valeur expérimental. Ce désaccord de la DFT concernant les semi-conducteurs et les isolants en matière de la sous-estimation du gap [7]

Notons que la sous-estimation des valeurs calculées par rapport à celles mesurées expérimentalement ne constitue pas une surprise partant du fait que la DFT est une théorie exacte de l'état fondamental et ne peut pas par conséquent, prévoir une grandeur telle que le gap qui fait intervenir des états excités connue dans la littérature et est connue sous le nom de problème du gap [7].

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 possède 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 $Zn_{1-x}Ni_xO$.

Composé	Nos calculs $E_g(eV)$	Exp $E_g(eV)$
ZnO	2.65	3.34[8]
Zn _{0.75} Ni _{0.25} O	1.88	
Zn _{0.5} Ni _{0.5} O	2.15	
Zn _{0.25} Ni _{0.75} O	2.06	
NiO	1.87	

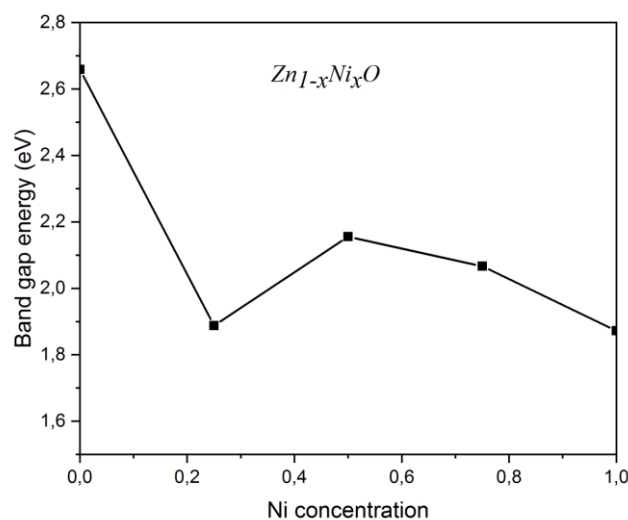


Figure. III. 10 : Variation de l'énergie du gap du Zn_{1-x}Ni_xO en fonction de la concentration en Ni

Les valeurs d' E_g relativement, élevée des composés indiquent la possibilité d'atteindre des température de curie élevées

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.

IV.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 Les résultats projetés entrent, $-12eV$ et $12eV$, Le niveau de Fermi E_F est pris comme référence des énergies.

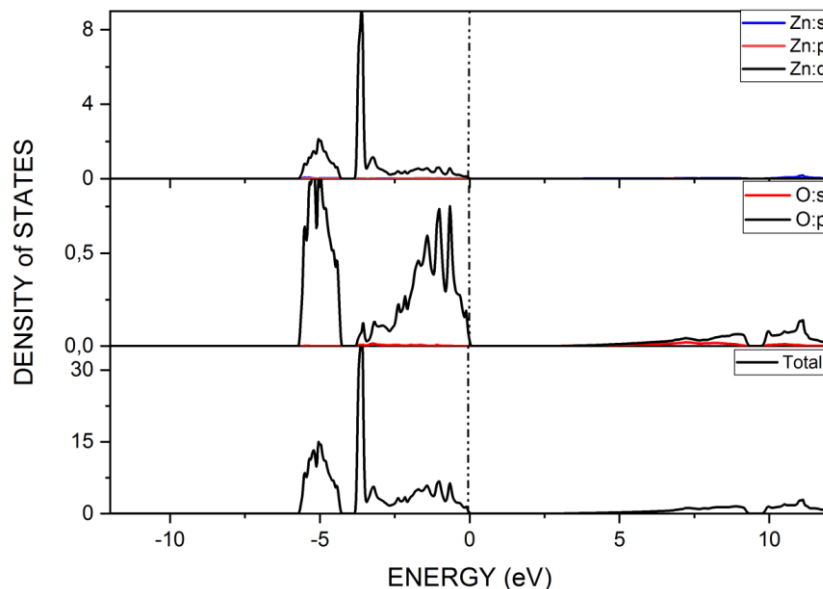


Figure. III. 11: Densité d'état total et partielle du ZnO

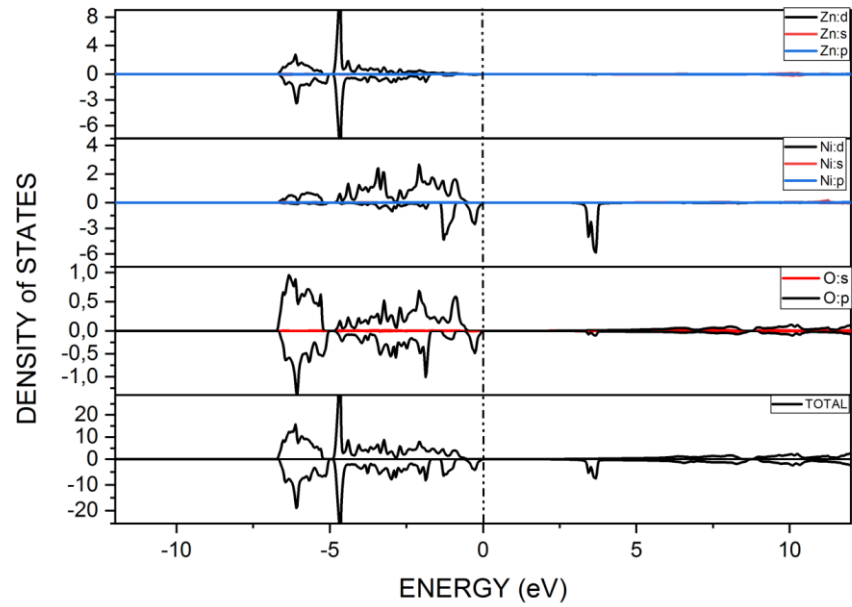


Figure. III. 12: Densité d'état total et partielle du $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$.

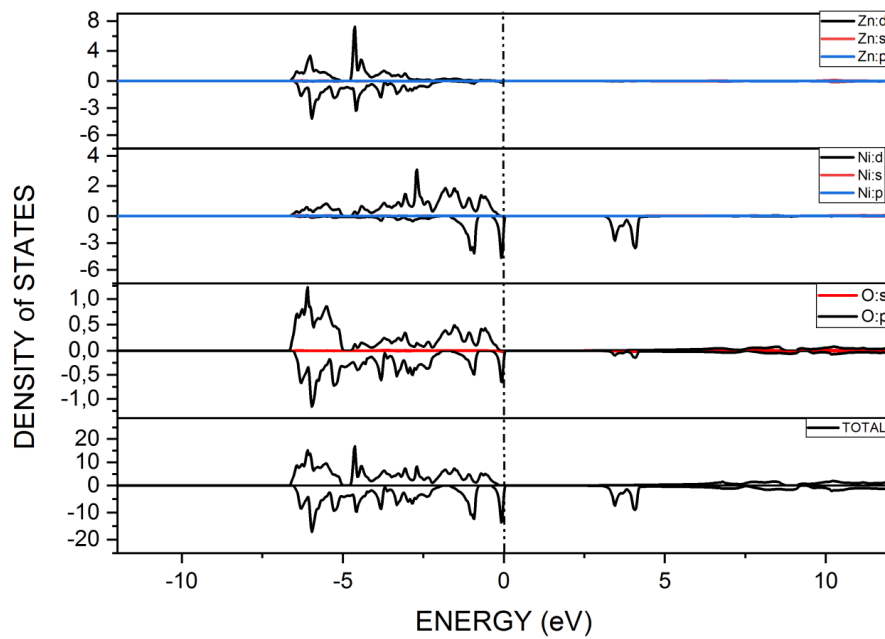


Figure. III. 13: Densité d'état total et partielle du $Zn_{0.5}Ni_{0.5}O$.

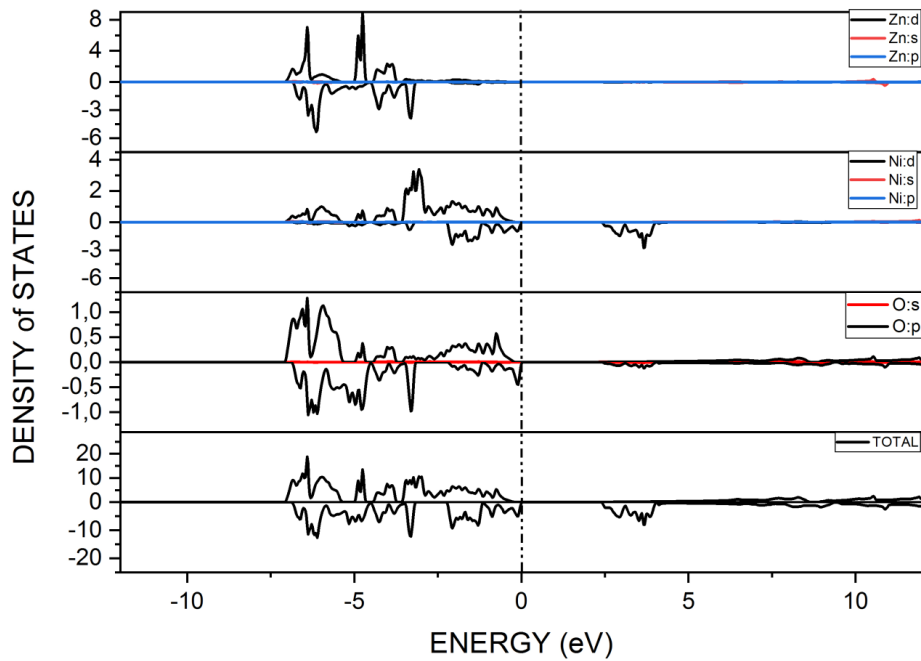


Figure. III. 14: Densité d'état total et partielle du $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$.

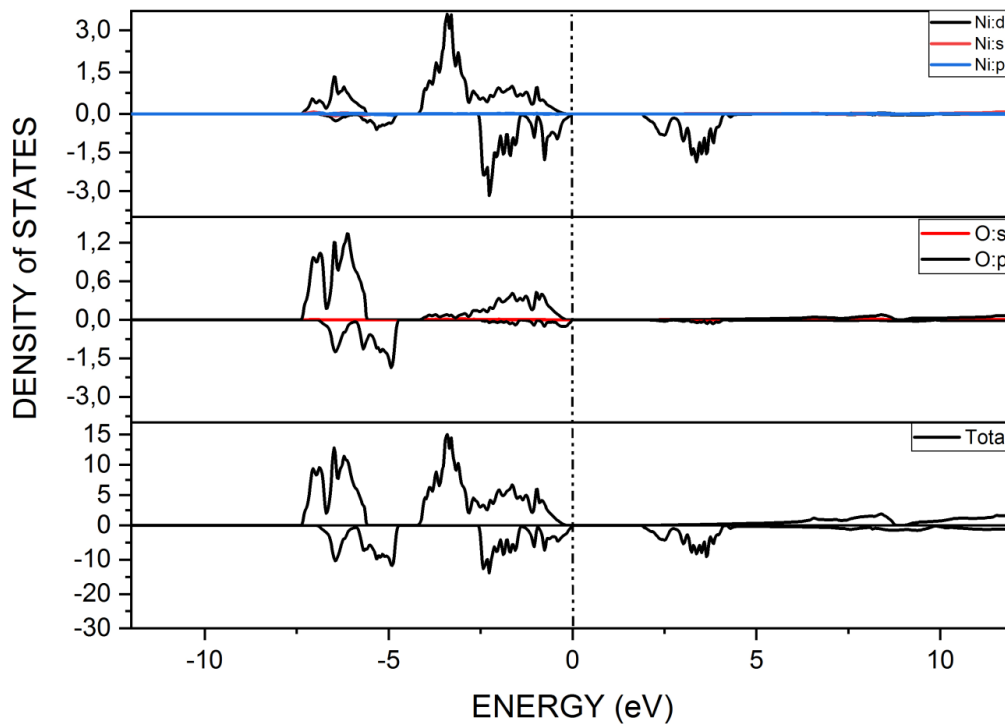


Figure. III. 15:: Densité d'état total et partielle du NiO

A partir les 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 l'état 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 forte interaction entre les atomes O et Ni. Tandis que près au niveau de fermies relève à l'hybridation entre l'état p de O et l'état d de Zn. La bande de conduction elle est dominée 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

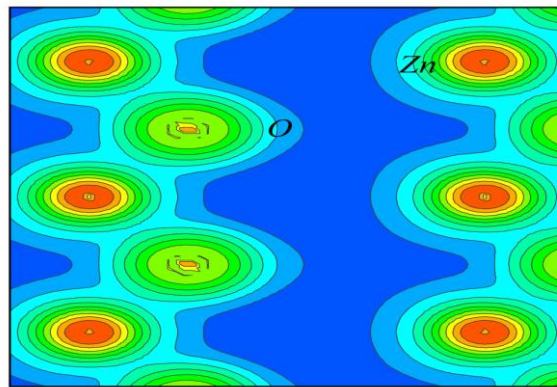
La bande de valence est occupé par l'état d de Ni et l'état p de O comme la même pour la bane de conduction.

IV.3 Densité de charge électronique :

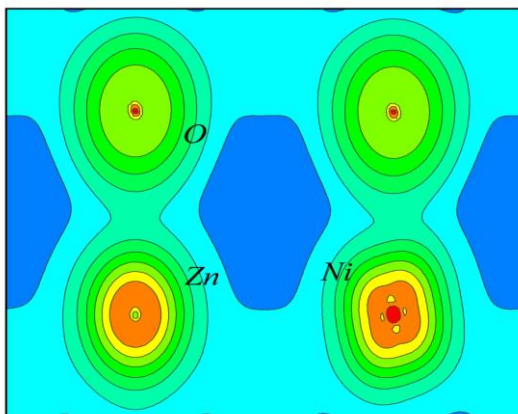
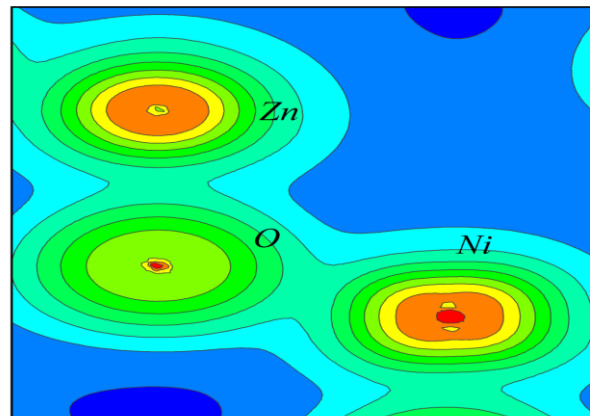
La densité de charge fournit les informations sur le transfert de charges et par conséquent sur la nature des liaisons par les contours de la densité de charge aident aussi à comprendre les caractéristiques de liaisons. Elle est présentée dans un plan contient par les trois atomes Zn, O et Ni.

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



ZnO

 $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$. $Zn_{0.5}Ni_{0.5}O$.

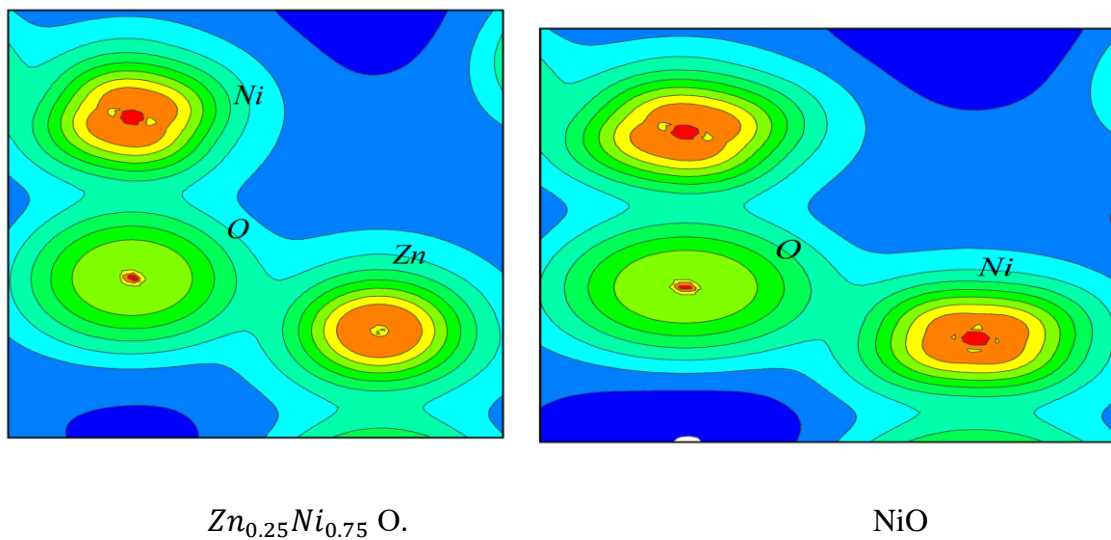


Figure. III. 16: Densité de charge électronique du $Zn_{1-x}Ni_xO$.

Références

- [1] B.U.Haq,R.Ahmed ;A .Afaq,A.Shaari,and M.Zarshenas ,structural and electronic properties of ni-doped ZnO in zinblende phase :A DFT investigations,in :international conference on Fundamental and Applied Sciences 2012(ICFAS2012),AIP Publishing,2012
- [2] 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.
- [3] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhaf, Generalized Gradient Approximation Made Simple, J. Physical Review 77 (1996) 3865–3868.
- [4] 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
- [5] S,MZhou,H,C,Gong;B,Zhang,Z,L,Du,X,T,gZhang and s,x,wu Nanotechnology 19 175303(2008),
- [6] Mechanical Engineering and Materials Science, Duke University, Durham, NC 27708, USA Dept. of Physics, Duke University, Durham, NC 27708, USA
- [7](W.Koch.MC.Holthausen,A chemists Guide to Density Functinal Theory,Wiley VCH,2000 Weinheim,Gemany).
- [8] Ashrafi AA,Ueta A,Kumano H,Suemune I,Role of ZnS buffer layers in growth of zinblend ZnO on GaAs Substrates by metalorganic molecular-beam epitaxy, J,Cryst, Growth,2000;221:435-439

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques $Zn_{1-x}Ni_xO$. ($0 \leq X \leq 1$) en utilisant une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves FP-LAPW) implémentée par le code Wien2k et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA). et TB-mBJ qui cristallise sous dans la phase zincblend (B3) avec le groupe d'espace F4-3m (216).

Tout d'abord nous avons étudié les propriétés structurales des composés ZnO non dopé et $Zn_{1-x}Ni_xO$ aux concentrations $x= 0.25, 0.5, 0.75$ et 1 que nous avons déterminé par le calcul de la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille. Les résultats obtenus pour les paramètres structuraux à l'équilibre tels que la constante du réseau. Les résultats obtenus pour ZnO sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles dans la littérature. Et les autres concentrations, nos résultats sont des prédictions qui peuvent servir de référence pour des études futures.

De plus, pour tous les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), le paramètre du réseau diminue avec l'augmentation de la concentration et cette variation est due à la taille ou au rayon ionique de l'atome du métal de transition considéré.

L'étude de la structure électronique à travers les structures de bandes et les densités d'états électroniques révèle que les composés $Zn_{1-x}Ni_xO$ à toutes les concentrations étudiées est de nature semi-conductrice. De plus, L'analyse de la structure électronique du ZnO confirme son caractère à gap direct, néanmoins sa valeur reste sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale. Ceci est expliqué par la déficience de la DFT qui exclue les états excités. En plus de la nature des liaisons dans l'alliage ternaire $Zn_{1-x}Ni_xO$ a été discutée et examinée en termes des densités de charge de valence.

Le moment magnétique total est devenu très important lors de l'augmentation de la concentrations x de Ni dans l'alliage ternaire $Zn_{1-x}Ni_xO$. Et la contribution la plus importante au moment magnétique total provient du dopant Ni.

En perspective, ce travail sera étendu à l'étude de l'effet du dopage de ZnO par d'autres métaux de transition avec d'autres concentrations et l'étude des propriétés optiques de l'alliage ternaire $Zn_{1-x}Ni_xO$.

ملخص

قمنا في هذا العمل، بدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية لأشباه النواقل المغناطيسية المخففة $Zn_{1-x}Ni_xO$ من أجل النسب $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ من الطور البنيوي (B3) zincblende، 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 (TB-mBJ) . Tran–Blaha . 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،

Résumé

Dans ce travail, les propriétés structurales, électroniques magnétiques de semi-conducteur magnétique dilué $Zn_{1-x}Ni_xO$ à $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1 dans la phase zincblende(B3), 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

Abstract

In this work, the structural, electronic, magnetic properties of diluted magnetic semiconductor $Zn_{1-x}Ni_xO$ at $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1 in zincblende(B3) 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